

## DÉPARTEMENT DE METALLURGIE

Mémoire de Magistère :

*THÈME*

Caractérisation de la précipitation de la phase sigma  
au sein d'un acier inoxydable austéno-ferritique 2205

*Dirigé par :*

*Pr. BOUABDALLAH Mabrouk*

*Présenté par :*

*Bachir Bouiadjra Hichem*

*Président du jury : Mr Salhi Said*

*Professeur*

*Rapporteur : Mr bouabdallah Mabrouk*

*Professeur*

*Membre du jury : Mr Djaghlal Mohamed Lamine*

*Maître de conférence*

*Membre du jury : Mr Abadli Kamel*

*Chargé de cours*

*Membre du jury : Mr Belhadef Iakhlef*

*Chargé de cours*

**DECEMBRE 2007**

**E.N.P, B.P 182, 10 Avenue Hassen Badi, El-harrach,Alger.**

## Plan de Travail :

Introduction Générale : .....	4
CHAPITRE 1 : LES ACIERS INOXYDABLES .....	8
1.1 Structures et diagrammes d'équilibres des aciers inox: .....	9
1.1.1 Diagramme d'Équilibre binaires : .....	9
1.1.1.1 Diagramme binaire Fe-C : .....	9
1.1.1.2 : Diagramme binaire Fe-Cr : .....	9
1.1.1.3 Diagramme binaire fe-ni : .....	11
1.1.1.4 Diagramme binaire fe-n : .....	11
1.1.2. Diagramme d'équilibre ternaire : .....	14
1.1.2.1 Diagramme ternaire fe-cr-c : .....	14
1.1.2.2 Diagramme ternaire fe-cr-ni : .....	17
1.1.3 Diagramme d'Équilibre quaternaire fe-cr-ni-c : .....	18
1.2 Les aciers inoxydables bi-phasés « Duplex » : .....	23
1.3 Élaboration et fabrication des aciers Duplex : .....	24
1.3.1 Elaboration et moulage : .....	24
1.3.2 Transformation : .....	25
1.3.3 Soudage : .....	25
1.4 Transformations structurales dans l'acier Duplex : .....	26
1.4.1 Températures au dessous de 600 C° : .....	26
1.4.2 Températures comprises entre 600 C° et 1050 C° : .....	27
1.4.3 Températures supérieures à 1050 C° : .....	29
1.5 Influence de différents paramètres sur les propriétés Mécaniques des aciers Duplex : .	30
1.5.1 La structure : .....	30
1.5.2 La composition : .....	31
1.5.3 Superplasticité des aciers inoxydables Duplex : .....	32
1.5.4 Le traitement thermique : .....	32
1.6 Résistance à la corrosion : .....	33
1.6.1 Influence des Éléments d'alliage : .....	34
1.6.2 Influence de la structure : .....	34
1.6.3 Résistance aux différents types de corrosion rencontrés : .....	35
CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE .....	37
2.1 Le mode opératoire : .....	38
2.1.1 Le découpage : .....	38
2.1.2 Traitement thermique : .....	39
2.1.3 L'enrobage : .....	39
2.1.4 Le polissage : .....	39
2.1.5 La micrographie : .....	39
2.1.6 la micro-dureté : .....	41
2.1.7 Diffraction Des Rayons X : .....	41
2.1.8 Traitement informatique des données : .....	48

CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS .....	56
3.1 Présentation des micrographies :.....	57
3.1.1. Les micrographies par attaque chimique :.....	57
A- Le grossissement X 200 :.....	57
B- Le grossissement X 500 : .....	58
c- Le grossissement X 1000 : .....	59
3.1.2 Les micrographies par attaque ÉLECTROLYTIQUE : .....	60
3.2 Identification des phases par micro-dureté :.....	61
3.3 Identification des phases par diffraction aux RX :.....	62
3.4 Mesure du taux de phase sigma.....	70
3.4.1 Application Atlas : .....	70
3.4.2 Application Matlab :.....	73
<b>Conclusion Générale :</b> .....	<b>77</b>

## Introduction Générale :

Les aciers sont définis comme étant l'assemblage du fer et du carbone couplés à d'autres éléments d'alliages. Les aciers dits : inoxydables, se caractérisent par une teneur en carbone  $\leq 1.20\%$  et une teneur en chrome  $\geq 10,5\%$ . Ils se subdivisent en deux sous groupes suivant la teneur en Ni ( $< 2.5\%$  et  $\geq 2.5\%$ ). Leurs compositions leur confèrent une excellente tenue à la corrosion couplée à des propriétés mécaniques remarquables (résistance mécanique, ténacité et ductilité), qui couvrent une très grande plage de températures allant du domaine cryogénique aux températures dépassant les  $1000\text{ C}^\circ$ .

