

République Algérienne Démocratique et Populaire
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



Département de Métallurgie

PROJET DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention de

Diplôme d'Ingénieur d'Etat en génie des matériaux

**Contribution à l'étude de la précipitation dans les
aciers inoxydables austénitiques**

Proposé et encadré par :

- Pr .M .CHITROUB.

Réalisé par :

- KHALFOUNE Ismail

Promotion juin 2014

ENP- 10 Avenue Hassen Badi – El Harrach, Alger

Remerciements

Tout d'abord je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience de mener à bien mon projet de fin d'études, ainsi que mes très chers parents pour toute l'aide et le soutien qu'ils m'ont offert tout au long de mes études.

Je tiens remercier mon encadreur Pr .M .CHITROUB pour la confiance qu'il m'a accordée, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et ses précieux conseils.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Dr .M .DIAMELLAH de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury.

Je tiens à remercier également Monsieur Dr. A. KASSER et Monsieur Pr .F . HELLAL pour avoir bien voulu accepter d'être membre du jury.

Je n'oublie pas de remercier les enseignants du département de Métallurgie à l'école nationale polytechnique pour m'avoir offert, ainsi qu'à tous mes camarades de la promotion.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé, de près ou de loin.

Dédicace

*Je dédie ce travail à mes chers parents qui
M'ont épaulé tout au long de ma vie, qui ont été un
modèle pour moi, et que j'admire et j'aime.*

A mes sœurs et frères.

A tous mes amis.

A tous ceux qui me sont chers.

Ismaïl

ملخص:

الهدف من هذه الأطروحة هو دراسة تأثير المعالجة الحرارية على سلوك البنيوي لاثنتين من الفولاذ المقاوم للصدأ الصنف الأوستنيتي 304 و R20-12. اجرينا المعالجة الحرارية لمجانسة الاطوار ثم قمنا بإجراء سلسلة من المعالجات الحرارية الارجاعية لدراسة حركية نمو وتطور الحبوب وتساقط الكرييدات من خلال دراسة صلابة الجزئيات الحبيبية.

الكلمات الرئيسية

الفولاذ المقاوم للصدأ. التكبير. التساقط. المعالجة الحرارية الارجاعية.

Résumé:

L'objectif de ce mémoire est d'étudier l'influence des traitements thermiques sur le comportement structural de deux nuance d'aciers inoxydables austénitiques 304 et R20-12.

Nous avons appliqué un traitement de mise en solution pour homogénéiser les structures thermique ensuite on a effectué une série de traitement de revenu afin d'étudier la cinétique de grossissement des grains et l'évolution de précipitation par l'étude de micro dureté.

Mots clés

Acier inoxydable, revenu, précipitation, grossissement.

Abstract

The aim of this work is to study the influence of heat treatments on the structural behavior of two grade of austenitic stainless steels 304 and R20-12.

We applied a treatment of setting in solution to homogenize the structures then carried out a series of treatment of tempering in order to study the kinetics of grains growth and the evolution of precipitation by the study of micro hardness.

Key words:

Stainless steel, tempering, sensitization, grains growth.

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
Chapitre I : Revue Bibliographique	2
I.1. Généralités sur les aciers inoxydables	3
I.1.1. Eléments d'adition et diagrammes de phases	3
I.1.2. Structures	5
I.4). Les axes de ce diagramme sont:.....	5
I.1.3. Désignations.....	6
I.2. Fabrication des aciers inoxydables	6
I.1.3. Les aciers inoxydables austénitiques	9
I.1.3.1. Nuances dérivées.....	9
I.1.3.2. La précipitation dans l'austénite des aciers inoxydables	10
I.1.3.2.1. Précipités et ferrite δ	11
a. La phase σ	12
b. La phase χ	13
c. La phase de Laves (η).....	13
d. Nitrure de chrome Cr_2N	13
e. La ferrite δ	13
I.1.3.2.2. Influence de la déstabilisation sur les propriétés	14
I.1.4. Les aciers inoxydables ferritiques	14
I.1.4.1. Composition et structure	15
I.1.4.2. Nuances dérivées.....	16
I.1.4.3. Les aciers inoxydables stabilisés	17
Chapitre II : Cinétique de Précipitation	19
II.1. Germination hétérogène.....	20
II.2. Les équations d'évolution des réactions hétérogènes.....	20
Chapitre III Techniques Expérimentales	22
III.1. Traitements thermiques	23
III.1.1. Mise en solution (hypertrempe).....	23
III.1.2. Revenu	23
III.2. Aciers étudiés	25
III.2.1. Composition chimique et microstructure.....	25
III.3. Caractérisation.....	26
III.3.1. Préparation des échantillons	26

a. Enrobage	26
b. Polissage.....	27
c. Attaque électrolytique et chimique	28
III.3.2. Observation microscopique	29
III.3.3. Traitement d'images	29
III.4. Caractérisation mécanique.....	35
Chapitre IV : Résultats et Interprétations	36
IV.1. Résultats.....	37
IV.1.1. Evolution de la microstructure	37
IV.1.2. Evolution de la taille des grains.....	43
IV.1.3. Evolution de la micro dureté des phases au cours du revenu	45
IV.2. Interprétations	48
IV.2.1. Microstructures	48
IV.2.2. L'évolution de la taille moyenne des grains.....	49
IV.2.3. Evolution de la micro dureté des phases au cours du revenu	49
Conclusion générale	51
Références bibliographiques	52

Listes des figures

Figure I.1 : Variétés allotropiques du fer pur.....	3
Figure I.2 : Diagramme de phase binaire Fe-Cr	4
Figure I.3 :Diagramme d'équilibre Fe-C.	4
Figure I.4 : Diagramme de Pryce et Andrew.	6
Figure I.5 : Schéma de la fabrication des aciers inoxydables (l'aciérie)	7
Figure I.6 : Schéma de la fabrication des aciers inoxydables (le laminage à chaud).	8
Figure I.7 : Nuances austénitiques dérivées d'une composition de base (liste non exhaustive).....	10
Figure I.8 : Diagramme TTP: a) d'un AISI 316L b) 304.	11
Figure I.9 : quantités de précipités dans l'aciers 316L	11
Figure I.10 : Cinétique de précipitation isotherme des carbures Cr ₂₃ C ₆ d'un AISI 304	12
Figure I.11 :a) σ , χ et de Laves η .b) Morphologies des carbures Cr ₂₃ C ₆	12
Figure I.12 : Diagramme d'équilibre du système 18Cr-Fe-Ni-N à 900°C	13
Figure I.13 : Domaine austénitique en fonction de la teneur en Cr dans une matrice Fe-C.....	15
Figure I.14 : Domaine austénitique en fonction des teneurs en C et N dans une matrice Fe-Cr	16
Figure I.15 : Nuances ferritiques dérivées d'une composition de base	17
Figure I.16 : Température de fusion de carbures et nitrures	18
Figure I.17 : Aperçu des températures de précipitation et de dissolution dans un acier inoxydable ferritique	18
Figure II.1 : Formation d'un germe d'une phase solide β sur la phase α	20
Figure III.1 : traitement thermique de mise en solution (hypertrempe).....	23
Figure III.2 : Schéma de découpe des tôles et prélèvements des échantillons	24
Figure III.4 : schéma de principe des évolutions métallurgiques engendrées par les traitements thermiques d'austénitisation, trempe et revenu.....	25
Figure III.5 : Photos des échantillons enrobé à froid.	27
Figure III.6: Polisseuse mécanique à deux plateaux.....	27
Figure III.8 : schéma du dispositif d'attaque électrolytique.....	28
Figure III.9 : Microscope optique utilisé.	29
Figure III.10 : La méthode pour imposer une échelle sur logiciel Image j.....	30
Figure III.11: microstructure 304 revenue à 500C° pendant 4h et leur image transformé en gris 8-bit (logiciel Image J).....	31

Figure III.12 :Localisation des joints de grains de 304, micrographie optique traitée avec le logiciel Image J	31
Figure III.13 : binarisation d'une image de la microstructure 304 revenue à 500C° pendant 4h	32
Figure III.14 : la fonction Set Measurements	32
Figure III.15: Résultat finale du Taux mesuré.	32
Figure III.16:La méthode pour imposer une échèle sur logiciel Image j.....	33
Figure III.17 : Microstructure 304 revenue à 700C° pendant 4h transformé en gris 8-bit (logiciel Image J)	33
Figure III.18 :Séparation de grain et joint de grain par couleur avec le logiciel Image J.....	34
Figure III.19 : Les étapes pour calculer la taille des grains	34
Figure III.20 : Micro-duromètre utilisé.....	35
Figure IV.1 : Positionnement de nos deux aciers sur le diagramme Pryce et Andrew.....	37
Figure IV.2 : Les micrographies à l'état a – brut de réception, b – normalisé de 304.....	38
Figure IV.3 : Les micrographies de revenu de 304 à T = 600°C et t, a -1h, b – 4h, c – 32h, d – 64h.	38
Figure IV.5 : Les micrographies de revenu de 304 à T = 800°C et t, a - 30h, b – 1h, c – 8h, d – 32h.	39
Figure IV.6 : Les micrographies de revenu de 304 à T = 900°C et t, a - 1h, b – 4h, c – 32h, d – 64h.	39
Figure IV.7 : Les micrographies à l'état a – brut de réception, b – normalisé de R20-12.....	40
Figure IV.8 : Les micrographies de revenu de R20-12 à T = 600°C et t, a -1h, b – 8h, c – 32h, d – 64h.	40
Figure IV.9 : Les micrographies de revenu de R20-12 à T = 700°C et t, a -4h, b – 8h, c – 32h, d – 64h.	41
Figure IV.10 : Les micrographies de revenu de R20-12 à T = 800°C et t, a - 4h, b – 8h, c – 32h, d – 64h.	41
Figure IV.11 : Les micrographies de revenu de R20-12 à T = 900°C et t, a - 30h, b – 4h, c – 32h, d – 64h.	42
Figure IV.12 : Influence de l'hypertrempe sur la taille moyenne des grains.....	42
Figure IV.15 : Evolution de la micro dureté des phases de 304 en fonction du temps de maintien pour T égale à a – 500°C, b – 800°C.	46
Figure IV.16 : Evolution de la micro dureté des phases de R20-12 en fonction du temps de maintien pour T égale à a – 500°C, b – 800°C.	47

Figure IV.17 : Evolution de la micro dureté des phases de 304 en fonction du temps de maintien pour les différentes valeurs de température de revenu étudiées en °C. 47

Figure IV.18 : Evolution de la micro dureté des phases de 304 en fonction de la température de revenu pour les différentes valeurs du temps de maintien étudiées en s..... 48

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Intervalle de composition chimique des aciers inoxydables austénitiques.....	9
Tableau I.2: Intervalle de composition chimique des aciers inoxydables ferritiques	16
Tableau III.1 : Composition chimique massique de l'acier R20-12.....	25
Tableau III.3 : paramètres des attaques appliquées.....	29
Tableau IV.1 : La taille moyenne des grains de 304 et R20-12 à l'état brut de réception et à l'état normalisé.....	42
Tableau IV.2 : Evolution de la taille moyenne des grains de 304 et R20-12 à l'état revenu en fonction du temps de maintien.	43
Tableau IV.3 : Valeur de la micro dureté des phases de 304 et R20-12 à l'état brut de réception et à l'état normalisé.	45

Introduction Générale

L'acier inoxydable est un matériau très largement utilisé dans les applications où la résistance à la corrosion est un facteur important. Les aciers inoxydables ont une nature résistante à la corrosion, découlant de la présence de l'élément d'alliage Cr, formant une couche passive très stable protégeant l'acier. Ils possèdent des bonnes propriétés mécaniques. Ils ont une forte capacité d'écrouissage et sont ductiles. Ils constituent donc des matériaux de structure particulièrement intéressants et sont très largement employés dans l'industrie chimique et l'industrie de l'énergie.

Les aciers inoxydables austénitiques représentent 70% de la production mondiale. Les nuances les plus courantes sont 18/8 ou 18/10, qui correspondent à 18% de chrome et 8 ou 10% de nickel.

Ce travail s'inscrit justement dans la continuité de la recherche d'une nuance de ces aciers inoxydables austénitiques pour son utilisation dans l'industrie des réservoirs de stockage de produits chimiques. La recherche bibliographique et les travaux de M. Grine [1], ont orientés notre investigation vers les nuances 316L, 304L et 304.

Après avoir étudié l'évolution des principales propriétés mécaniques lors d'un essai de traction de ces trois nuances, en fonction du taux d'écrouissage par laminage [2].

L'objectif de ce projet est d'essayer d'étudier la précipitation dans deux nuances de ces aciers inoxydables austénitiques, à savoir 304 et R20-12 (309). Le plan est organisé selon le plan suivant :

Le premier chapitre concerne le contexte de l'étude et une revue bibliographique.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons une étude sur la cinétique physique.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons les nuances étudiées, leurs propriétés, ainsi que le matériel expérimental et les méthodes utilisées dans cette étude.

Le quatrième chapitre est dédié à la présentation de nos résultats et interprétations.

Enfin, notre travail sera finalement clôturé par une conclusion générale et quelques perspectives.

,

Chapitre I

Revue Bibliographique

I.1. Généralités sur les aciers inoxydables

Les aciers inoxydables sont avant tout des alliages métalliques Fe-C. L'in oxydabilité vient de l'addition d'élément(s) très oxydable(s) ayant pour effet de former en surface une couche mince d'oxyde(s), le film passif, qui isole le métal des agents plus ou moins agressifs de l'environnement. Ainsi, l'addition de chrome, l'élément essentiel à la tenue à la corrosion des aciers, conduit à l'élaboration de diverses nuances d'aciers qualifiés alors d'inoxydables.

Pour que le phénomène de passivité d'un acier puisse s'établir et se maintenir durablement, il est nécessaire que l'alliage ait une teneur en chrome minimale de l'ordre de 10 – 11%, le chrome étant en solution. Au-delà de cette concentration, l'acier forme spontanément en sa surface une couche continue et protectrice de chromite Cr_2O_3 . Ce film d'épaisseur de quelques nanomètres est fortement solidaire du substrat et, en cas d'endommagement locale, il possède la propriété de pouvoir se reconstituer dans un grand nombre de milieux, propriété d'auto passivation.

Les caractéristiques physico-chimiques de la couche passive conditionnent sa propriété protectrice et donc la plus ou moins grande résistance à la corrosion des aciers inoxydables. Meilleure est la qualité du film passif (stabilité, compacité, continuité, adhérence au substrat, structure), meilleure est la résistance à la corrosion du matériau.

En finalité, il est possible de dire, un peu paradoxalement, que l'in oxydabilité des aciers inoxydables tiennent du caractère particulièrement oxydable d'un ou plusieurs de leurs éléments.

I.1.1. Eléments d'addition et diagrammes de phases

Les aciers inoxydables présentent une grande variété de structures et de propriétés. L'une des raisons principales est liée au fait que le fer, l'élément majoritaire, possède trois variétés allotropiques entre le zéro absolu et sa température de fusion (figure I.1).

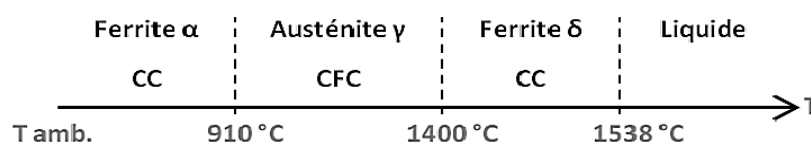


Figure I.1 : Variétés allotropiques du fer pur[3].

❖ Le chrome

Le chrome est la cause de la passivation des aciers et constitue au-delà de 11% l'élément d'alliage essentiel des aciers inoxydables. Le diagramme de phase Fe-Cr (figure I.2) montre que l'étendue du domaine austénitique diminue si la teneur en chrome augmente. Le chrome est un élément α -gène.

Au-delà de 11 à 13% Cr, le métal est entièrement ferritique. A plus basse température, le diagramme Fe – Cr montre l'apparition d'une nouvelle phase, la phase σ . Cet intermétallique riche en chrome, quasiment 50%, est extrêmement dur et a pour effet principal de rendre l'alliage très fragile.

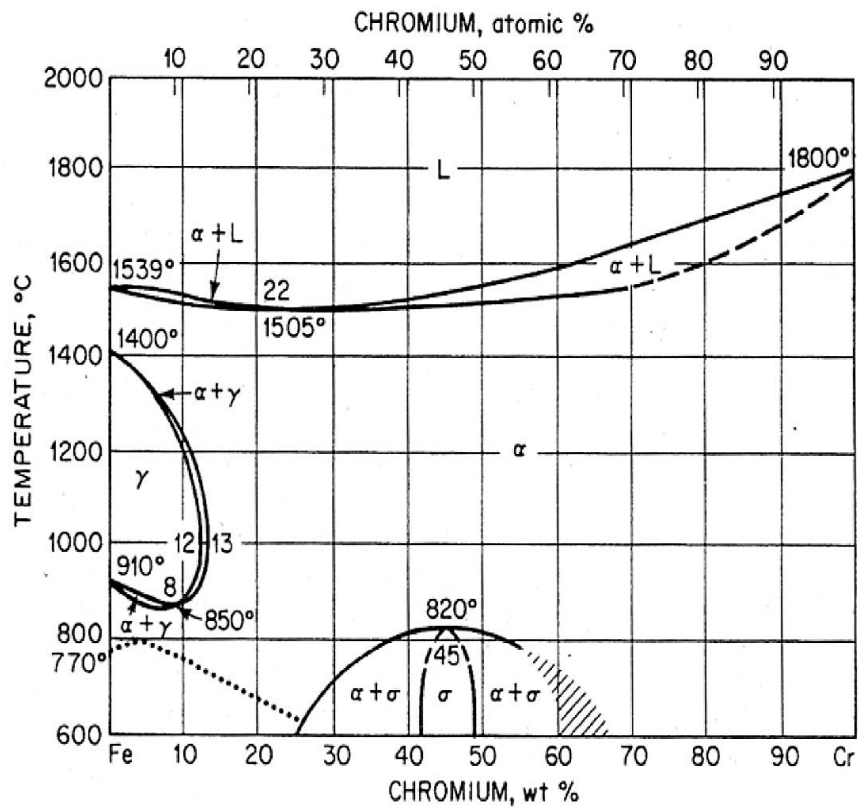


Figure I.2 : Diagramme de phase binaire Fe-Cr [4].

❖ Le carbone

Le carbone est l'élément non métallique indispensable à tous les aciers. Le diagramme Fe – C est bien connu (figure I.3) et présente, à l'état solide, le polymorphisme du fer.