Ils contiennent souvent très peu de carbone pour éviter toute précipitation de carbures néfastes à l'acier, mais d'autre part, ces aciers sont riches en éléments d'alliages susceptibles d'influencer les propriétés structurelles comme le molybdène (alphagènes), manganèse et nickel (gammagènes) ou le titane, le cuivre, le niobium.

La découverte des aciers inoxydables est liée directement à celle du cuivre, faite par le chimiste français Nicolas-Louis Vauquelin en 1797 [1], qui fut le premier à pouvoir l'isoler. Le premier effet « inoxydable » a été remarqué en 1821 par le savant Berthier qui mit en évidence l'analogie entre la résistance du Fer-Chrome à la corrosion et sa teneur en chrome.

Au début du vingtième siècle, différentes études furent publiées sur les aciers inoxydables martensitiques à 13% Cr, ferritiques à 17% Cr, austénitiques et aciers à durcissement par précipitation. Ce n'est qu'en 1930 que furent découverts les aciers inoxydables biphasés ou Duplex par J. Hochmann.

La première élaboration industrielle d'aciers inox a été réalisée par le savant Harry Brearley en 1913 dans le cadre d'aciers martensitiques à Sheffield. Il aura fallu attendre près de cinquante ans pour pouvoir apprécier l'exploitation des aciers inox dans l'industrie.

L'intérêt grandissant des industriels pour les aciers inox s'explique par leur facilité de mise en forme, un facteur d'allègement important, la facilité à nettoyer et désinfecter et un recyclage à 100%. Le tableau suivant (Tab1.1) montre les critères de choix d'un acier inox suivant le domaine d'application [2].

Tableau 1 : Choix d'un acier inoxydable, en fonction des principaux critères techniques, pour les principales applications					
Applications	Famille de nuances	Résistance à la corrosion	Caractéristiques mécaniques	Formage, emboutissage et cintrage	Soudage
Équipement pour la restauration collective, les hôpitaux, l'industrie alimentaire, l'industrie laitière, la fermentation et le stockage du vin, etc.	Austénitiques Fe-Cr-Ni-(Mo)	***	*	*	**
Ustensils ménagers, évier.	Austénitiques Fe-Cr-Ni	***	*	***	*
Echappement automobile	Ferritiques Fe-Cr-(Ti/Nb)	**	**	***	*
Cuves d'appareils électroménagers	Austénitiques Fe-Cr-Ni Ferritiques Fe-Cr-(Ti)	**	*	***	**
Structures pour matériels de transport	Austénitiques Fe-Cr-Ni-(N) Ferritiques Fe-Cr	**	***	**	**
Couteaux, instruments chirurgicaux	Martensitiques Fe-Cr-(Ni-Mo)	**	***		
Équipements pour les industries chimiques et papetières.	Austénitiques Fe-Cr-Ni-Mo Austéno-ferritiques Fe-Cr-Ni-Mo	***	**	*	***
Exigences : *** très élevées. ** élevées. * moyennes.					

De part leurs avantages nombreux les aciers inox touchent un large domaine d'applications dont les plus importantes sont :

a- Équipements d'industrie :

Dans le cas d'industries chimiques/pétrochimiques, agroalimentaires et pharmaceutiques, les équipements peuvent être utilisés à hautes pressions comme dans le cas de réacteurs ce qui prédispose le matériau à la corrosion. Pour éviter cela, l'utilisation d'aciers inox austénitiques s'impose. Dans le cas d'une corrosion sous contrainte, la nuance d'acier inox austéno-ferritique est la plus conseillée. De plus, ces deux nuances présentent une bonne soudabilité, condition nécessaire dans ce genre d'industries.

b- Électroménager, ménage, coutellerie :

Dans le domaine de l'électroménager et le ménage, c'est l'état de surface qui a le plus d'importance, en effet l'instrument doit être facile à laver pour éviter toute rétention

d'origine bactérienne. Le choix de la nuance à utiliser dépend des conditions d'utilisations. Dans le cas d'emboutissage, la nuance austénitique est préférable, mais dans le cas d'assemblages soudés la nuance martensitique est utilisée. Par contre, dans le coutellerie c'est la qualité de la coupe de la lame qui est la plus importante, et on utilisera un acier inox martensitique, ex : X20Cr13.

c- Industrie automobile :

Les aciers inox sont utilisés dans la ligne d'échappement d'une voiture, les éléments de structures, les organes de sécurité et la décoration.