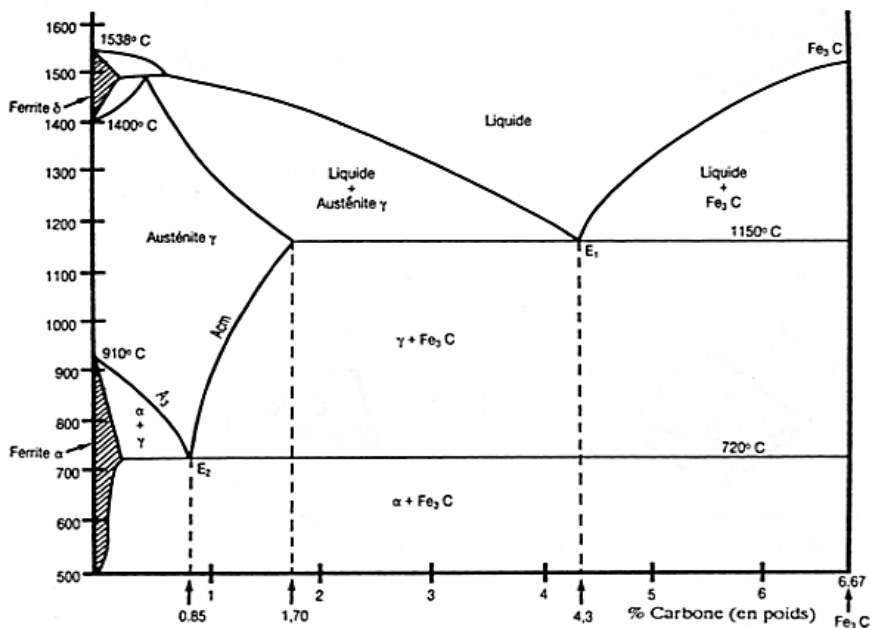


Figure I.3 : Diagramme d'équilibre Fe-C[5].

Il s'agit d'un élément γ – gène puissant qui favorise très fortement le domaine de la solution solide d'insertion du carbone dans la structure austénitique du fer. Pour des raisons de résistance à la corrosion, la teneur en carbone des aciers inoxydables est dans la plupart des cas maintenue très basse.

Le carbone est en majorité en solution. La solubilité maximale du carbone dans l'austénite est de l'ordre de 2% à la température du palier eutectique alors qu'elle est moindre à 0,1% dans la ferrite α (palier eutectoïde) et dans la ferrite δ (palier péritectique).

❖ Le nickel

Le nickel, autre élément γ – gène, peut élargir le domaine d'existence de l'austénite jusqu'aux températures inférieures à 20°C, d'où sa forte teneur dans les aciers inoxydables austénitiques. Cet élément est moins oxydable que le chrome mais améliore toutefois la résistance à la corrosion et renforce en particulier la résistance à la corrosion sous tension.

I.1.2. Structures

Dans la matrice Fe, tous les éléments sont soit en solution solide, soit sous forme de nouvelles phases (phases secondaires ou impuretés). Par isomorphisme, certains éléments en solution sont α – gènes (C, N, Ni, Cu, Co, Mn) et stabilisent la phase austénitique, d'autres au contraire sont γ – gènes (Cr, Mo, Si, V, W, Ti, Nb) et rétrécissent l'étendue de la boucle austénitique.

La constitution des alliages Fe – C – Cr + éléments d'addition dépend des teneurs relatives en éléments α – gènes et γ – gènes ainsi que de la température. Afin de déterminer la constitution des aciers inoxydables à constituants multiples, des solutions approximatives basées sur les notions de chrome et de nickel équivalents en masse ont été proposées. Par exemple, le diagramme de Pryce et Andrew [4], correspond à une structure corroyée (figure I.4). Les axes de ce diagramme sont:

$$Cr_{eq} = \%Cr + 10.\%Ti + 1,5.\%Si + \%Mo + \%Nb \quad (1)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30.\%C + 30.\%N + 0,5.\%Mn \quad (2)$$

En fonction des teneurs respectives en éléments α – gènes et γ – gènes, la structure des aciers inoxydables refroidie depuis les hautes températures peut être martensitique, austénitique, ferritique ou un mélange de deux ou trois de ces phases. La composition chimique et la structure d'un acier inoxydable conditionnent les caractéristiques physiques, mécaniques et de résistance à la corrosion de celui-ci.

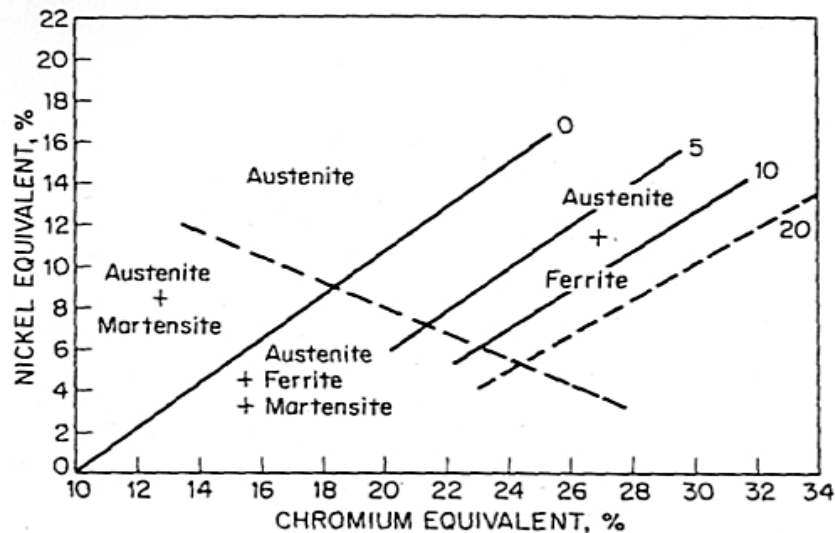


Figure I.4 : Diagramme de Pryce et Andrew[6].

I.1.3. Désignations

Les aciers inoxydables sont définis comme des aciers titrant plus de 10 – 11% de chrome, moins de 1,2% de carbone et contenant éventuellement d'autres éléments d'alliage (NF EN 10 088-1). Il s'agit donc d'aciers spéciaux très alliés. Selon la norme européenne, leur dénomination commence par la lettre X suivie de la teneur en carbone multipliée par 100, des principaux éléments d'alliage et de leur concentration en pour-cent (par exemple X6CrNi18-10). La désignation américaine AISI (American Iron and Steel Institute) est moins intuitive car il n'existe aucun rapport direct entre la désignation des différentes nuances et leur composition chimique. Il y a deux grandes familles pour désigner les aciers inoxydables austénitiques, les séries AISI 300 dont les nuances sont dérivées de la composition initiale type 18Cr – 8Ni et les séries AISI 200 qui correspondent principalement aux aciers à l'azote. Les nuances ferritiques et martensitiques appartiennent à la série AISI 400, série des alliages type Fe – Cr a priori sans Ni.

I.2. Fabrication des aciers inoxydables

La fabrication des aciers inoxydables s'effectue en plusieurs opérations successives. Suite à l'élaboration et l'affinage, l'acier est coulé généralement en continu avant de suivre deux cycles de transformation, tout d'abord à chaud puis à froid. Des étapes de finition et/ou de traitement thermique peuvent compléter la chaîne de fabrication. Depuis le développement du procédé AOD (Argon Oxygen Decarburizing) de l'Union Carbide dans les années 1950 – 60, la plus grande partie des tonnages produits en aciers inoxydables sont obtenus par cette procédure. La filière four électrique-convertisseur AOD représente plus de 80% de la production des aciers inoxydables[7 et 9].

Première phase : l'aciérie

L'élaboration des aciers inoxydables s'effectue principalement par fusion dans un four à arc à revêtement réfractaire basique. La charge introduite dans le four est constituée par des ferrailles d'aciers au carbone (figure I.5), des chutes d'aciers inoxydables de compositions compatibles avec la nuance à réaliser, des ferroalliages (de Cr, de Si, de Mn, de Ni, etc) et des métaux purs. La fusion est provoquée par un arc électrique d'environ 100 MW entre la charge

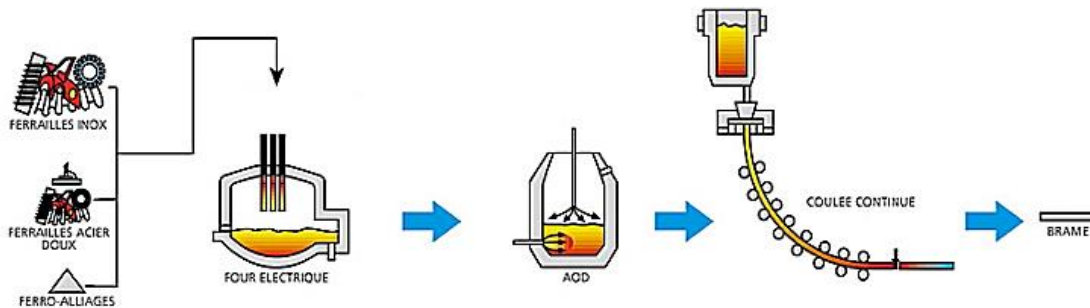


Figure I.5 : Schéma de la fabrication des aciers inoxydables (l'aciérie) [8].

et des électrodes de graphite produisant la chaleur nécessaire. Un soufflage d'oxygène accélère le processus de fusion. La fusion au four électrique dure environ deux heures. Le métal liquide obtenu titrant de 1 à 3% de carbone est ensuite versé dans un convertisseur AOD.

L'affinage est une phase de décarburation. L'opération est réalisée par l'intermédiaire de plusieurs tuyères au travers desquelles un mélange gazeux d'argon ou d'azote et d'oxygène est injecté en quantités relatives variables. Le mélange gazeux détermine l'abaissement de la pression partielle de CO et accélère la réaction entre C et O₂. Après la phase de décarburation suit la phase de réduction pendant laquelle le laitier est formé puis ensuite élimé (décrassage). L'affinage dure moins de 90 minutes. Le procédé AOD permet d'obtenir une haute teneur en Cr, de très faibles teneurs en C et une grande précision analytique sur l'ensemble des éléments. Le métal liquide est maintenant soumis en poche à diverses opérations métallurgiques permises par l'excès de calories disponible. La métallurgie en poche va permettre la décantation des inclusions, l'homogénéisation thermique et la mise en température du métal avant d'être coulé. Elle permet également d'ajuster l'analyse chimique par additions complémentaires, à l'abri de l'air, d'éléments très oxydables notamment.

Le métal liquide affiné est alors coulé en continu. Le procédé de coulée continue s'est imposé depuis les années 1970. Le principe de la coulée continue est basé sur l'obtention rapide et en continu d'une peau capable de contenir le métal liquide jusqu'à sa solidification complète. Afin de couler en continu sans incident et d'obtenir une qualité suffisante, il est important de respecter les consignes de température, de vitesse ($\approx 1 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$), de refroidissement, de protection du métal et d'équiper la machine de brasseurs électromagnétiques favorisant une structure équiaxe dans la zone centrale. Les semi-produits de coulée continue sont des brames (épaisseur de 150 à 250 mm et largeur de 600 à 1600 mm) ou des blooms (à section carré de 100 à 250 mm de côté).

Deuxième phase : la transformation (laminage)

Après la coulée continue, la transformation à chaud (figure I.6) consiste à réduire la section des semi-produits par corroyage. Les brames obtenues à l'aciérie sont transformées en bobines d'épaisseur comprise entre 2 et 14 mm. Ces bobines sont appelées bandes noires ou coils noirs. De toutes les opérations de transformation à chaud, le laminage est la plus importante car il concerne l'essentiel du tonnage produit.

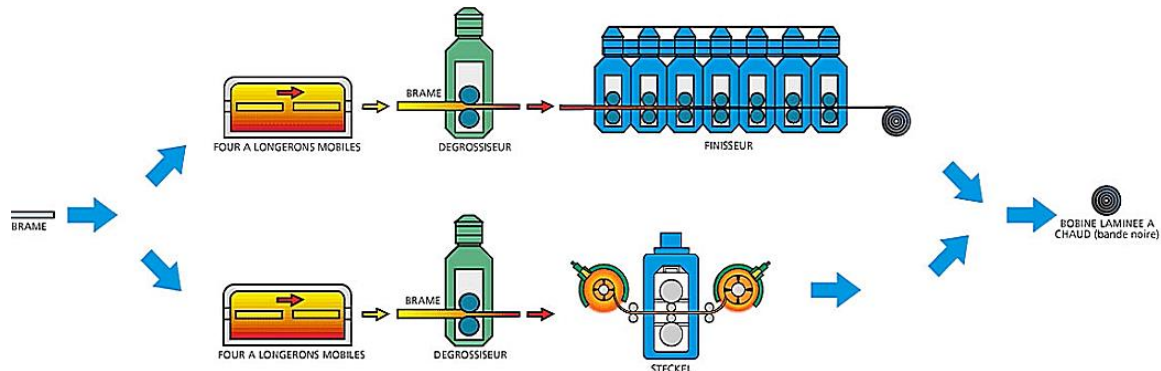


Figure I.6 : Schéma de la fabrication des aciers inoxydables (le laminage à chaud) [9].

Avant la première transformation à chaud, les produits sont tout d'abord débarrassés des plus gros défauts, généralement par meulage. La brame est ensuite réchauffée entre 1100 et 1250°C suivant sa nuance dans un four à longerons mobiles. Elle passe ensuite dans des cages dégrossisseuses où elle est réduite de plus de 50%.

Le laminage à chaud des aciers inoxydables peut se terminer sur des trains continus à bandes ou sur des laminoirs Steckel. Le train à bandes est constitué de 6 ou 7 cages finisseuses successives à la sortie desquelles la brame est réduite à une épaisseur de 2 à 8 mm. Après laminage, la température de la bande de métal à l'épaisseur finale est de l'ordre de 1000°C. Cette bande est refroidie par des rampes d'arrosage et finalement bobinée à 700°C environ à une vitesse de l'ordre de 500 m.min⁻¹. Durant la transformation à chaud, la température doit être strictement contrôlée afin d'éviter tout grossissement du grain ou risque de brûlure.

Les coils noirs sont finalement engagés sur une ligne de recuit-grenailage-décapage. Les aciers inoxydables subissent un recuit qui sert à recristalliser les structures en prévision du laminage à froid. Les oxydes (la calamine) sont enlevés mécaniquement et chimiquement (décapage). Le laminage à froid s'effectue généralement sur des laminoirs multicylindres en une dizaine de passes. La réduction d'épaisseur correspondante est de l'ordre de 75%. Une telle réduction d'épaisseur entraîne un écrouissage important du matériau et il est nécessaire de pratiquer un recuit final qui permet d'obtenir, après recristallisation, les caractéristiques métallurgiques recherchées.

Enfin, plusieurs opérations de finition (skin-pass, mise à dimension, pose de revêtement, polissage...) permettent d'obtenir un produit conforme à la demande du client.

I.1.3. Les aciers inoxydables austénitiques

Les aciers inoxydables austénitiques conservent à température ordinaire la structure austénitique cubique à faces centrées. Il s'agit de solutions solides à matrice fer (tableau I.1), généralement à grains fins, obtenues par hypertrempe depuis une température d'austénitisation de l'ordre de 1000-1100°C. Ces aciers représentent le groupe d'aciers inoxydables le plus utilisé dans la pratique. En dehors du chrome qui permet d'assurer l'inoxidabilité, le nickel constitue le plus important des éléments d'alliage principalement en raison de son caractère γ – gène. Les aciers inoxydables austénitiques sont couramment appelés 18-8 ou 18-10 d'après leurs teneurs respectives en chrome et en nickel. Un acier inoxydable austénitique peut contenir de la ferrite δ résiduelle héritée des hautes températures. En effet, le domaine austénitique à haute température est proche du domaine biphasé $\alpha+\gamma$. Des hétérogénéités locales de composition peuvent entraîner de la ferrite résiduelle après austénitisation-trempe.

Tableau I.1 : Intervalle de composition chimique des aciers inoxydables austénitiques

élément	c	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	N	Fe
%(en masse)	< 0,15	16-30	4-22	0-2	0-3	0-4	0-0,4	Balance

I.1.3.1. Nuances dérivées

Une vaste gamme de propriétés spécifiques peut être obtenue par une faible variation de composition chimique. L'augmentation de la teneur en Cr, par exemple, conduit à améliorer la résistance à la corrosion et l'augmentation de la concentration d'azote renforce le durcissement de la matrice austénitique. Des variations de la composition type 18-8 à 0,15 % de C (AISI 302) conduit à toute une famille d'aciers inoxydables austénitiques. La figure I.7 propose un organigramme de la famille aciers inoxydables austénitiques où chaque nuance est dérivée de cette composition de base afin d'apporter des propriétés spécifiques.

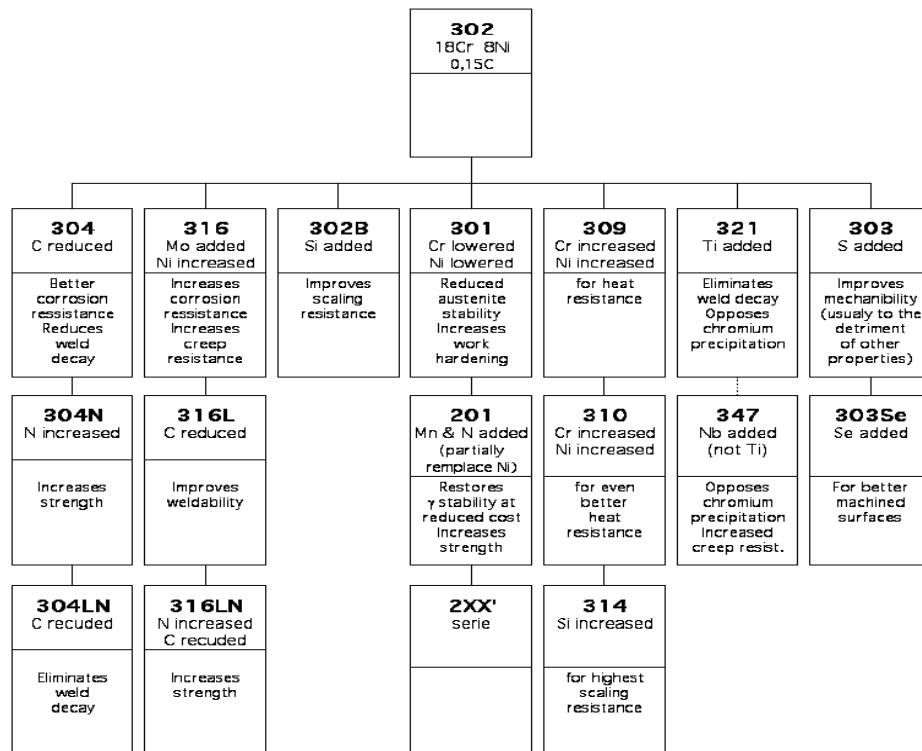


Figure I.7 : Nuances austénitiques dérivées d'une composition de base (liste non exhaustive) [9].

I.1.3.2. La précipitation dans l'austénite des aciers inoxydables

La structure austénitique des aciers inoxydables est une structure métastable obtenue par hypertrempe depuis des températures supérieures à 1000°C. Une forte proportion des éléments d'alliage est en sursaturation dans la matrice. Il s'en suit lors de recuit ou d'une application en température que ces éléments solutés tendent à précipiter. Les éléments Fe, Cr, Mo, N et C sont les principaux constituants des précipités.

Les processus de précipitation se produisent sur une large période et de nombreuses phases peuvent apparaître (figure. I.8 et I.9). La température, le temps et la composition chimique de l'alliage ont des influences très significatives. Les précipités formés dans l'intervalle de température 500 – 650°C sont principalement les carbures Cr_{23}C_6 alors qu'à plus haute température des intermétalliques apparaissent (phases σ , χ et de Laves η).

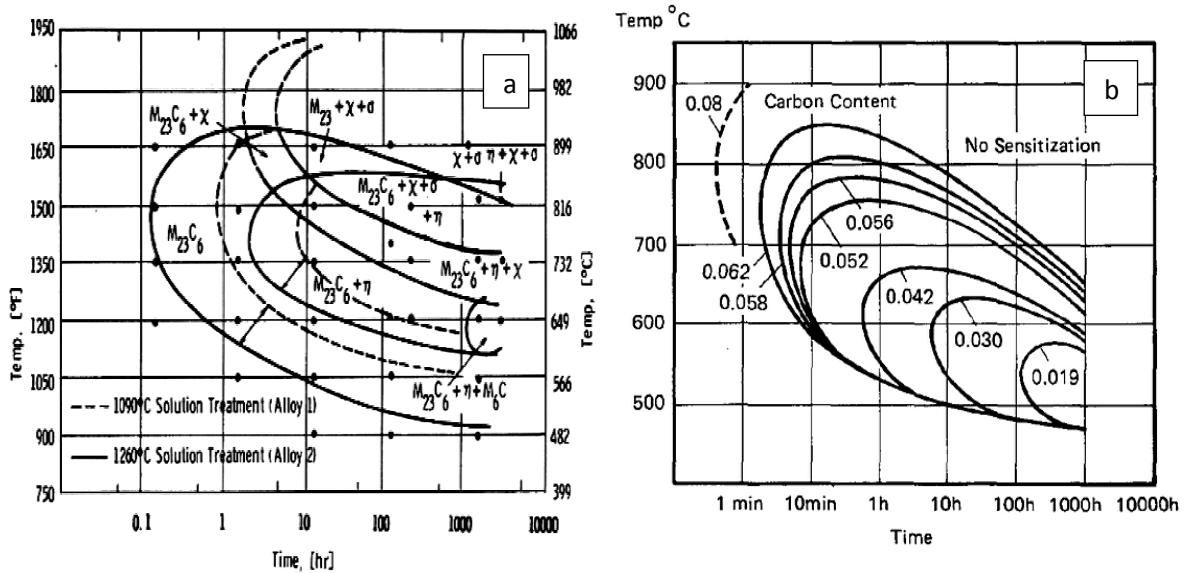


Figure I.8 : Diagramme TTP: a) d'un AISI 316L b) 304[11 et 14].

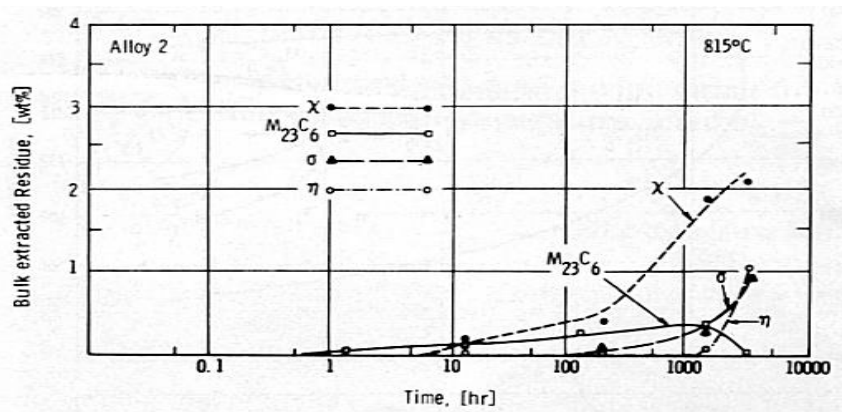


Figure I.9 : quantités de précipités dans l'acier 316L [11].

I.1.3.2.1. Précipités et ferrite δ

Le carbure $M_{23}C_6$ est le principal carbure de tous les aciers inoxydables non stabilisés. Sa présence est souvent associée à des risques de corrosion inter granulaire. L'écriture $M_{23}C_6$ est la formulation générale du carbure $Cr_{23}C_6$, les éléments Fe et Mo pouvant se substituer au chrome et les éléments B et N au carbone [12]. Il s'agit du premier précipité à se former dans les aciers inoxydables non stabilisés quelque soit la température. La cinétique de précipitation de ce carbure est contrôlée par la vitesse de diffusion du chrome qui est très rapide dans la gamme de température 600 – 900°C. La séquence de précipitation des composés $Cr_{23}C_6$ suit l'ordre joints de grains, parois de macles incohérentes puis cohérentes et enfin dans les grains, parfois autour d'inclusions [13]. Lorsque de la ferrite est présente dans l'austénite, la précipitation du carbure $Cr_{23}C_6$ débute initialement aux interfaces α/γ . La figure I.10 montre la facilité de précipitation de ces carbures aux interfaces α/γ et aux joints de grains, alors qu'au moins une décade de temps est nécessaire aux autres sites de germination.

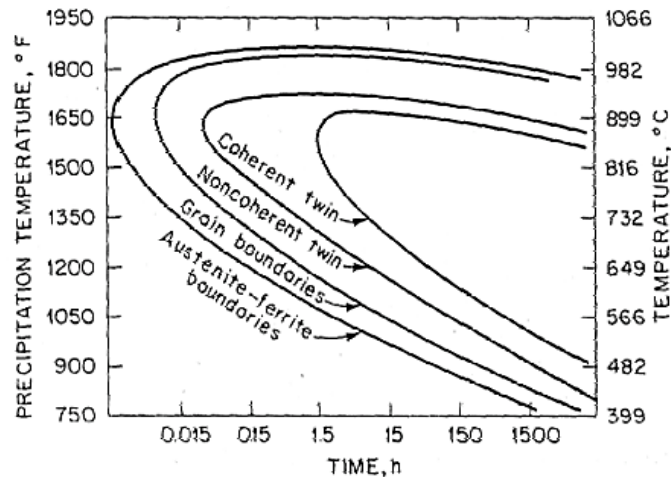


Figure I.10 : Cinétique de précipitation isotherme des carbures Cr_{23}C_6 d'un AISI 304 [16].

La taille et la morphologie des carbures Cr_{23}C_6 peuvent varier énormément au sein d'un même échantillon. Les carbures sont présents sous forme de petites particules isolées et sous formes de dendrites. Sur les parois de macles cohérentes, les carbures Cr_{23}C_6 ont une forme polyédrique, triangulaire ou hexagonale très mince. Sur les parois de macles incohérentes, les précipités ont une forme de lattes de faible épaisseur qui s'étendent de part et d'autre de la partie incohérente de la macle. De toutes les phases intermétalliques existantes, seules les phases σ , χ et de Laves η sont observées dans les aciers inoxydables (figure I.11). Ces phases apparaissent en général dans la gamme de température 600 à 1150°C.

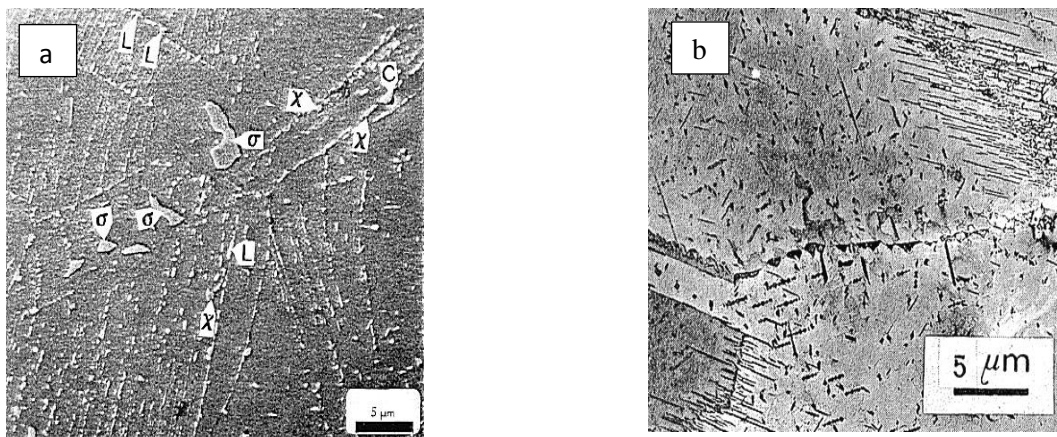


Figure I.11 : a) σ , χ et de Laves η .b) Morphologies des carbures Cr_{23}C_6 [16 et 18].

a. La phase σ

La phase σ est un intermétallique de composition nominale FeCr . Il s'agit une phase dure et fragile que l'on cherche en général à éviter, sa précipitation étant associée à une fragilisation. A l'équilibre, la composition chimique de la phase σ dans un acier austénitique 25 – 20 est $\text{Cr}_{23}\text{Fe}_{23}\text{Ni}_4$

Les éléments α -gènes sont connus comme ayant un effet sigmatissant et le silicium en accélère en plus la cinétique de précipitation. Au contraire, le carbone et l'azote, éléments γ -gènes puissants, inhibent sa formation alors que le manganèse n'a pas d'effet sur celle-ci [16].

b. La phase χ

La phase χ est un intermétallique mineur principalement observé dans les aciers au Mo du type AISI 316 aux alentours de 750°C et pour des durées élevées. Sa composition nominale est $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ mais cette phase tolère de larges variations de composition, le nickel pouvant notamment se substituer au fer. Les sites de nucléation de la phase σ sont tout d'abord les joints de grains, les parois de macles et, occasionnellement, dans les grains sur les dislocations. Il apparaît que cette phase peut fréquemment croître depuis les carbures Cr_{23}C_6 qui se décomposent après de longs maintiens à haute température [12].

c. La phase de Laves (η)

La phase de Laves (η) est également un constituant mineur des aciers inoxydables au Mo (du type AISI 316) où elle se forme sous Fe_2Mo . Sa présence apparaît surtout dans les nuances stabilisées pour former Fe_2Nb et plus rarement Fe_2Ti .

d. Nitrure de chrome Cr_2N

La précipitation de nitrure de chrome Cr_2N est rare dans les aciers inoxydables de la série AISI 300, la solubilité de l'azote y étant suffisamment élevée (figure I.12). Lorsque la solubilité de l'azote est dépassée, les nitrures de chrome Cr_2N précipitent simultanément aux carbures Cr_{23}C_6 [18]. Toutefois, ce nitrure peut se former lors d'un recuit à l'air, particulièrement aux surfaces exposées à cet environnement. L'azote diffuse dans le métal pour réagir avec le chrome.

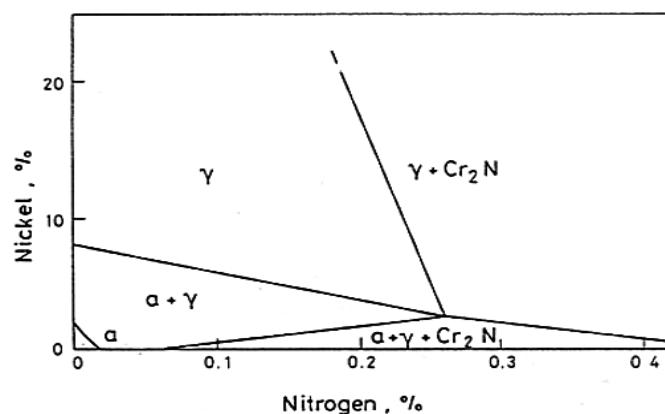
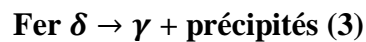


Figure I.12 : Diagramme d'équilibre du système 18Cr-Fe-Ni-N à 900°C [21].

e. La ferrite δ

La ferrite δ résiduelle possède des concentrations en chrome et en éléments α -gènes plus importantes que celles de la matrice austénitique et, du fait de sa structure, la vitesse de diffusion de ces éléments y est plus rapide. Lors d'un recuit, cette phase peut se décomposer en austénite, phase thermodynamiquement la plus stable, et en une grande variété de composés selon la réaction :



Ces composés sont principalement les carbures $M_{23}C_6$. En fonction de la température, les intermétalliques σ et χ peuvent également se former mais en moindre quantité car leur cinétique est plus lente [19].

D'autre part, l'interface α/γ présente la plus haute énergie et donc la précipitation des différents précipités précédents débute en général à cette interface.

I.1.3.2.2. Influence de la déstabilisation sur les propriétés

La déstabilisation de l'austénite peut entraîner un phénomène de sensibilisation à la corrosion ou un durcissement de la matrice voire une fragilisation. La précipitation de carbure de chrome $M_{23}C_6$ dans les joints de grains entraîne l'apparition de zones appauvries en chrome de part et d'autre des précipités. Si cette déchromisation locale entraîne des teneurs en chrome inférieures aux 10 – 11% requises pour assurer l'inoxidabilité, l'alliage se corrode le long des joints de grains. Il s'agit du phénomène bien connu de sensibilisation à la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables.

Les propriétés mécaniques sont fonction de la quantité de précipités présents dans la matrice austénitique.

La dureté Vickers est d'autant plus élevée que la quantité de précipités est forte [11].

Une chute importante de la résilience (essai Charpy), l'essai qui sert souvent à évaluer la présence de phases fragiles, apparaît dès la formation des premiers carbures $M_{23}C_6$. Cette baisse se poursuit lors de la croissance du nombre de précipités [11].

En fluage, la précipitation de carbures de chrome dans les joints de grains peut améliorer les propriétés de l'alliage mais cet effet n'est pas très important pour les aciers inoxydables austénitiques qui possèdent déjà une bonne résistance au fluage [21]. Cependant, la précipitation de la phase σ peut conduire à une fragilisation entraînant une rupture prématurée.

En traction, la limite d'élasticité et la résistance mécanique d'échantillons vieillis 10 000 heures entre 600 et 800°C ne sont pas influencées par la précipitation alors que d'autres trouvent une forte augmentation de la limite d'élasticité après plus de 30 000 heures à 650°C [20]. Cependant, ces auteurs s'accordent sur la chute importante de ductilité entraînée par la précipitation.

I.1.4. Les aciers inoxydables ferritiques

Peu utilisés à leurs débuts pour leur manque de ductilité ou de soudabilité et leur fragilité, les aciers inoxydables ferritiques ont connu depuis 50 ans une phase de développement

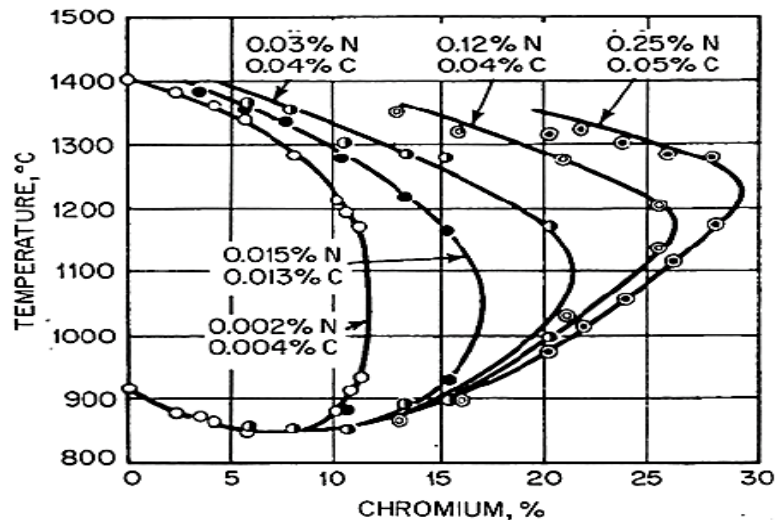


Figure I.14 : Domaine austénitique en fonction des teneurs en C et N dans une matrice Fe-Cr [4].

D'une manière générale, les aciers inoxydables ferritiques ne sont pas très chargés en éléments d'addition (tableau I.2), ce qui les différencie également des aciers inoxydables austénitiques.

Tableau I.2: Intervalle de composition chimique des aciers inoxydables ferritiques

élément	c	Cr	Mn	Si	Mo	autres	Fe
%(en masse)	< 0,12	11-27	< 1,25	< 1	0-1,25	Cu, Nb, Ti	Balance

I.1.4.2. Nuances dérivées

L'acier inoxydable ferritique de base est l'AISI 403. Cet alliage contient suffisamment de chrome (environ 12%) afin d'assurer l'inoxidabilité et, par ailleurs, ses teneurs en C et N sont basses pour conduire à la structure α . Bien que qualifié d'inoxidable, cet acier présente toutefois une résistance à la corrosion limitée.

En utilisation industrielle, les nuances dont la teneur en chrome passe à 17% (AISI 430) sont largement privilégiées. Les éléments d'addition sont préférentiellement des éléments α – gènes et leurs influences demeurent sensiblement identiques au cas des nuances austénitiques.

Il existe moins d'aciers inoxydables de nuances ferritiques que de nuances austénitiques. Le choix d'un acier s'effectue en premier lieu suivant des critères de résistance à la corrosion, donc essentiellement de teneur en chrome. Ensuite, le besoin d'une propriété spécifique oriente le choix vers une famille de nuances (figure I.15).

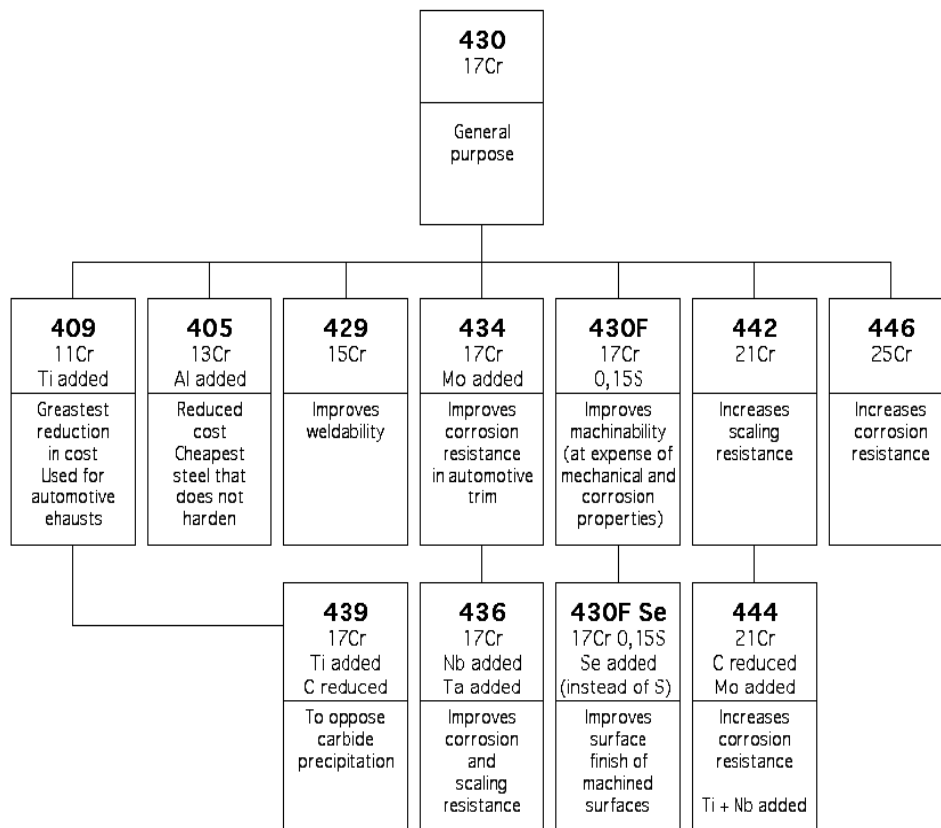


Figure I.15 : Nuances ferritiques dérivées d'une composition de base [9].