Pour la ligne d'échappement, on utilise majoritairement la nuance ferritique pour supporter les attaques acides des condensats. Même chose pour la décoration, c'est la nuance ferritique à 17% Chrome qui domine. D'autre part, on utilise la nuance d'acier austénitique pour réaliser le gonfleur pour « airbag ». C'est une pièce réalisée par usinage à partir de barres. Récemment, on a opté pour une nuance austéno-ferritique à cause de l'augmentation de la pression de gonflage.

d- Industrie de transports terrestres et maritimes :

L'utilisation d'aciers inox s'impose de par leur allègement. En effet, elle concerne les wagons et voitures ferroviaires, les conteneurs citernes et citernes routières ainsi que les conteneurs frigorifiques. Pour les conteneurs et citernes on utilise des nuances austénitiques.

e- Tubes :

Pour les tubes transportant les fluides, on utilise les nuances austénitiques et suivant le cas la nuance austénoferritiques. La nuance ferritique est préférée pour les tubes à applications structurales et les tubes destinés à équiper des échangeurs de chaleur.

Nous tenterons dans le présent travail de caractériser une nuance particulière d'aciers inoxydables. Il s'agit de l'acier inoxydable austéno-ferritique dit Duplex (50% ferrite 'δ' et 50% austénite 'γ') qui contient 22% de chrome et 5% de Nickel. Il représente le couplage le plus aboutit en terme de performances mécaniques et de tenue à la corrosion.

Les échantillons de cet acier inox subiront un chauffage à une température  $T = 750 \text{ C}^\circ$  mais pour différents laps de temps. Nous essayerons de caractériser la précipitation de la phase  $\sigma$ , une phase néfaste pour les propriétés mécaniques et pour la tenue à la corrosion, et son développement en fonction du temps de chauffage. Nous essayerons de mettre en exergue son effet sur l'échantillon en effectuant des tests de micro-dureté.

Le premier chapitre traitera en premier lieu des diagrammes d'équilibres des aciers inoxydables, puis en second lieu des caractéristiques des aciers inoxydables Duplex en terme d'élaboration et de fabrication, de transformations structurales et enfin de résistance à la corrosion.

Le second chapitre portera sur le mode opératoire utilisé pour l'étude de notre échantillon d'aciers inoxydable Duplex, c'est-à-dire toutes les étapes par lesquelles passent l'échantillon : le découpage, le traitement thermique, l'enrobage, le polissage, la micrographie, la microdureté et enfin la diffraction Rayons X

Quant au troisième chapitre, il sera consacré aux résultats et interprétations qui en découlent, pour aboutir à la fin à une conclusion générale qui synthétisera le travail accompli.

## CHAPITRE 1 :

# LES ACIERS INOXYDABLES



## 1.1 STRUCTURES ET DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRES DES ACIERS INOX:

### 1.1.1 DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE BINAIRES :

La connaissance des diagrammes d'équilibres binaires et ternaires, appliqués aux trois éléments Fe-Cr-Ni permet de comprendre la classification des aciers inox. En effet, ces derniers présentent une grande variété due principalement aux trois variétés du composant majoritaire le Fer :

Entre 0°-910 C° le fer est dit  $\alpha$  (ferrite), il cristallise dans le réseau Cubique Centré (CC).

Entre 910°-1400C° le fer est dit  $\gamma$  (gamma), il cristallise dans le réseau Cubique Faces Centrées (CFC) .

Entre 1400°-1538C° le fer est dit  $\delta$  (delta), il cristallise dans le réseau Cubique Centré (CC).

#### 1.1.1.1 DIAGRAMME BINAIRE FE-C :

La solution Fe-C est une solution solide d'insertion, elle est la base de tout acier.

Le carbone a une plus grande solubilité dans la phase  $\gamma$  que dans la phase ferrite ( $\alpha$ ) à cause du réseau cristallin existant. En effet, la structure CC est moins tolérante que la structure CFC vis à vis des atomes en insertion.