I.1.4.3. Les aciers inoxydables stabilisés

Afin de limiter la précipitation de composés riches en chrome, le rôle des éléments stabilisants est de fixer le carbone et l'azote sous forme de composés thermodynamiquement plus stables que les carbures $M_{23}C_6$. Suffisamment stabilisé, l'acier est insensible à la précipitation de $M_{23}C_6(Cr_2N)$ supprimant ainsi tout risque de corrosion inter granulaire. La stabilisation du carbone et de l'azote ne nécessite l'addition que de peu d'éléments stabilisants. La quantité exacte de stabilisants nécessaire est fonction des teneurs en C et N dans l'alliage et de la nature de l'élément stabilisant. Cela conduit à créer une famille d'aciers dits stabilisés. Les éléments d'addition formant des carbures et des nitrures plus stables que les carbures et nitrures de chrome peuvent être observés sur les diagrammes d'Ellingham ou d'après la température de fusion de leurs carbures-nitrures (figure I.16). Les éléments d'addition formant des carbures et des nitrures plus stables que les carbures et nitrures de chrome peuvent être observés sur les diagrammes d'Ellingham ou d'après la température de fusion de leurs carbures-nitrures.

Différents composés peuvent apparaître au cours de l'élaboration des aciers stabilisés, de leurs traitements thermomécaniques et lors de leur utilisation. La stabilité des composés est liée à plusieurs paramètres à la fois tels que la nature et la quantité des éléments présents dans l'acier ou la température (figure I.17). Une première phase de précipitation a lieu lors de l'élaboration du métal. Cependant, afin de pouvoir profiter pleinement des éléments stabilisants, la majorité des phases précipitées doit être remise en solution avant l'utilisation de l'acier. Les conditions de formation des nouveaux précipités ont une grande influence sur les phénomènes engendrés.

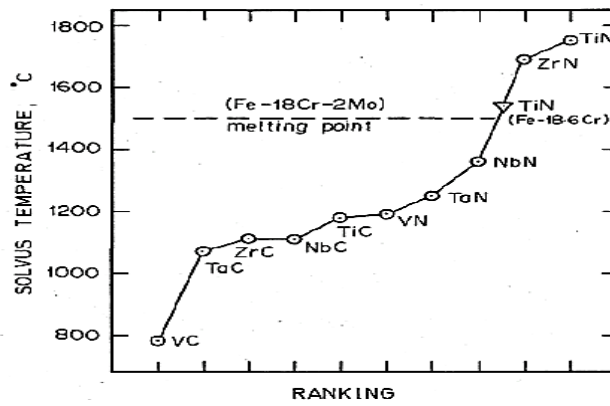


Figure I.16 : Température de fusion de carbures et nitrures [24].

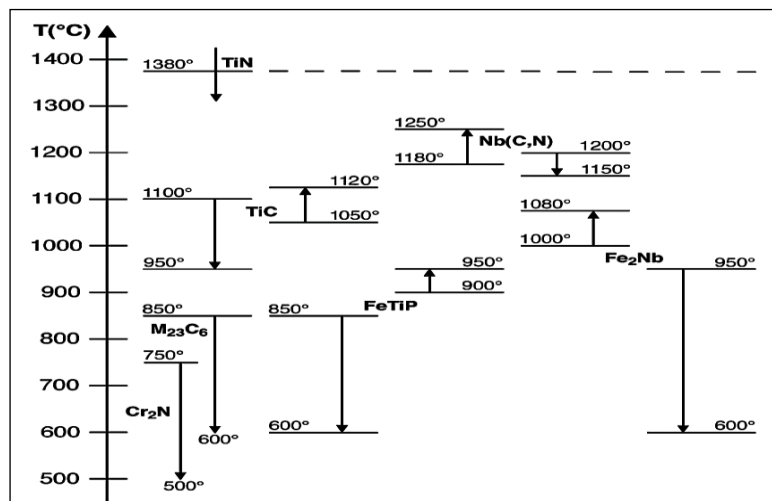


Figure I.17 : Aperçu des températures de précipitation et de dissolution dans un acier inoxydable ferritique [25].

Chapitre II
Cinétique de Précipitation

II.1. Germination hétérogène

Contrairement à la germination homogène qui apparaît aléatoirement à travers la structure, la germination hétérogène s'effectue dans des zones préférentielles à savoir les défauts structuraux tels que les joints de grains et les dislocations [24].

La variation de l'énergie libre de formation d'un germe hétérogène est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta G_{\text{hét}} = V(\Delta G_V - \Delta G_S) + A\tau - \Delta G_d \quad (4)$$

Où :

$\Delta G_{\text{hét}}$: Variation de l'énergie libre de formation d'un germe;

ΔG_V : Variation de l'énergie libre de formation de la nouvelle phase par unité de volume;

ΔG_S : Variation de l'énergie de contraintes d'accommodation par unité de volume ;

$A\tau$: Énergie interracial ;

ΔG_d : Variation de l'énergie libre du défaut.

Le processus de germination hétérogène est illustré sur la figure II.1 :

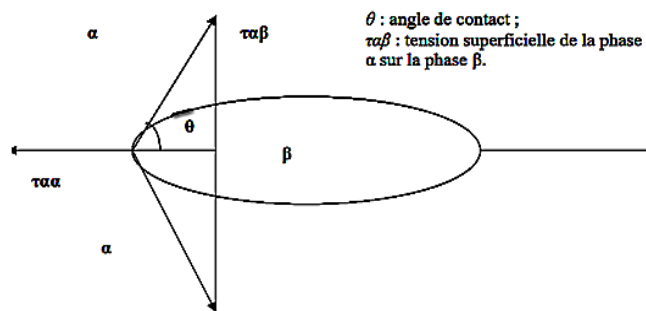


Figure I.1 : Formation d'un germe d'une phase solide β sur la phase α .

Si le défaut en question est un joint de grain, il est possible de déduire une relation entre les tensions superficielles :

$$2\tau_{\alpha\beta} \cdot \cos\theta = \tau_{\alpha\alpha} \quad (5)$$

La variation de l'énergie libre de formation d'un germe stable de volume V , devient donc :

$$\Delta G_{\text{hét}} = \frac{8}{3} \frac{\pi\tau_{\alpha\beta}^3}{(\Delta G_V - \Delta G_S)^2} (2 + \cos(\theta))(1 - \cos(\theta))^2 \quad (6)$$

Cette expression montre que l'énergie libre de formation d'un germe dépend de la forme du germe.

II.2. Les équations d'évolution des réactions hétérogènes

Les réactions qui se produisent dans les systèmes hétérogènes, sont régies par la croissance d'une ou plusieurs phases qui constituent ce système. La croissance est définie comme étant la progression des frontières d'une phase après la germination. La cinétique de croissance dépend de la vitesse de germination, de vitesse de croissance des domaines isolés et des influences mutuelles entre les domaines voisins.

Pour toute réaction hétérogène, il est souvent difficile de déterminer la cinétique analytiquement, il est donc nécessaire de recourir à des solutions empiriques [14]. Pour décrire les cinétiques isothermes de certaines réactions, une relation a été proposée, sa forme générale est donnée dans l'équation 7 :

$$\frac{dy}{dt} = k^n t^{n-1} (1 - y) \quad (7)$$

Plusieurs équations simples de la cinétique peuvent être réduites à cette forme avec des valeurs appropriées des facteurs k et n .

La vitesse, faible au début, augmente jusqu'à atteindre un maximum puis décroît vers zéro à cause des interpénétrations.

Le facteur $(1 - y)$ est considéré comme le frein de la réaction dû à l'interpénétration.

Si on suppose que k et n sont des constantes indépendantes de y et de t aussi, pour une température constante, on peut intégrer l'équation précédente. Ce qui donne :

$$\ln \frac{1}{1-y} = (kt)^n \quad (8)$$

Elle peut être donnée sous une autre forme selon l'équation 9 :

$$y = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (9)$$

Cette dernière équation est connue sous le nom d'équation de Johnson-Mehl-Avrami (JMA). Elle décrit les cinétiques de transformation isotherme d'une phase mère qui, en se décomposant, donne naissance à une autre phase qui apparaît par germination et croissance.

L'exposant n et la constante k sont en général des paramètres empiriques qui décrivent la cinétique de la réaction isotherme quand cette dernière suit la loi JMA. Ils peuvent prendre n'importe quelle valeur positive.

k est appelée constante de vitesse de la réaction ; la cinétique de transformation décroît lorsque k diminue.

L'exposant n est appelé index d'Avrami. Il traduit le mécanisme de transformation; il est souvent compris entre 0,5 et 2,5.

Il est très difficile dans la pratique de définir l'instant exact du début de la réaction. Il est plus pratique de mesurer le temps t à partir d'une origine commune qui est, en général, l'instant où l'échantillon atteint la température de la réaction.

Si on prend le logarithme de l'équation (9). On obtient :

$$\ln \left(\ln \frac{1}{1-y} \right) = n \ln t + n \ln k \quad (10)$$

Et par conséquent, si une réaction est conforme à l'équation de JMA, la courbe représentative de $\ln \left(\ln \frac{1}{1-y} \right)$ en fonction de $\ln(t)$ est une droite. La valeur de n est calculée à partir de la pente et celle de k à l'aide du point d'intersection avec l'axe de $\ln(t)$.

Chapitre III
Techniques Expérimentales

III.1. Traitements thermiques

Nous avons utilisé deux types de traitements thermiques qui vont nous permettre d'équilibrer les phases, d'augmenter la taille des grains et de provoquer les précipitations.

III.1.1. Mise en solution (hypertrempe)

La mise en solution (hypertrempe) consiste d'abord à chauffer l'acier puis de le maintenir pendant environ 30 minutes dans son domaine austénitique, à au moins quelques degrés (30-50°C) au-dessus de son point de transformation (de 1000 à 1150 °C) suivi d'un refroidissement rapide (fig. III.1). Durant l'austénitisation, la structure de l'acier s'homogénéise en transformant les éléments microstructuraux ferritiques (α , cc) en austénite (γ , cfc) et en dissolvant la cémentite et les carbures dans l'austénite. Le maintien à la température d'austénitisation doit être conduit jusqu'à l'achèvement des transformations de phase. ce temps de maintien dépend, en particulier, de la composition chimique de l'acier, de la dimension et de la forme des pièces à traiter.

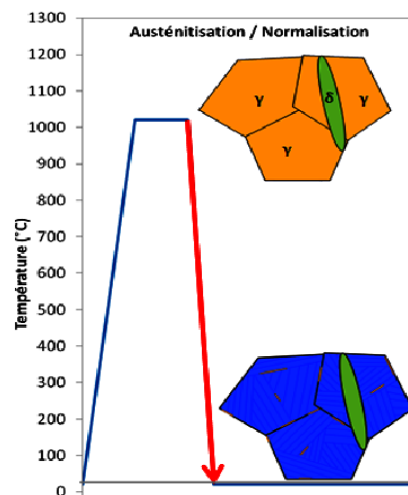


Figure III.1 : traitement thermique de mise en solution (hypertrempe)

Le traitement d'hypertrempe a été réalisé dans un four à résistance électrique. Le temps de maintien est de 30 min. La température d'hypertrempe adoptée est : 1050°C.

III.1.2. Revenu

Après le traitement d'hypertrempe, les échantillons ont été découpés sous forme carrée de côté 10 x10mm² (fig. III.2) à l'aide d'une scie à métaux.

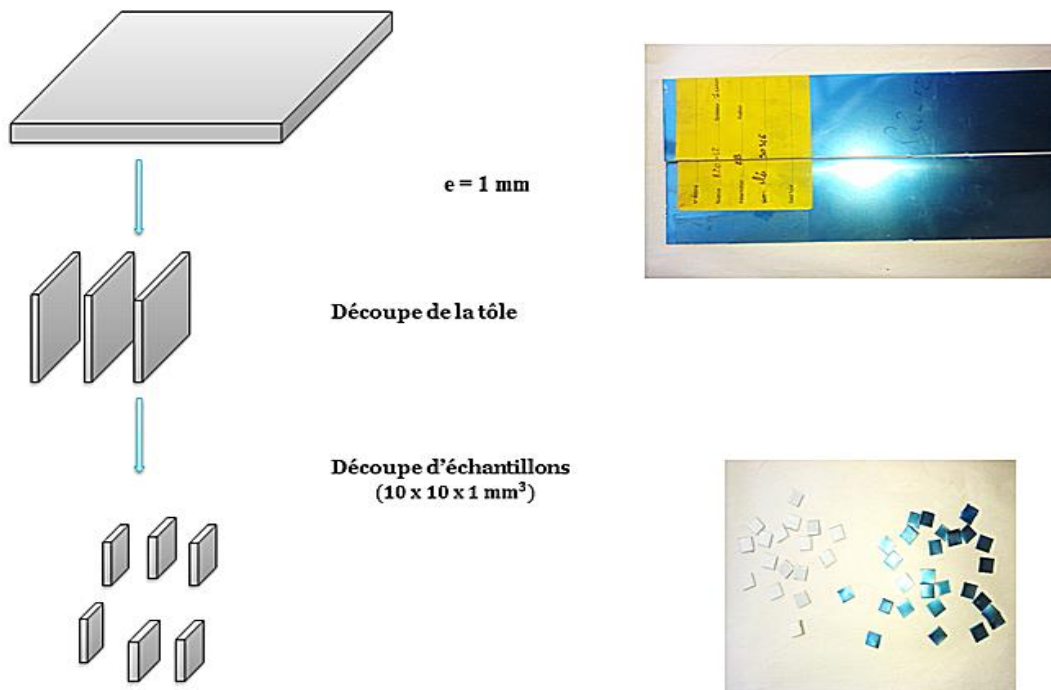


Figure III.2 : Schéma de découpe des tôles et prélèvements des échantillons .

Le traitement de revenu consiste à chauffer les échantillons jusqu'à une température donnée et de les maintenir à cette température pendant un temps donné. Son but est l'obtention des propriétés mécanique requises. De plus il supprime partiellement ou totalement les contraintes internes dus à la trempe.

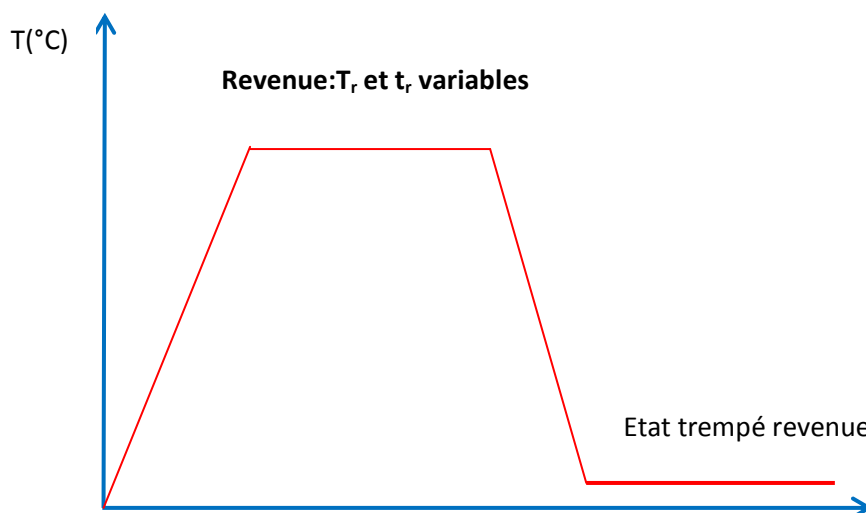


Figure III.3 : traitement thermique de revenu.

Les revenus ont été aussi réalisés dans un four à résistance électrique. A chaque valeur de température (200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C et 900°C), on a effectué un revenu à différents temps de maintien (30 mn, 1h, 2h, 4h, 8h, 16h, 32h, et 64h) (figure III.4).

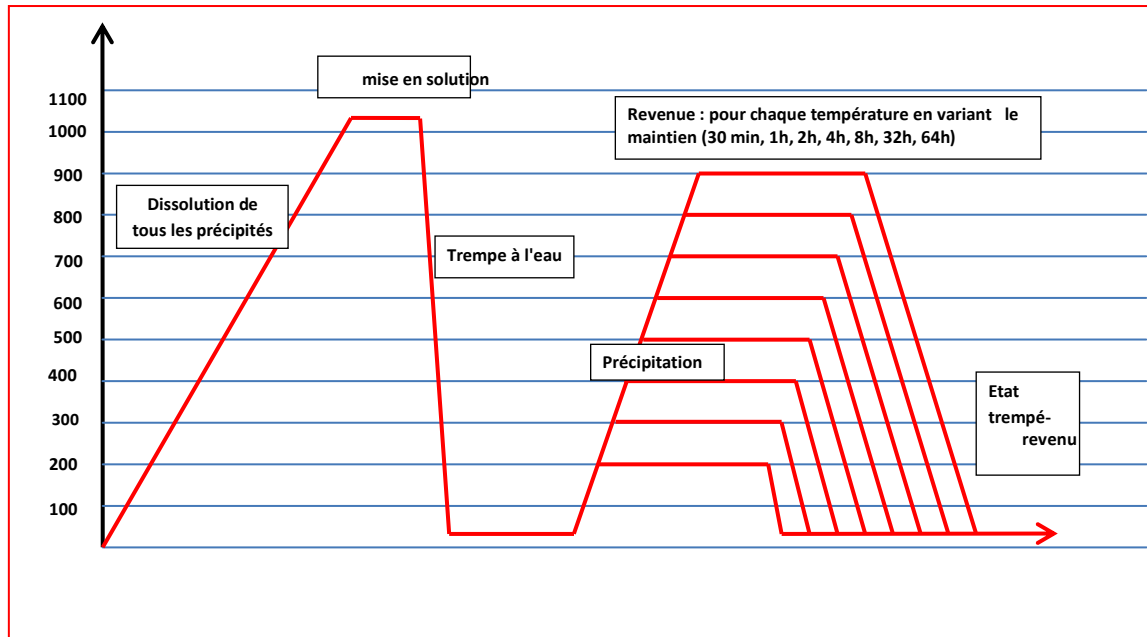


Figure III.4 : schéma de principe des évolutions métallurgiques engendrées par les traitements thermiques d'austénitisation, trempe et revenu.

III.2. Aciers étudiés

Les aciers concernés par cette étude sont deux nuances d'aciers inoxydables austénitiques 304 et 309 communément désigné R20-12 selon la norme ASTM (American Society for Testing and Materials).

III.2.1. Composition chimique et microstructure

❖ R20-12 (309)

Le R20-12 est un acier inoxydable austénitique à basse teneur en carbone et en azote. Fortement chargé en chrome, sa résistance à la corrosion est très élevée par rapport à un acier inoxydable austénitique plus classique de type 18-9 (AISI 304). Cette nuance est désignée par 1.4828 par la norme américaine ASTM ou par X15CrNiSi20-12 par la norme française AFNOR. Sa composition chimique à la sortie d'usine est donnée dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Composition chimique massique de l'acier R20-12

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	S	P	Al	N	Ti	Nb
0,031	1,91	1,71	12,67	19,48	****	0,001	0,023	****	****	****	****

Cet acier se caractérise par une teneur en chrome très élevée de l'ordre de 20%, une teneur bien supérieure aux 10-11% nécessaires à l'inoxidabilité. La teneur en nickel est

également très forte, plus de 12%, afin d'assurer la structure austénitique à basse température. Il est très chargé en éléments d'addition, chrome et nickel notamment mais également Si, Mn et Mo. D'autre part, les teneurs en interstitiels sont réduites à de bas niveaux afin de limiter la précipitation de carbures de chrome à moyenne température.

❖ 304

Le matériau 304 est un acier inoxydable austénitique à basse teneur en carbone. Bien chargé en chrome, sa résistance à la corrosion est très grande. Il est la nuance de base des aciers austénitiques. Cette nuance est désignée par 1.4301 par la norme américaine et par X5CrNi18-10 la norme française. Sa composition chimique à la sortie d'usine est donnée le tableau III.2.

Tableau III.2 : Composition chimique massique de l'acier 304

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	S	P	Al	N	Ti	Nb
0,048	0,534	0,882	8,4	18,24	0,16	0,0006	0,02	****	0,059	0,001	0,018

III.3. Caractérisation

Elle est subdivisée en deux parties, la première microstructurale où l'on met en évidence les joints de grains, les macles et différentes phases qui apparaissent, ainsi que leurs taux dans la structure. C'est donc une approche qualitative et quantitative des phases persistantes. L'autre mécanique qui nous a permis de déterminer l'effet de la précipitation, et en particulier sur les sites privilégiés de germination des carbures (s'il ya lieu), on pense notamment aux joints de grains et les parois des macles.

III.3.1. Préparation des échantillons

Avant toute observation, il faut préparer la surface de l'échantillon. Les échantillons ont été préparés selon les étapes suivantes :

a. Enrobage

L'enrobage se fait pour faciliter le polissage et l'observation par le microscope ; nous utilisons un enrobage à froid. Il consiste à mettre les échantillons dans des petits moules puis on remplit ces moules par une résine thermodurcissable que nous avons préparé. Après un certain temps la résine se solidifie, et on obtient des échantillons enrobés (figure III.5).

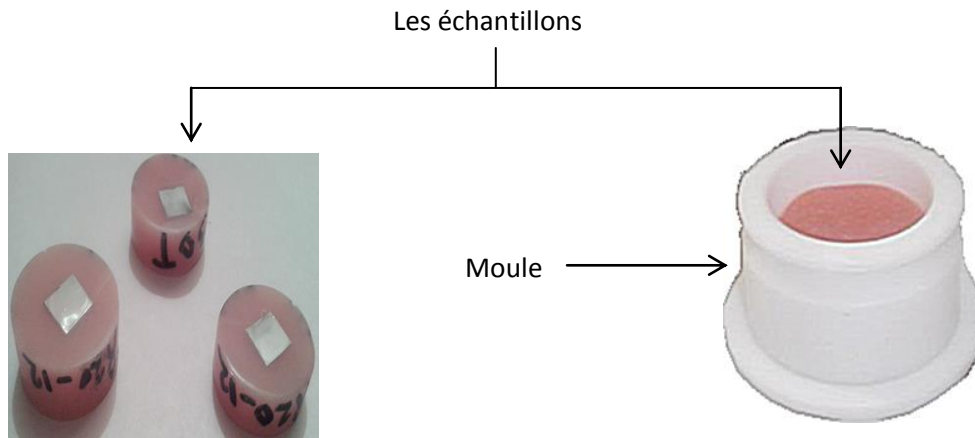


Figure III.5 : Photos des échantillons enrobé à froid.

b. Polissage

Le polissage consiste à rendre la surface plane et brillante de façon à ce qu'elle ne présente aucune rayure susceptible de gêner l'examen ultérieur, on procède par frottement du métal sur des abrasifs de plus en plus fins ; on prolonge l'action de chacun d'eux jusqu'à ce que les raies créées par le produit précédent disparaissent. Cette condition est facile à constater si l'on prend soin de rayer l'échantillon rigoureusement dans un certain sens avec un abrasif, et dans le sens perpendiculaire avec le suivant. Cette opération est effectuée sur une polisseuse mécanique (fig. III.6) tournant à une vitesse d'environ 300 tr/min. Pour chaque papier l'abrasion dure environ 2 à 3 min.



Figure III.6: Polisseuse mécanique à deux plateaux.

Le polissage comporte deux phases principales :

- **Polissage grossier (abrasion) :** passer les échantillons enrobés sur des papiers abrasifs de granulométrie décroissante (600, 800, 1000 et 1200).

- **Polissage de finition** : il est réalisé sur du papier feutre à l'aide de poudre d'alumine et pate diamanté de granulométrie de 0,3.

Lors du polissage, il est indispensable de suivre les consignes suivantes :

- Utiliser un lubrifiant (eau) pour éviter l'échauffement de l'acier ;
- A chaque fois que la granulométrie est changée, il faut effectuer une rotation de 90° pour éliminer les stries ;
- A la fin de chaque granulométrie, le disque de la polisseuse doit être rincé pour éviter la contamination ;
- A la fin du polissage, la surface de nos échantillons a un aspect miroir et les échantillons doivent être rincés à l'eau et séchés à l'air chaud.

c. Attaque électrolytique et chimique

Après avoir préparé les échantillons, il faut leur effectuer une attaque afin de mettre en évidence les différentes phases présentes et les précipitations qui ont lieu. Dans notre étude, nous avons utilisé l'attaque électrolytique pour l'acier inoxydable 304 et une attaque chimique pour l'acier inoxydable R20-12.

L'attaque électrolytique consiste à utiliser une source de courant extérieure. L'échantillon est placé à l'anode du circuit électrique provoquant ainsi une oxydation des éléments de certaines zones de la surface (fig. III.7).

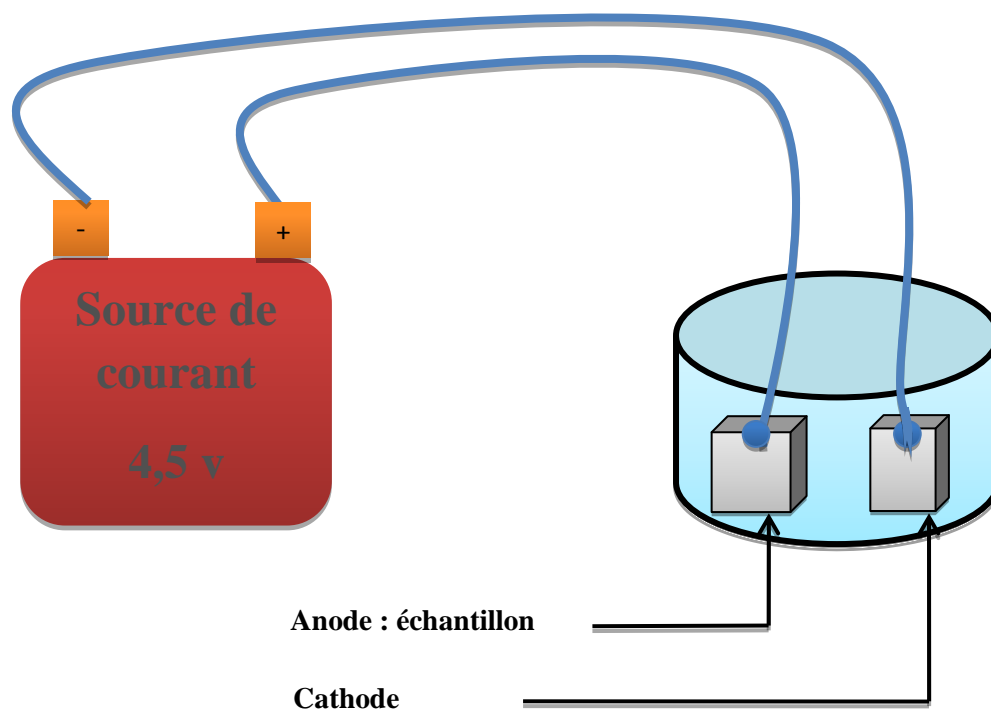


Figure III.8 : schéma du dispositif d'attaque électrolytique.

Nous avons effectué deux attaques avec deux solutions différentes :

- L'électrolyte utilisé pour l'attaque électrolytique est une solution composée de 50% de HNO_3 et 50 % H_2O .
- La solution utilisée pour l'attaque chimique est une solution d'eau régale 85 % H_2O , 10 % HNO_3 et 5 % HCl .

Après l'attaque, on lave soigneusement dans un courant d'eau, et on sèche dans un jet d'air sous pression.

Les paramètres des deux attaques utilisées sont donnés dans le Tableau III.3.

Tableau III.3 : paramètres des attaques appliquées.

Aciers	Type d'attaque	solution	Temps d'attaque
304	électrolytique	50 % HNO_3 et 50 % H_2O	3 s à 10 s
R20-12	chimique	85 % H_2O , 10 % HNO_3 et 5 % HCl	30 mn

III.3.2. Observation microscopique

L'observation des microstructures a été réalisée à l'aide d'un microscope métallographique de la marque OPTIKA M.789 (figure III.9) qui permet l'observation des échantillons, avec différents agrandissements. Ce microscope est connecté à un ordinateur muni d'une caméra numérique, en utilisant le logiciel « OPTIKA VIEW » de traitement d'image.



Figure III.9 : Microscope optique utilisé.

III.3.3. Traitement d'images

Pour le traitement et l'analyse d'images obtenues par microscope optique, nous avons utilisé le logiciel Image J. Ce dernier est un logiciel Développé en langage JAVA qui permet d'effectuer plusieurs opérations. Les étapes suivies pour l'analyse des images sont :

1. La lecture des images qui représentent les micrographies d'un même échantillon pour cela on clique sur la commande Import puis Image Sequence.
2. Sélectionner toutes les micrographies choisies
3. Imposer une échelle

Une image numérique est composée de pixels. Une des premières opérations classiques est donc de convertir la taille des pixels en longueur physique. Pour cela, il faut prendre une échelle sur l'image. A l'aide de l'outil "straight line", on peut tracer une ligne entre les extrémités de cette échelle. La longueur de la ligne (en pixels) s'affiche sur la barre d'outils. Pour passer des pixels à une longueur physique, allé sur Analyse/Set Scale... et indiquer l'unité de mesure et la longueur dans la case "known distance" (figure III.10).

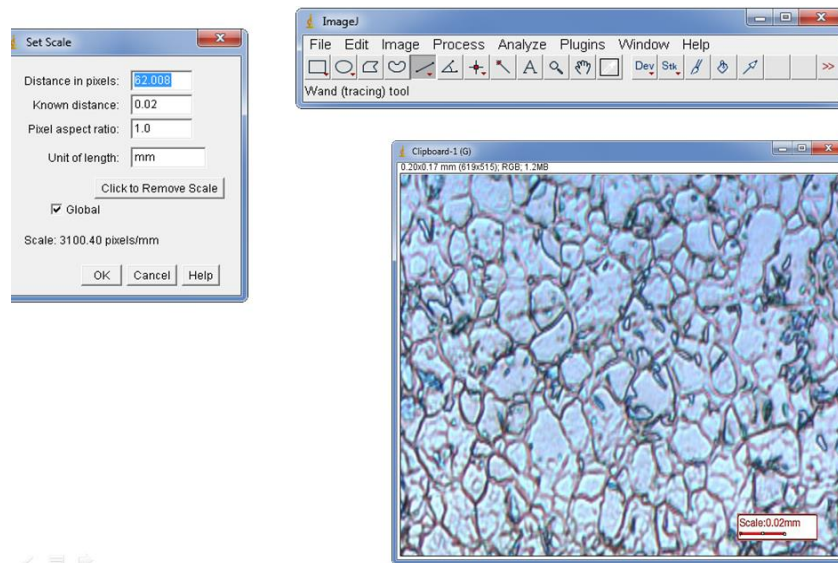


Figure III.10 : La méthode pour imposer une échelle sur logiciel Image j

4. Pour bina riser les micrographies il faut tout d'abord transformer la couleur en échelle de gris en allant sur **Image/Type/8-bit**. Ensuite on définit un seuil en niveau de gris (figure III.11).

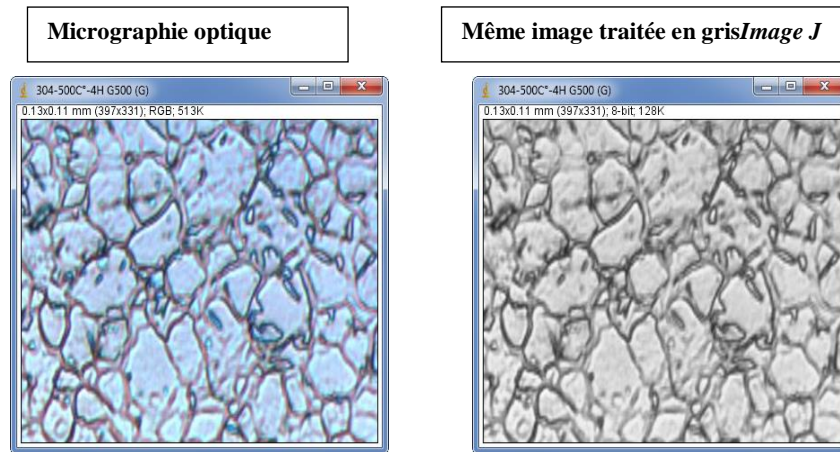


Figure III.11: microstructure 304 revenue à 500C° pendant 4h et leur image transformé en gris 8-bit (logiciel Image J).

5. Pour séparer le noir du blanc en allant sur Image/Adjust/Threshold. Il suffit de faire glisser le curseur (figure III.12).

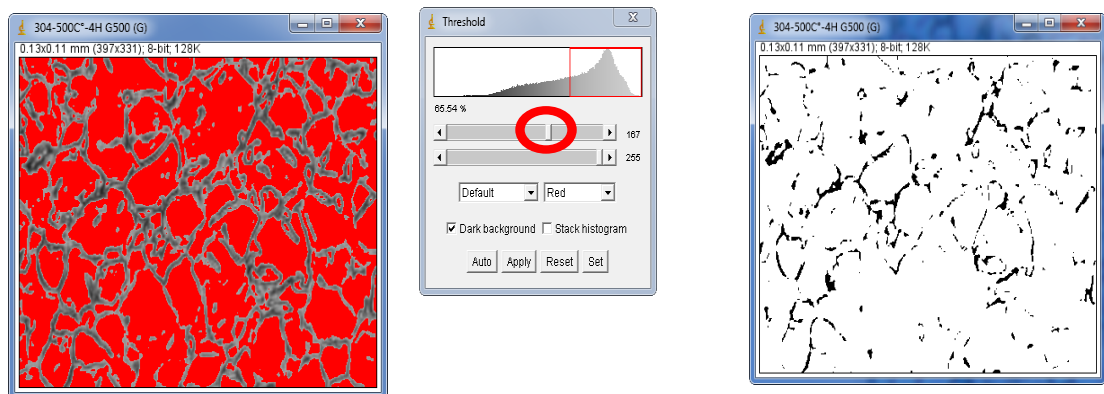


Figure 3.12 : Localisation des joints de grains de 304, micrographie optique traitée avec le logiciel Image J

6. en niveau de gris qui sépare le "noir" du "blanc" grâce à Image/Adjust/Threshold en utilisant la commande Process puis choisir la commande Binary ensuite MakeBinary (figure III.13).

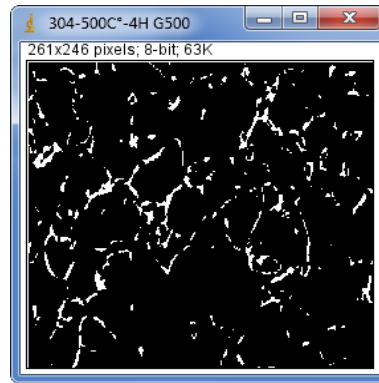


Figure III.13 : binarisation d'une image de la microstructure 304 revenue à 500C° pendant 4h

7. Sélectionner les mesures voulues en allant vers la commande Analyze puis Set Measurements ensuite choisir les mesures, pour notre cas on choisit Area Fraction (figure III.14).

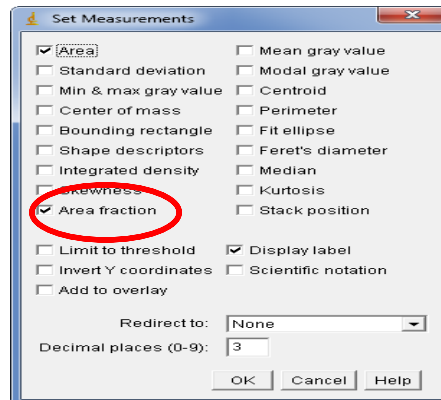


Figure III.14 : la fonction Set Measurements

8. Mesurer le taux des joints de grains en cliquant sur la commande Analyze puis Mesure.

Label	Area	%Area
1 304-500C°-4H G500	0.014	94.657
2 304-500C°-4H G500	0.014	5.348

Figure III.15: Résultat final du Taux mesuré.

Pour calculer la taille moyenne des grains on impose une échelle pour :

1. Passer des pixels à une longueur physique, aller sur Analyse/Set Scale... et indiquer l'unité de mesure et la longueur dans la case "known distance" (figure III.16).

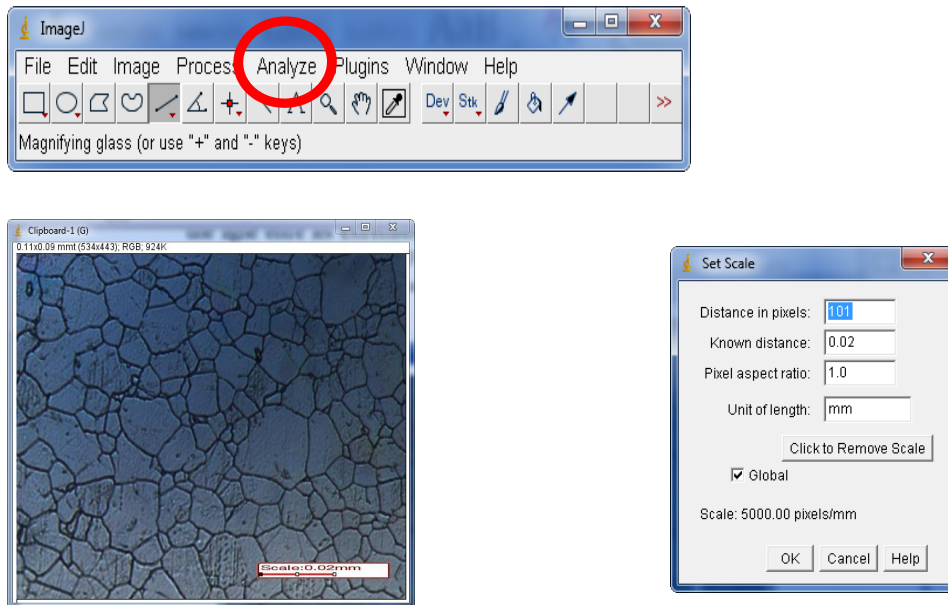


Figure III.16: La méthode pour imposer une échelle sur logiciel Image j

2. Bina riser les micrographies en allant sur Image/Type/8-bit. Ensuite on définit un seuil en niveau de gris (figure III.17).