#### 1.1.1.2 : DIAGRAMME BINAIRE FE-CR :

Le chrome, de structure CC comme le Fer  $\alpha$  ou  $\delta$ , est un élément alphagène. En effet, on remarque dans le diagramme d'équilibre le faible domaine de la phase  $\gamma$ .

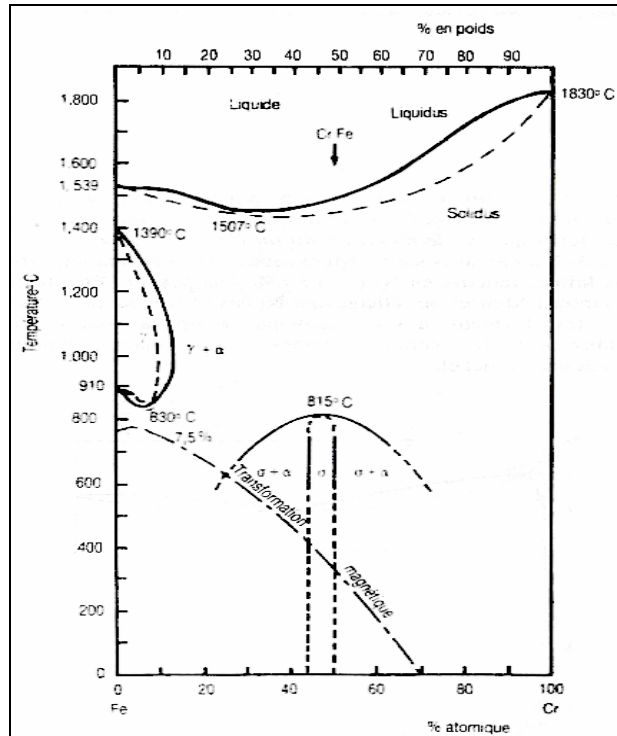


Fig 1.2 : Diagramme Fe-Cr [3]

On peut décomposer le diagramme en deux parties :

0%<Cr<13% : Dans cette zone de concentration la phase  $\alpha$  est absente. Dans ce domaine de concentration on peut obtenir des structures hors équilibre, types martensitiques, par un chauffage en domaine  $\gamma+\alpha$  ou  $\gamma$ , suivi d'une trempe à l'ambiante.

13%<Cr<100% : la structure est de nature ferritique. Dans le domaine de concentration de Cr (45%-55%), apparaît la phase  $\sigma$  de structure quadratique complexe à 30 atomes par maille.

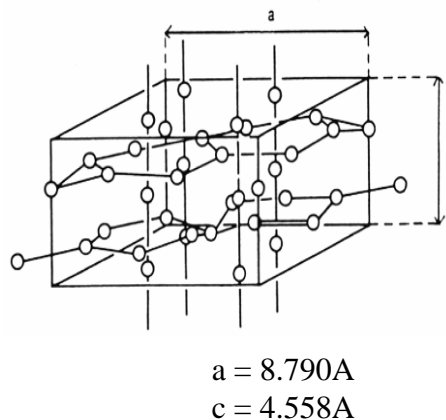


Fig 1.3 : Structure quadratique de la phase Sigma (30 atomes) [4].

Il y a dans le diagramme de la figure 1.2 une incertitude vis-à-vis de la transformation de la phase  $\alpha$  en la phase  $\sigma$ . Certains auteurs ont avancé l'hypothèse d'une transformation spinodale, [5].

### 1.1.1.3 DIAGRAMME BINAIRE FE-NI :

Contrairement au cuivre, le nickel cristallise dans le réseau CFC et favorise donc la structure austénitique, il est dit gammagène. Ainsi les alliages à fortes teneurs en nickel sont austénitiques alors que ceux à faibles teneurs en nickel ont une structure ferritique.

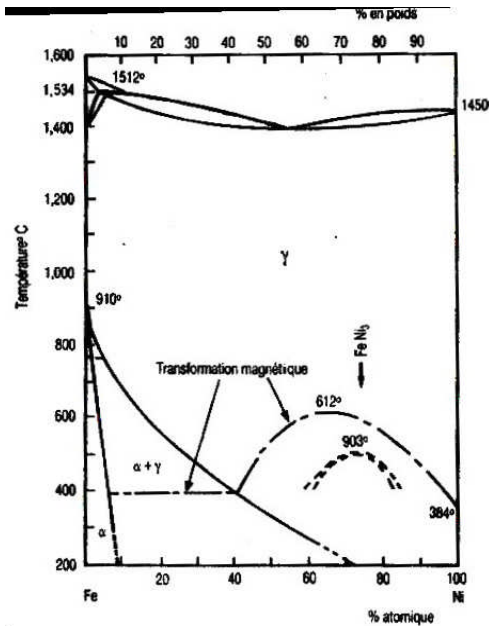


Fig1.4 : Diagramme d'équilibre Fe-Ni [4].