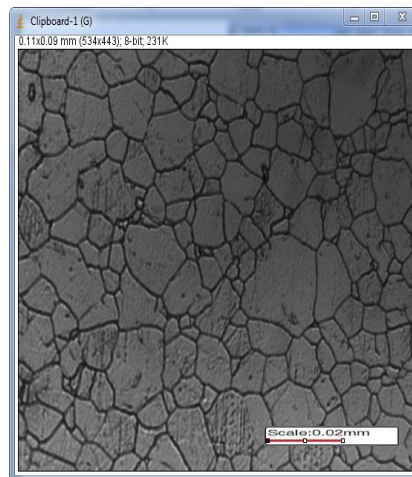


Figure III.17 : Microstructure 304 revenue à 700C° pendant 4h transformé en gris 8-bit (logiciel Image J)

3. Séparer le noir du blanc en allant sur Image/Adjust/Threshold. Il suffit de faire glisser le curseur (figure III.18).

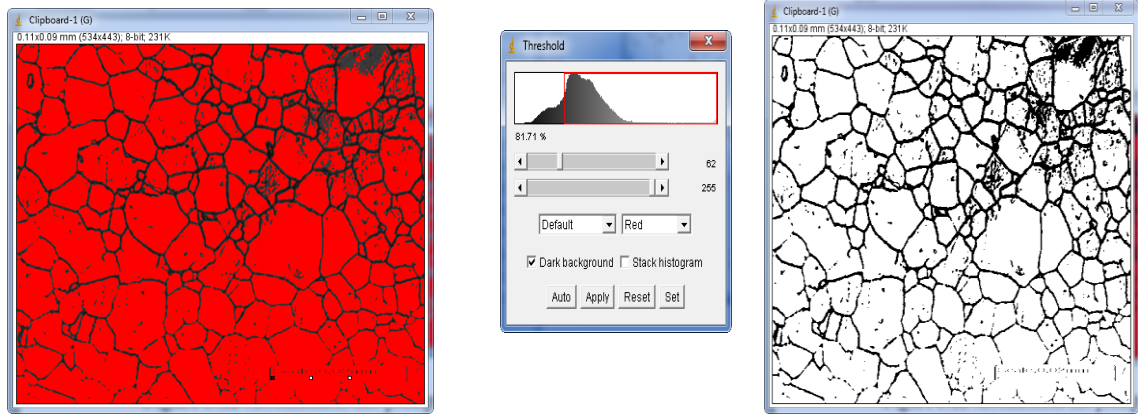


Figure III.18 : Séparation de grain et joint de grain par couleur avec le logiciel Image J

4. Séparer le "noir" du "blanc" (au niveau de gris) grâce à Image/Adjust/Threshold en utilisant la commande Process puis choisir la commande Binary ensuite MakeBinary (figure III.19).

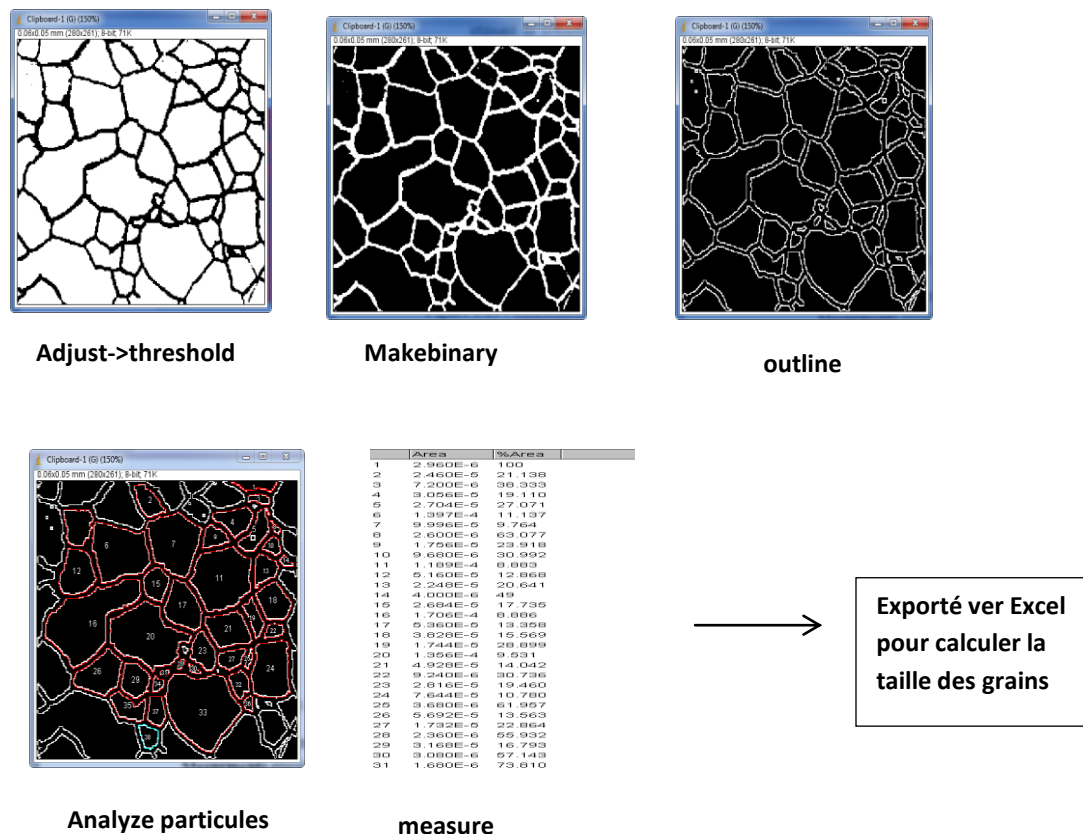


Figure III.19 : Les étapes pour calculer la taille des grains

On peut utiliser une autre méthode pour le calcul de la taille moyenne des grains basé sur les étapes suivantes :

- dessiner plusieurs droites
- calculer la longueur de chaque droite (analyze → mesure)

- diviser la longueur par le nombre des grains
- puis faire la moyenne

III.4. Caractérisation mécanique

Les essais de micro dureté sont destinés à définir les propriétés à l'intérieur des grains, soit de la matrice, soit de ses divers constituants. Les différents profils de microdureté HV de tous de nos échantillons étudiés ont été réalisés au Département de Métallurgie de l'Ecole Nationale Polytechnique par un microduromètre (fig. III.20), muni d'un micro-endenteur de type Vickers et équipé d'un microscope aux grossissements 100 et 500, de charge minimale de 10g et de charge maximale de 1 kg.



Figure III.20 : Micro-duromètre utilisé.

Chapitre IV
Résultats et Interprétations

Nous allons en premier lieu, présenter nos résultats et en second lieu nous essaierons de les interpréter.

IV.1. Résultats

Nous avons identifié et vérifié la structure de nos aciers étudiés à l'aide du diagramme de Pryce et Andrew. En effet le calcul de chrome et de nickel équivalent pour nos aciers donne le résultat suivant :

$$\begin{aligned} Cr_{eq(304)} &= 19.229 & Cr_{eq(R20-12)} &= 22.345 \\ Ni_{eq(304)} &= 12.051 & Ni_{eq(R20-12)} &= 14.455 \end{aligned} \quad \text{et}$$

On reportant ce résultat sur le diagramme Pryce et Andrew (figure IV.1), on voit bien que la structure de nos aciers étudiés est bien austénitique.

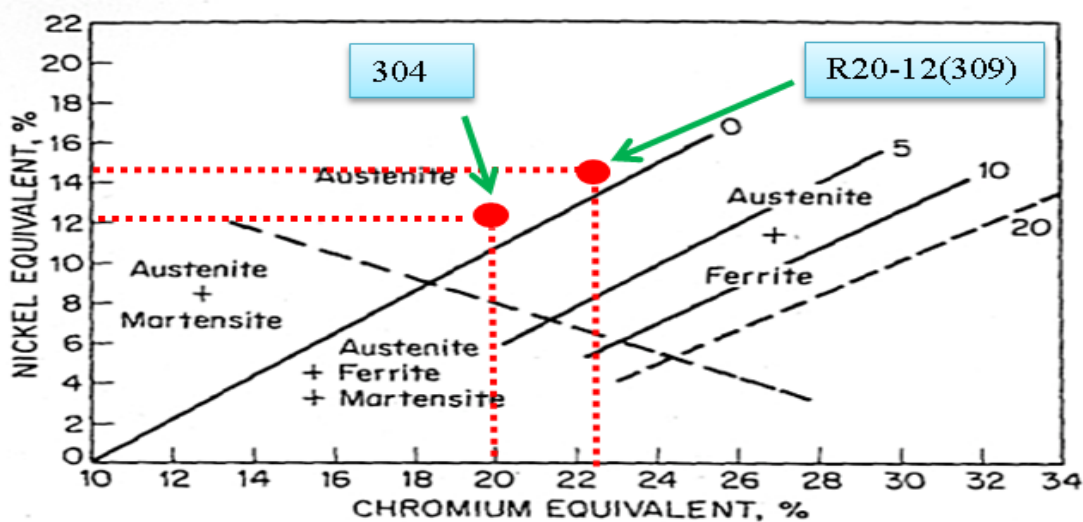


Figure IV.1 : Positionnement de nos deux aciers sur le diagramme Pryce et Andrew.

IV.1.1. Evolution de la microstructure

Nous allons présenter les micrographies obtenues sur nos deux nuances en fonction de la température et du temps de revenu.

❖ 304

La figure IV.2 représente les micrographies à l'état brut de réception et à l'état normalisé de 304. Les figures IV.3, IV.4, IV.5 et IV.6 représentent les micrographies à l'état revenu de 304, respectivement pour les températures 600, 700, 800 et 900°C et pour des différents temps de maintien.

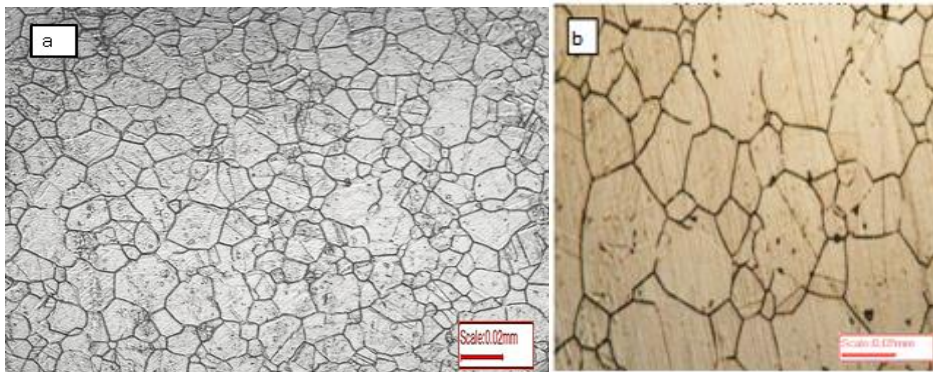


Figure IV.2 : Les micrographies à l'état a – brut de réception, b – normalisé de 304.

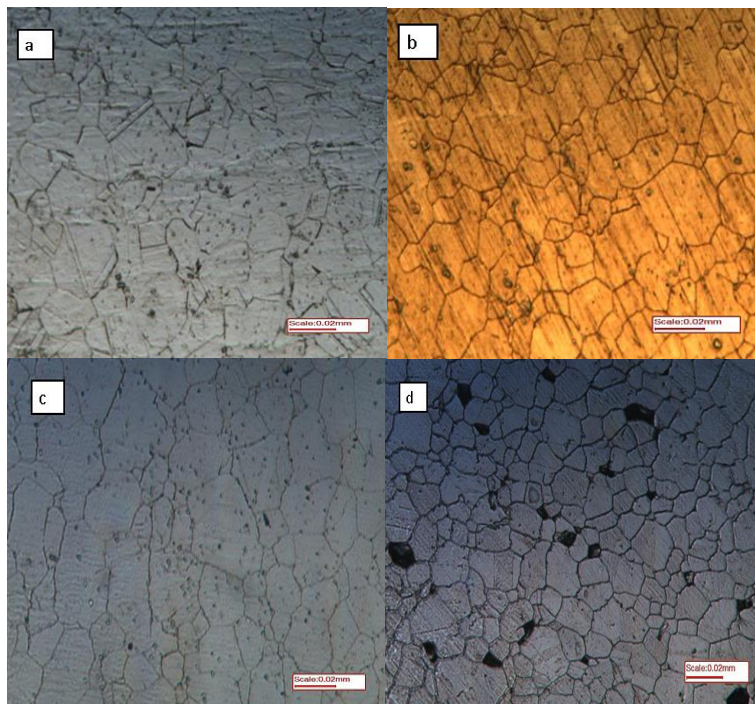
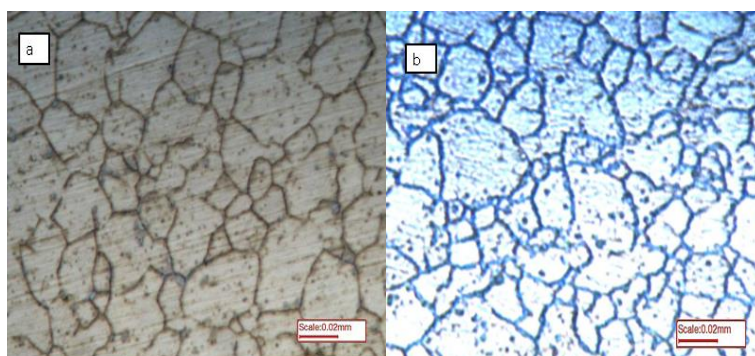


Figure IV.3 : Les micrographies de revenu de 304 à $T = 600^{\circ}\text{C}$ et t, a -1h, b – 4h, c – 32h, d – 64h.



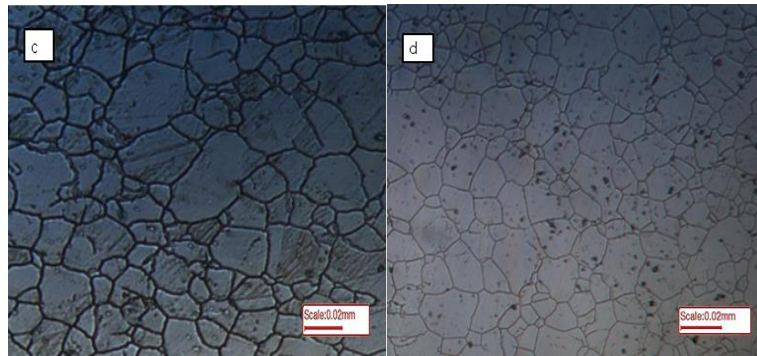


Figure IV.4 : Les micrographies de revenu de 304 à $T = 700^{\circ}\text{C}$ et t, a - 1h, b - 8h, c - 32h, d - 64h.

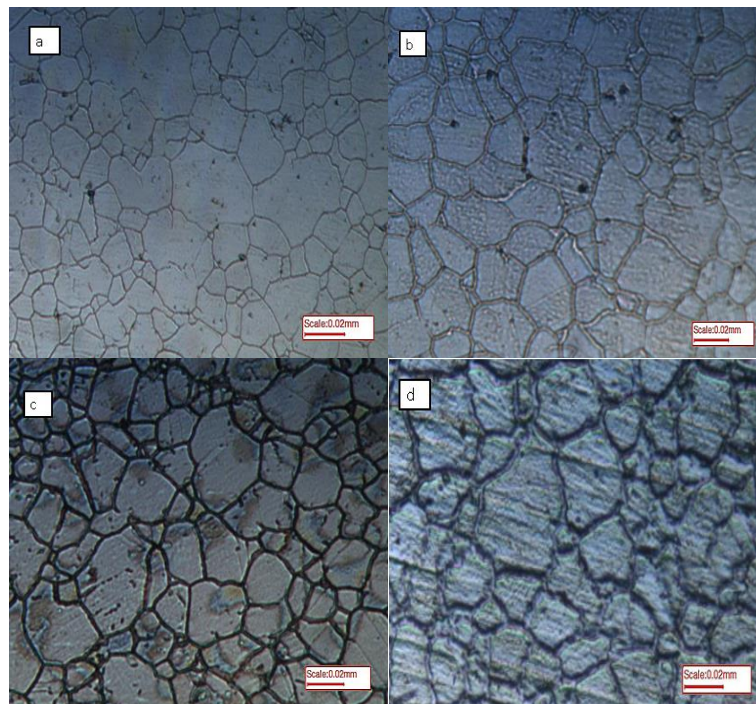
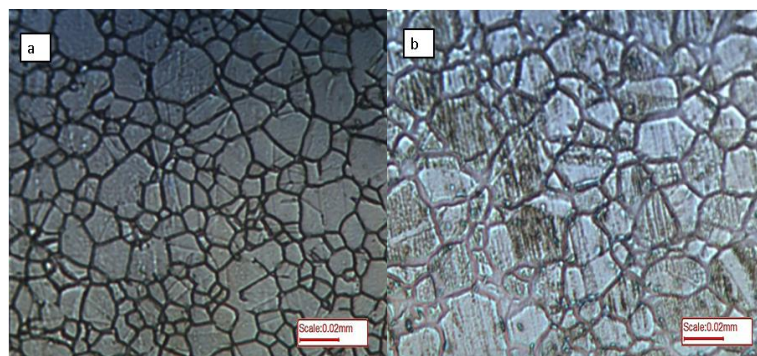


Figure IV.5 : Les micrographies de revenu de 304 à $T = 800^{\circ}\text{C}$ et t, a - 30h, b - 1h, c - 8h, d - 32h.



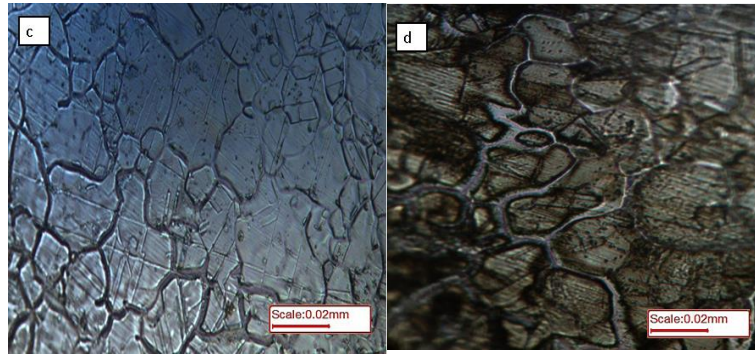


Figure IV.6 : Les micrographies de revenu de 304 à $T = 900^{\circ}\text{C}$ et t, a - 1h, b – 4h, c – 32h, d – 64h.

❖ R20-12

La figure IV.7 représente les micrographies à l'état brut de réception et à l'état normalisé de R20-12. Les figures IV.8, IV.9, IV.10 et IV.11 représentent les micrographies à l'état revenu de R20-12, respectivement pour les températures 600, 700, 800 et 900°C et pour des différents temps de maintien.

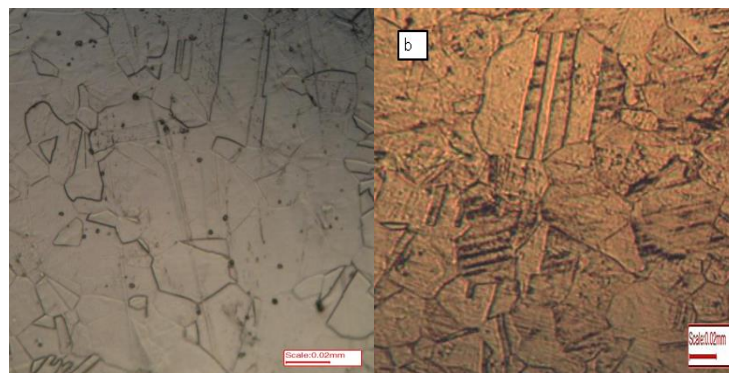
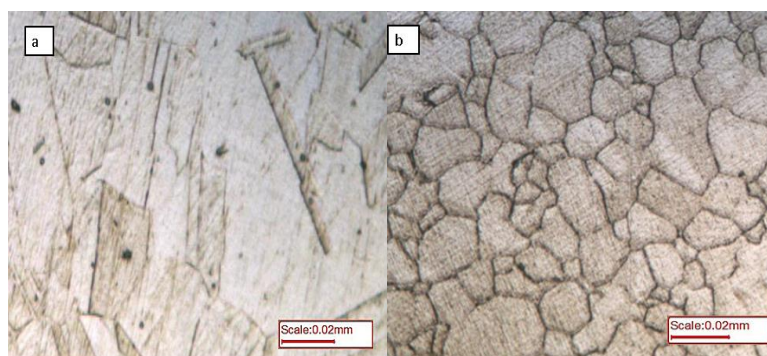


Figure IV.7 : Les micrographies à l'état a – brut de réception, b – normalisé de R20-12.



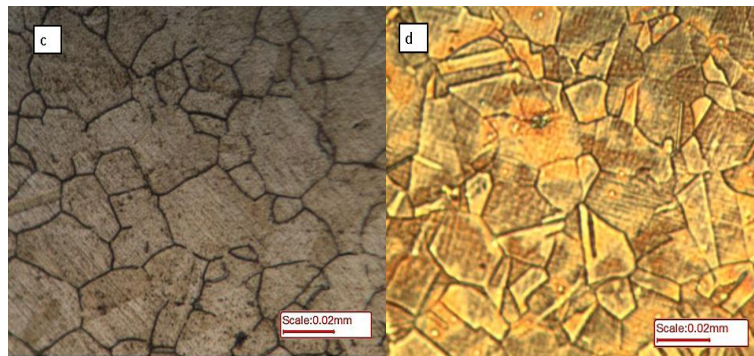


Figure IV.8 : Les micrographies de revenu de R20-12 à $T = 600^{\circ}\text{C}$ et t, a - 1h, b - 8h, c - 32h, d - 64h.

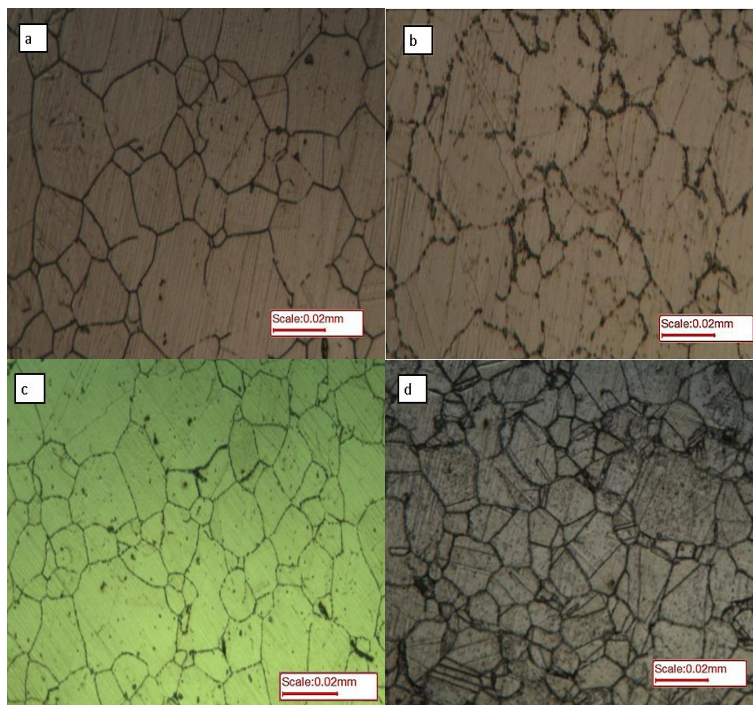


Figure IV.9 : Les micrographies de revenu de R20-12 à $T = 700^{\circ}\text{C}$ et t, a - 4h, b - 8h, c - 32h, d - 64h.

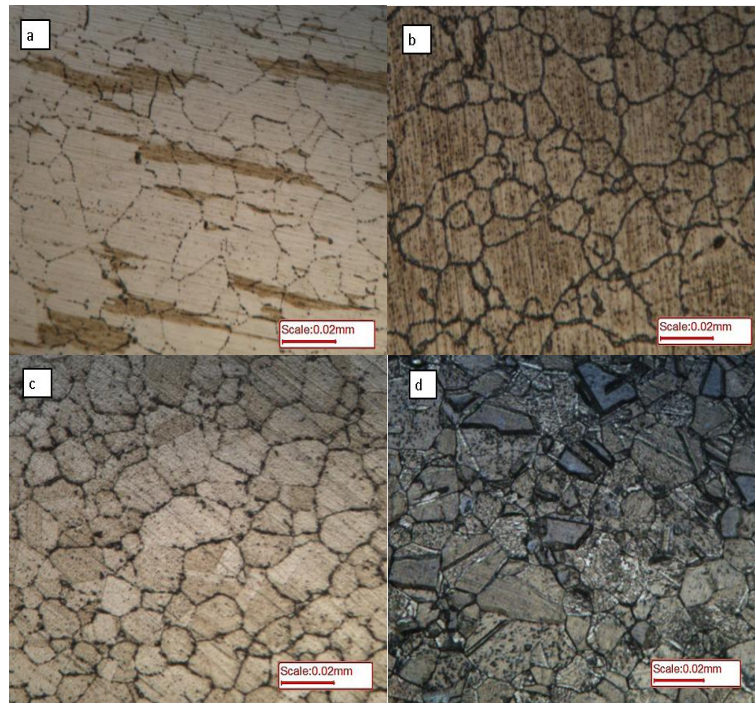


Figure IV.10 : Les micrographies de revenu de R20-12 à $T = 800^{\circ}\text{C}$ et t, a - 4h, b - 8h, c - 32h, d - 64h.

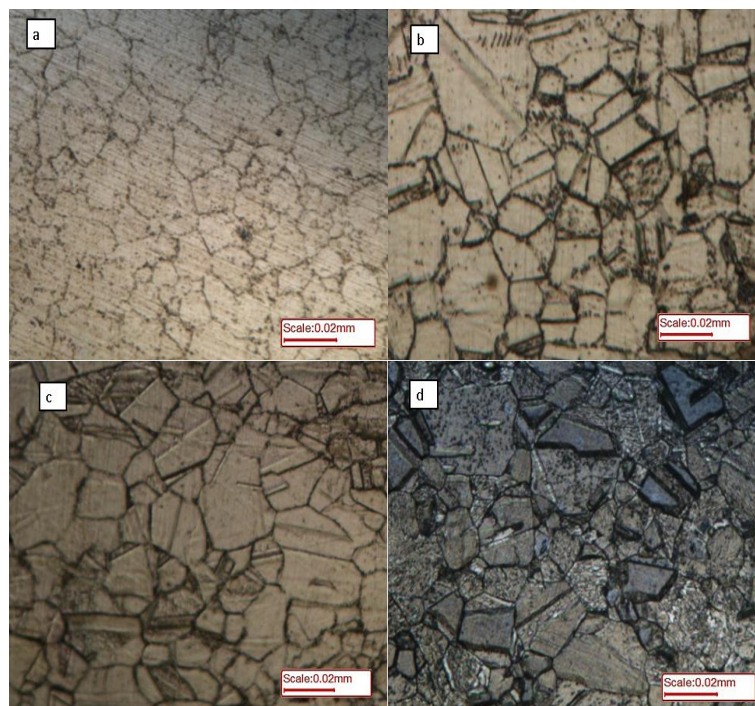


Figure IV.11 : Les micrographies de revenu de R20-12 à $T = 900^{\circ}\text{C}$ et t, a - 30h, b - 4h, c - 32h, d - 64h.

IV.1.2. Evolution de la taille des grains

Le tableau IV.1 et l'histogramme de la figure IV.12 donne la valeur moyenne de la taille des grains de nos deux nuances étudiées à l'état brut de réception et à l'état normalisé.

matériau	La taille des grains à l'état brut (μm)	La taille des grains après hypertrempe (μm)
304	8.5	38.4
R20-12	9.3	35.2

Tableau IV.1 : La taille moyenne des grains de 304 et R20-12 à l'état brut de réception et à l'état normalisé.

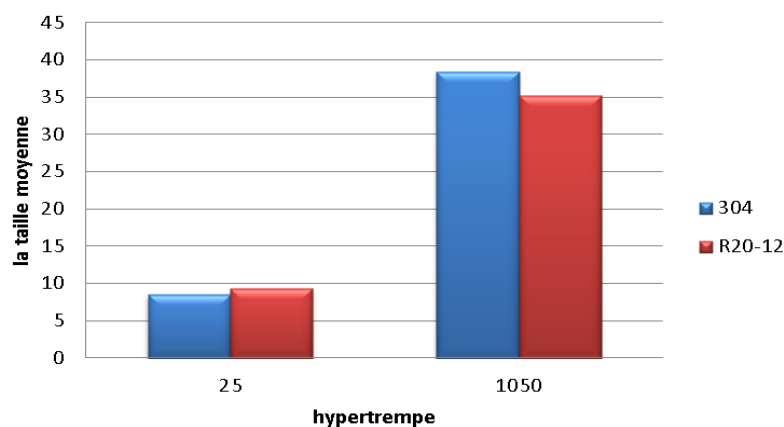
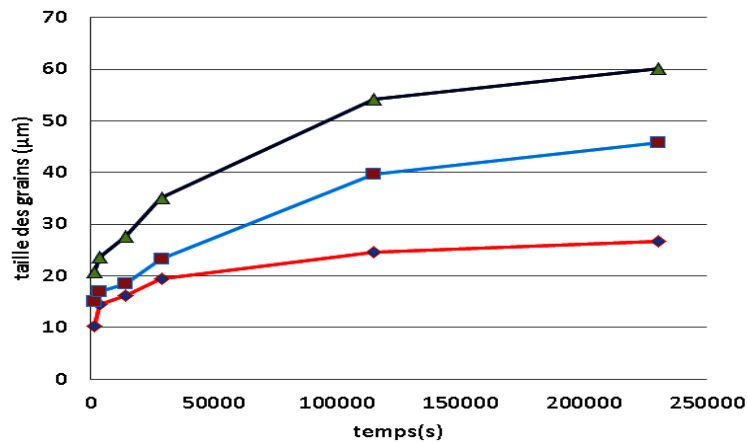


Figure IV.12 : Influence de l'hypertrempe sur la taille moyenne des grains.

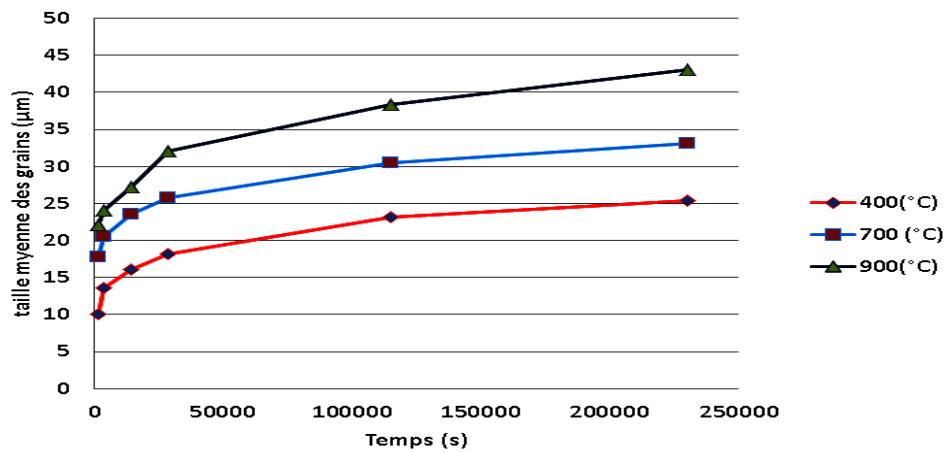
Le tableau IV.2 et les courbes de la figure IV.13 donne l'évolution de la valeur moyenne de la taille des grains de nos deux nuances étudiées à l'état revenu en fonction du temps de maintien.

Tableau IV.2 : Evolution de la taille moyenne des grains de 304 et R20-12 à l'état revenu en fonction du temps de maintien.

T°C		400	700	900
t(s)				
1800	304	10,32	15,063	20,846
	R20-12	10,112	17,845	22,1
3600	304	14,432	16,859	23,682
	R20-12	13,546	20,54	24,12
14400	304	16,221	18,532	27,632
	R20-12	16,142	23,6	27,21
28800	304	19,521	23,312	35,123
	R20-12	18,21	25,78	32,12
115200	304	24,616	39,621	54,138
	R20-12	23,12	30,45	38,41
230400	304	26,723	45,832	60,013
	R20-12	25,45	33,121	43,12



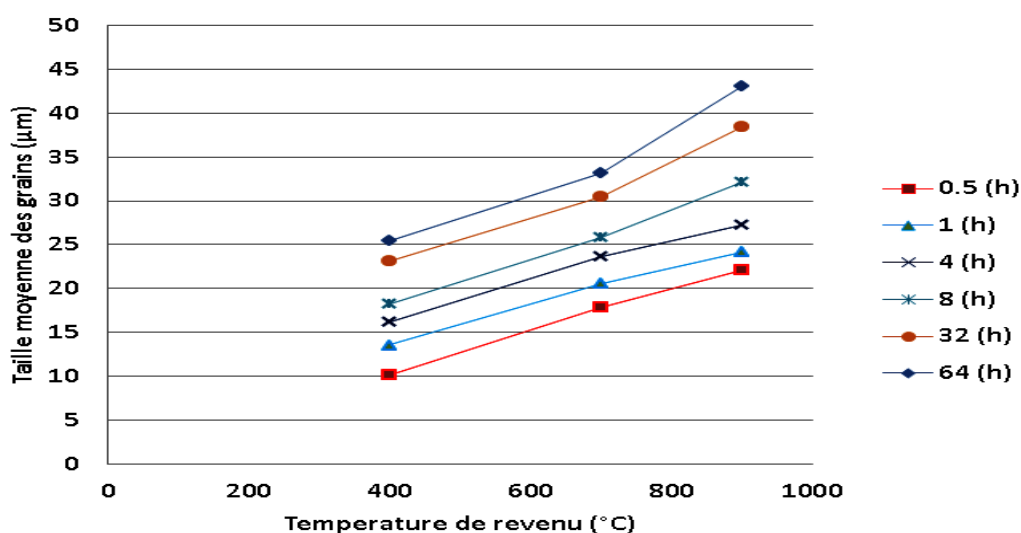
a



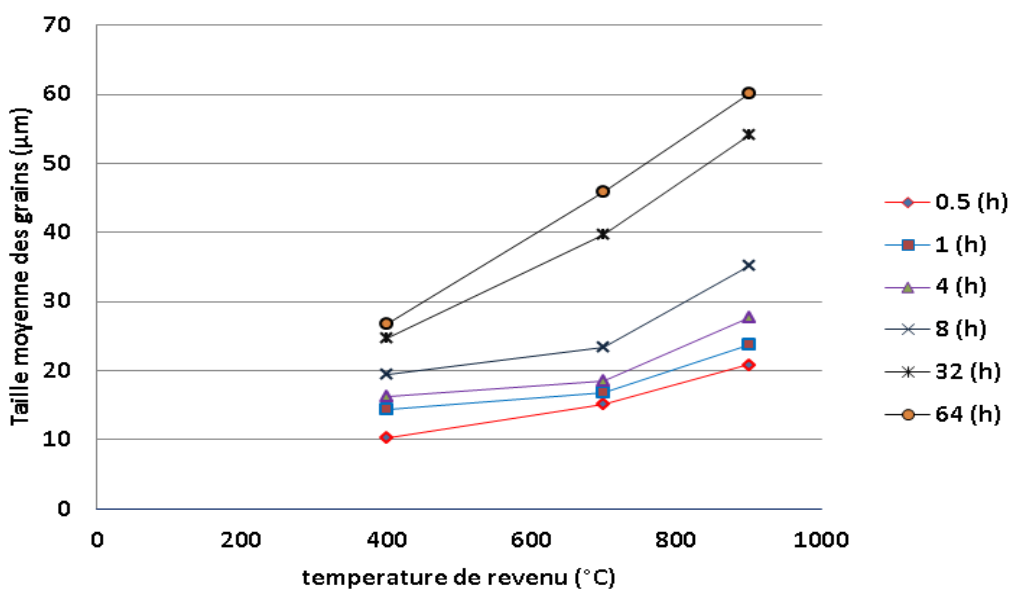
b

Figure IV.13 : Evolution de la valeur moyenne de la taille des grains en fonction du temps de maintien à l'état revenu de a – 304, b – R20-12.

Les courbes de la figure IV.14 donne l'évolution de la valeur moyenne de la taille des grains de nos deux nuances étudiées à l'état revenu en fonction de la température de revenu.



a



b

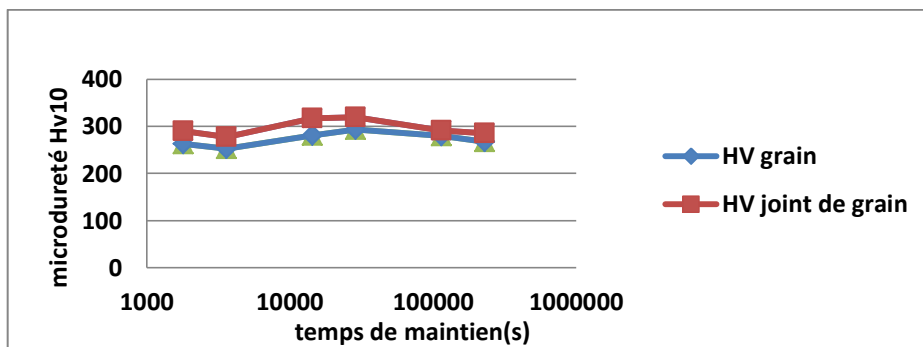
Figure IV.14 : Evolution de la valeur moyenne de la taille des grains en fonction de la température de revenu à l'état revenu de a – 304, b – R20-12.

IV.1.3. Evolution de la micro dureté des phases au cours du revenu

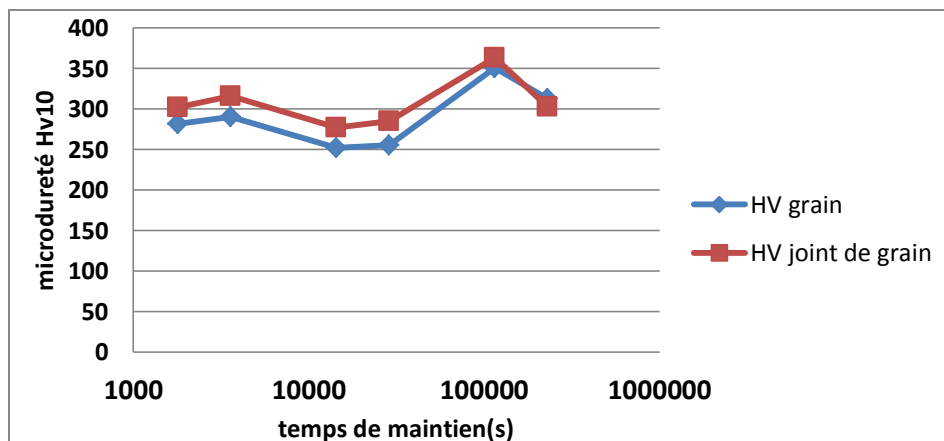
Le tableau IV.3 donne la valeur de la micro dureté des phases de nos deux nuances étudiées à l'état brut de réception et à l'état normalisé. Les courbes de la figure IV.15, IV.16, IV.17et IV.18 donne l'évolution de la micro dureté des phases de nos deux nuances étudiées à l'état revenu en fonction de la température du revenu et du temps de maintien.