### 1.1.1.4 DIAGRAMME BINAIRE FE-N :

L'azote forme avec le fer une solution solide d'insertion, car l'atome d'azote est très petit, encore plus petit que l'atome de carbone. Sa solubilité maximale dans la ferrite  $\alpha$  avoisine 1%, alors qu'elle atteint 10% dans l'austénite  $\gamma$ .

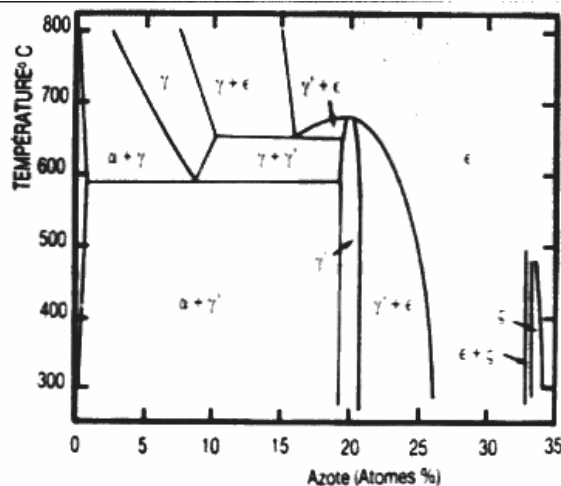


Fig 1.5 : diagramme d'équilibre Fe-N [6]

On remarque dans le diagramme de la figure 1.5 qu'il y a formation de différents nitrures :

- ❶  $\text{Fe}_4\text{N}$  ou  $\gamma'$  : de structure cubique à faces centrées avec l'azote au centre de la maille (fig 1.6).
- ❷  $\text{Fe}_3\text{N}$  ou phase  $\varepsilon$  : de structure hexagonal compact, couvrant un large domaine de concentration d'azote.(fig 1.7)
- ❸  $\text{Fe}_2\text{N}$  ou phase  $\zeta$  : de structure orthorhombique.

D'autre part , l'azote peut- former avec le carbone des carbonitrures ou se lier avec d'autres éléments métalliques comme la phase Z :Nb-Cr-N, (fig 1.8). L'azote a un rôle très important dans les aciers inoxydables, il stabilise l'austénite et retarde fortement les précipitations des composés inter-métalliques comme : les carbures, les nitrures, les carbonitrures, les phases de Lave ( $\text{Fe}_2\text{Nb}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ) et les phases  $\chi$  et  $\sigma$  . Cette caractéristique lui permet de hausser la résistance à la corrosion par piqûres et la corrosion intergranulaire. De plus, il favorise la précipitation du nitrure  $\text{Cr}_2\text{N}$ , moins riche en chrome que le carbure  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , ce qui diminue également l'appauvrissement en chrome au voisinage des joints de grains.

De plus, il augmente la limite conventionnelle d'élasticité à 0,2% plus que tout autre élément, (fig1.9).

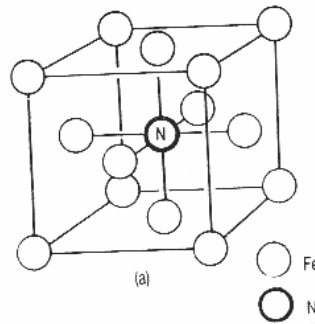


Fig 1.6 : structure CFC de  $\text{Fe}_4\text{N}$  [5].