Tableau IV.3 : Valeur de la micro dureté des phases de 304 et R20-12 à l'état brut de réception et à l'état normalisé.

l'état		Brut de réception		normalisé	
matériaux		304	R20-12	304	R20-12
zone	grain	257	220	240	206.6
	joint de grain	327.5	301	307.5	253

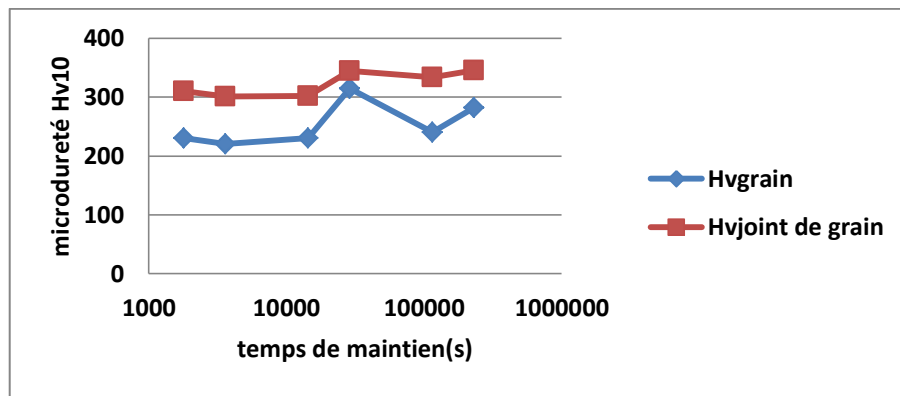


a

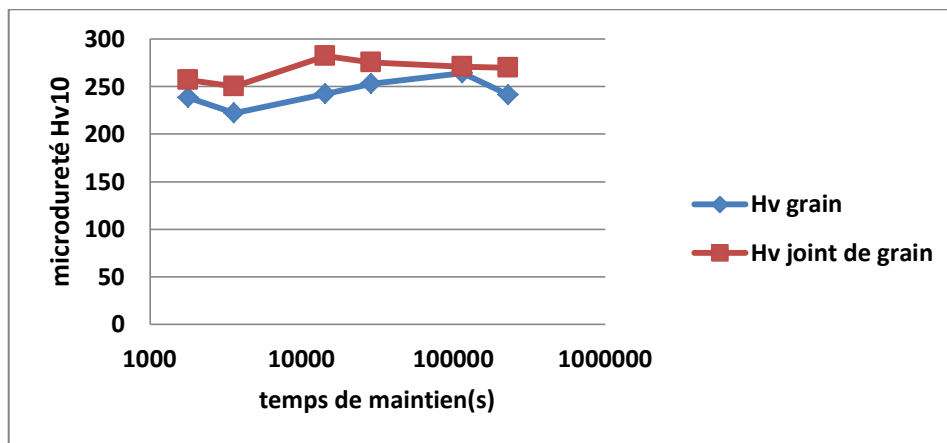


b

Figure IV.15 : Evolution de la micro dureté des phases de 304 en fonction du temps de maintien pour T égale à a – 500°C, b – 800°C.



a



b

Figure IV.16 : Evolution de la micro dureté des phases de R20-12 en fonction du temps de maintien pour T égale à a – 500°C, b – 800°C.

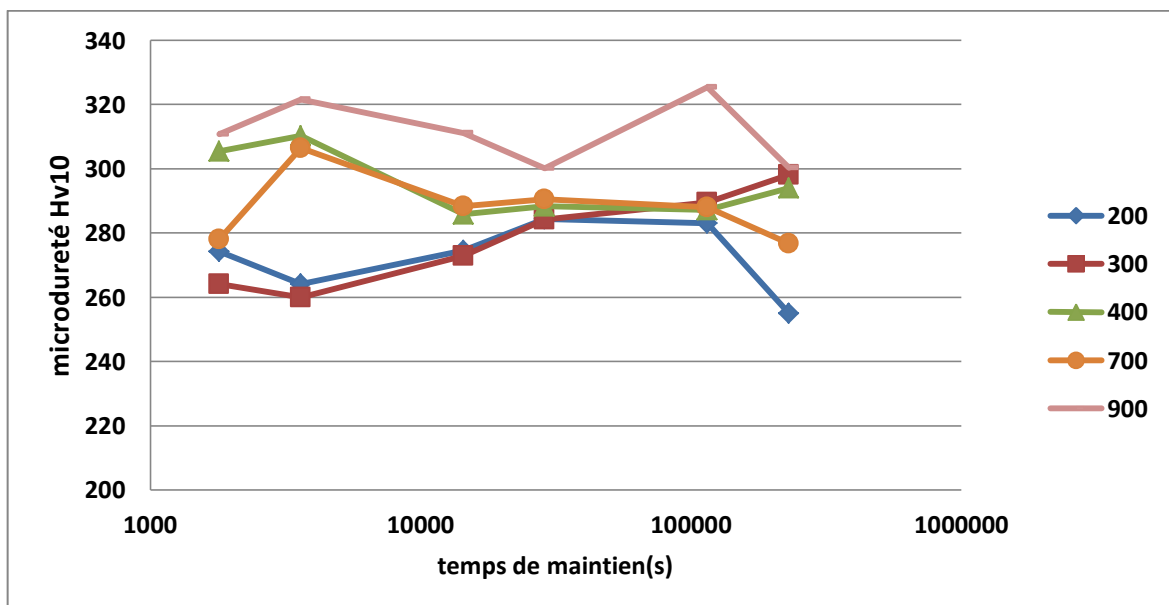


Figure IV.17 : Evolution de la micro dureté des phases de 304 en fonction du temps de maintien pour les différentes valeurs de température de revenu étudiées en °C.

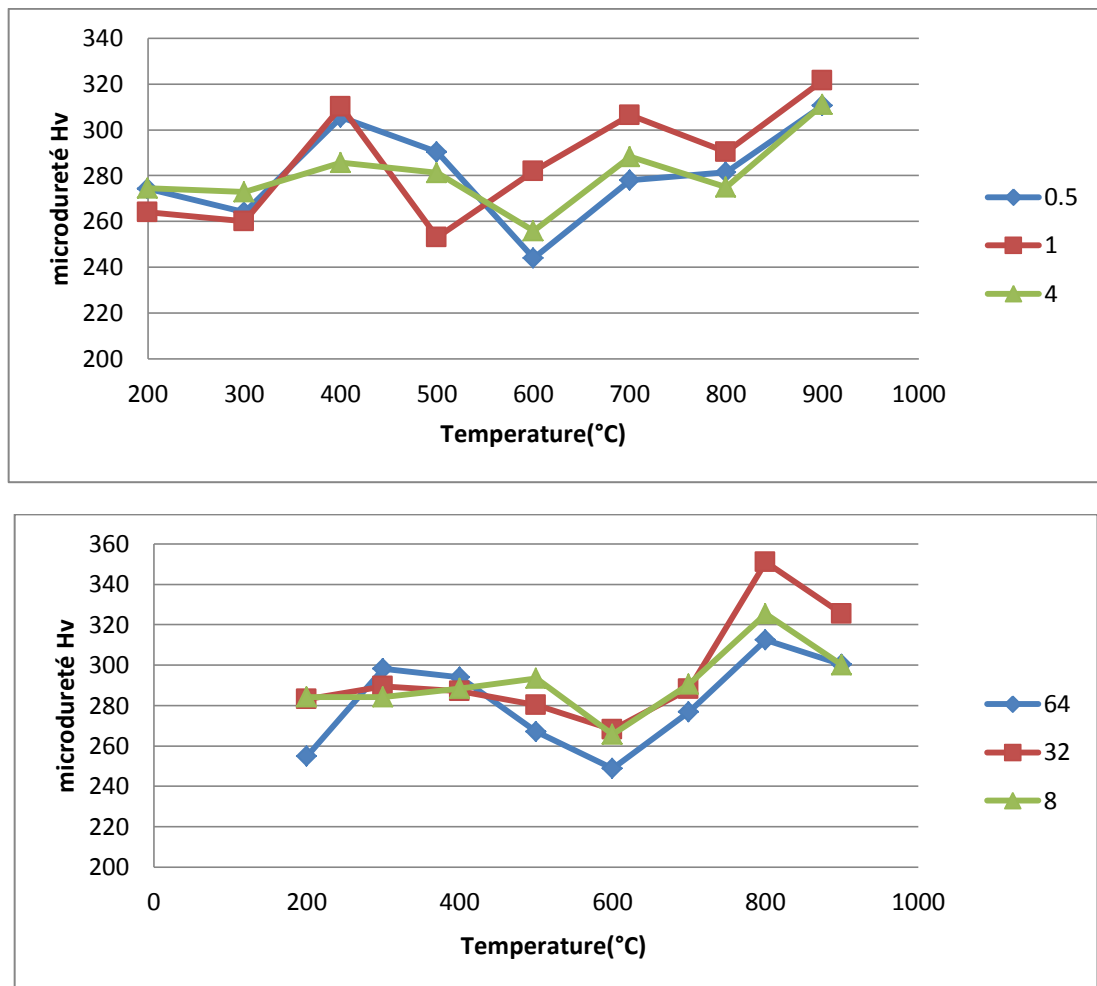


Figure IV.18 : Evolution de la micro dureté des phases de 304 en fonction de la température de revenu pour les différentes valeurs du temps de maintien étudiées en s.

IV.2. Interprétations

Nous allons interpréter les microstructures, l'évolution de la taille des grains et l'évolution de la micro dureté des phases revenues. On essaiera à la fin de modéliser la cinétique de nos traitements de revenu en se basant sur les résultats d'analyse d'image de nos microstructures obtenues sur 304 et R20-12.

IV.2.1. Microstructures

L'observation métallographique de ces deux aciers inoxydables austénitiques à l'état brut de réception et à l'état normalisé (figure IV.2 et IV.7) révèle une structure homogène à grains présentant des angles vifs. Cette structure classique s'identifie facilement à la structure austénitique d'un acier, qui se reconnaît par la présence de macles et par la forme polyédrique des grains. Les grains sont distribués d'une façon non uniforme. L'attaque électrolytique a permis d'éliminer les macles sur les microstructures de 304.

Les microstructures à l'état revenu de nos deux nuances étudiées deviennent plus sombres au fur et à mesure que la température de revenu et le temps de maintien augmentent (figure IV.6 et figure IV.11).

Celle-ci s'explique par le fait que plus on augmente la température et le temps de maintien de revenu, les macles deviennent de plus en plus incohérentes avec la matrice, ce qui augmente le nombre de leurs parois. Et en plus, comme les joints de grains sont des sites privilégiés à la précipitation, leur densité augmente, à cause de la diffusion des éléments d'addition vers eux. La teneur en carbone étant très limitée dans nos deux aciers, on ne nous pourra pas observer les carbures à l'échelle du microscope optique.

IV.2.2. L'évolution de la taille moyenne des grains

La taille moyenne des grains a été estimée à l'aide d'un logiciel de l'analyse d'image. Cependant on a fait quelques hypothèses grossières (assimilation par seuillage les grains sombres à des joints de grains, l'hétérogénéité de l'éclairage, la présence des macles et des inclusions) qui peuvent influencer les valeurs trouvées.

L'histogramme de la figure IV.12 montre taille moyenne des grains normalisés est trois fois plus grand que celle de l'état brute de réception (tôles laminées).

Les courbes de la figure IV.13 montrent que l'allure de l'évolution de la taille moyenne des grains en fonction du temps de maintien est identique à la courbe de la cinétique physique. Et que la taille moyenne des grains augmente avec la température de revenu.

Les courbes de la figure IV.14 confirment l'augmentation de la taille moyenne des grains avec la température de revenu et elle est linéaire. Cette linéarité va conforter l'absence des carbures dans nos deux aciers à l'état revenu. Elles montrent aussi, qu'elle augmente aussi avec le temps de maintien.

Le grossissement de grain austénitique observé est lié principalement au mouvement du joint d'interface γ/γ .

Il est à remarquer que l'analyse micrographique révèle la présence de deux principaux types de joints :

- Les joints de macle parallèles aux plans cristallins (111) de la matrice. Du fait de leur faible énergie (joints cohérents), ces joints sont stables dans le temps malgré la température élevée et n'interviennent pas dans le processus de grossissement des grains.
- Les joints incohérents dont l'énergie d'interface est relativement plus élevée, peuvent - sous l'action de la température se déplacer dans la matrice entraînant le grossissement du grain. Ce déplacement provoque la disparition de certains grains dont le rayon de courbure des joints est convexe en faveur d'autres dont le même rayon et concave.

Ceci conduit généralement à la disparition des grains de petites tailles encerclés par un nombre limité de joints convexes, en faveur des grains de plus grandes.

IV.2.3. Evolution de la micro dureté des phases au cours du revenu

L'étude de l'évolution de la micro dureté de la phase selon le temps de maintien pour une température de revenu donnée, permet de nous renseigner sur l'existence ou non des carbures.

La micro dureté des phases de nos deux aciers est presque la même pour les deux états initiaux (brut de réception et normalisé).

En regardant les courbes de l'évolution de la micro dureté de la phase en fonction du temps de maintien pour nos deux aciers (figure IV.15 et IV.16), on constate qu'elle reste presque constante. Cette constance est confirmée sur les courbes de l'évolution de la micro dureté des phases de 304 en fonction du temps de maintien pour les différentes valeurs de température de revenu étudiées (figure IV.17).

Les courbes de l'évolution de la micro dureté des phases de 304 en fonction de la température de revenu pour les différentes valeurs du temps de maintien étudiées (figure IV.18) n'ajoutent aucune information sur la présence ou non des carbures dans nos deux aciers.

La dureté des joints de grains (puits des défauts,...) est supérieure à celle du grain austénitique.

L'effet de la précipitation sur les caractéristiques mécaniques des aciers inoxydables austénitiques à bas carbone dépend principalement de la taille des précipités.

Conclusion générale

L'objectif principal de notre travail est de caractériser les structures issues lors d'hypertrempe à l'eau après divers maintiens à bas et haute température. Il était également prévu de déterminer l'impact de ces structures sur le comportement mécanique.

Nous avons étudié les deux nuances des aciers inoxydables austénitiques 304 et R20-12 (309).

Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- La microstructure de l'état brute de réception et de l'état normalisé présente une structure homogène à grains présentant des angles vifs.
- Les microstructures à l'état revenu de nos deux nuances étudiées deviennent plus sombres au fur et à mesure que la température de revenu et le temps de maintien augmentent.
- La taille moyenne des grains normalisés est quatre fois plus grande que celle de l'état brute de réception (tôles laminées).
- La taille moyenne des grains augmente avec la température de revenu, avec le temps de maintien et elle est linéaire.
- Cette linéarité va conforter l'absence des carbures dans nos deux aciers à l'état revenu.
- La valeur de la micro dureté des phases de nos deux aciers est presque la même pour les deux états initiaux (brut de réception et normalisé).
- L'évolution de la micro dureté de la phase en fonction du temps de maintien pour nos deux aciers est presque constante. Cette constance est confirmée sur les courbes de l'évolution de la micro dureté des phases de 304 en fonction du temps de maintien pour les différentes valeurs de température de revenu étudiées et elle n'ajoute aucune information sur la présence ou non des carbures dans nos deux aciers.
- La dureté des joints de grains (puits des défauts,...) est supérieure à celle du grain austénitique.

Perspectives

Mon travail a abouti à certains nombre de résultats, mais il est certain qu'il est nécessaire de les affiner par d'autres investigations notamment l'utilisation de la microscopie électronique à balayage pour confirmer ou infirmer la précipitation ou non des carbures et déterminer leurs natures. L'utilisation de caractérisation par les ondes ultrasonores permet de déterminer avec précision la taille des grains.

Références bibliographiques

- [1] "Etude des propriétés mécaniques des aciers inoxydables austénitiques en fonction du taux de déformation", M. Grine, PFE, ENP juin 2012.
- [2] "Etude de l'évolution des propriétés mécaniques des aciers inoxydables austénitiques 304L, 310 et 316L en fonction du taux d'écrouissage", A. Iskounen, PFE, ENP juin 2013.
- [3] "Étude multi-expérimentale des évolutions métallurgiques en température et de leur incidence sur les propriétés mécaniques usuelles d'un acier inoxydable martensitique APX4 " Thèse Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Bourgogne Discipline : Physique– Chimie; le 17 septembre 2010.
- [4] I.M. Bernstein and D. Peckner, "Handbook of Stainless Steels, McGraw Hill", 1977.
- [5] A. Vignes, J. Philibert, Y. Bréchet et P. Combrade, "Métallurgie, du minerai au matériau, Masson", 1998.
- [6] L. Pryce and K.W. Andrews, J. "Iron Steel Inst", 1960.
- [7] Thèse pour obtenir le grade de docteur "étude de l'endommagement en fatigue thermique des aciers inoxydables F17TNb et R20-12 pour application automobile" Le 17 décembre 2004.
- [8] Site Internet www.ugine.fr.
- [9] "ASM International, Metals Handbook - Properties and Selection: Irons, Steels and High-Performance Alloys, vol. 1", 1990.
- [10] N.A. Waterman and M.F. Ashby, Elsevier Materials Selector, vol. 1, Elsevier science pub. 1991.
- [11] B. Weiss and R. Stickler, Phase Instabilities During High Temperature Exposure of 316 Austenitic Stainless Steel, Metallurgical Transactions, 1972.
- [12] T. Sourmail, Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels, Materials Science and Technology, 2001.
- [13] J.K.L. Lai, A Review of Precipitation Behaviour in AISI Type 316 Stainless Steel, Materials Science and Engineering, 1983.
- [14] Site internet "Grade 304 vs 304L Austral Wright Metals Australia.Htm" 2014.
- [15] P. Marshall, Austenitic Stainless Steels - Microstructure and Mechanical Properties, Elsevier applied science pub. 1984.
- [16] B. Baroux, P. Lacombe et G. Beranger, Les aciers inoxydables, ed. de physiques 1990.
- [17] J.A. Scott, J.E. Spruiell, C.S. Ary and R.L. Hardin, Microstructural Stability of Thermal-Mechanically Pretreated Type 316 Austenitic Stainless Steel, Metallurgical Transactions, 1973.
- [18] J. Barcik and B. Brzycka, Chemical composition of σ phase precipitated in chromium-nickel austenitic steels, Metal Science, 1983.
- [19] S.K. Ray, S.L. Mannan and G. Sasikala, Kinetics of transformation of delta ferrite during creep in a type 316(N) stainless steel weld metal, Materials Science and Engineering, A359 2003.
- [20] E. Folkhard, Welding Metallurgy of Stainless Steels, Springer 1984.
- [21] J.K.L. Lai and C.A.P. Horton, Some Effects of Thermal Aging and Grain Size on the Creep Behaviour of a Cast of AISI 316 Stainless Steel, Materials Science and Engineering 1982.
- [22] L.P. Stoter, Thermal ageing effects in AISI type 316 stainless steel, Journal of Materials Science, 1981.

- [23] K.A. Taylor, Solubility Products for Titanium-, Vanadium-, and Niobium-Carbide in ferrite, Scripta Metallurgica et Materialia, 1995.
- [24] J.D. Gates and R.A. Jago, Effect of nitrogen contamination on intergranular corrosion of stabilized ferritic stainless steels, Materials Science and Technology, 1987.
- [25] J.L. Moiron, L'Ecole de l'Acier, Formation Usinor 2001.
- [26] M. L. SUMPTER. Johnson-Mehl-Avrami Kinetics of Intracellular Ice Formation in Confluent Tissue Constructs. Master of Science. Georgia Institute of Technology. 2004.