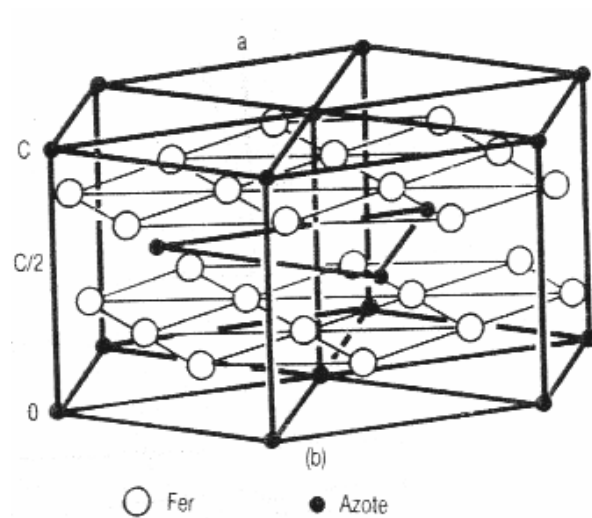


Fig 1.7 : Structure du nitrure Fe<sub>3</sub>N [5].

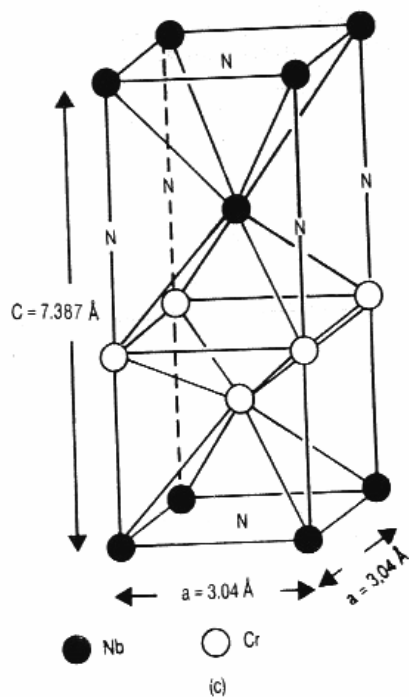


Fig 1.8 : Structure de la phase Z (Nb-Cr-N) [5].

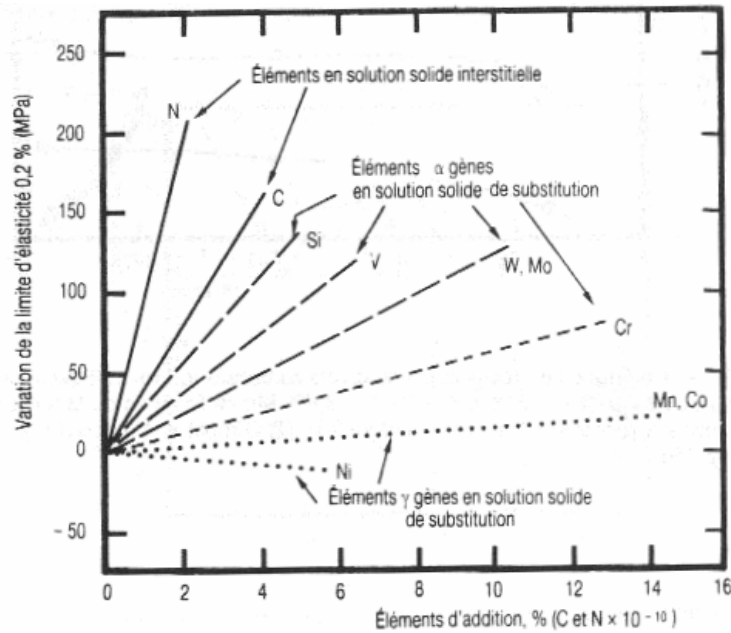


Fig 1.9 : Influence des différents éléments d'addition sur la limite d'élasticité conventionnelle [7].

### 1.1.2. DIAGRAMME D'EQUILIBRE TERNAIRE :

Dans un alliage à trois composants, on obtient un diagramme à trois dimensions. Les différents domaines d'existence des phases se transforment en volume.

#### 1.1.2.1 DIAGRAMME TERNAIRE FE-CR-C :

Dans un alliage ternaire, il y a influence réciproque des éléments, (fig 1.10). En effet, le carbone, élément gamma-gène, modifie considérablement le domaine d'existence de celle-ci comme explicité dans les figure fig1.11 et fig 1.12. Il permet de ce fait d'obtenir des structures hors d'équilibre (martensite) par austénitisation suivie d'une trempe. Ce phénomène est notable dans les aciers inoxydables martensitiques Fe-Cr-C à 17%Cr et 0,1 à 0,2% C, qui ont des propriétés mécaniques supérieures aux alliages binaires Fe-Cr à 13%Cr, ferritiques.

On remarque aussi que la Chrome, élément ferritique, tend à diminuer le domaine de la phase  $\gamma$  (Fig1.13).

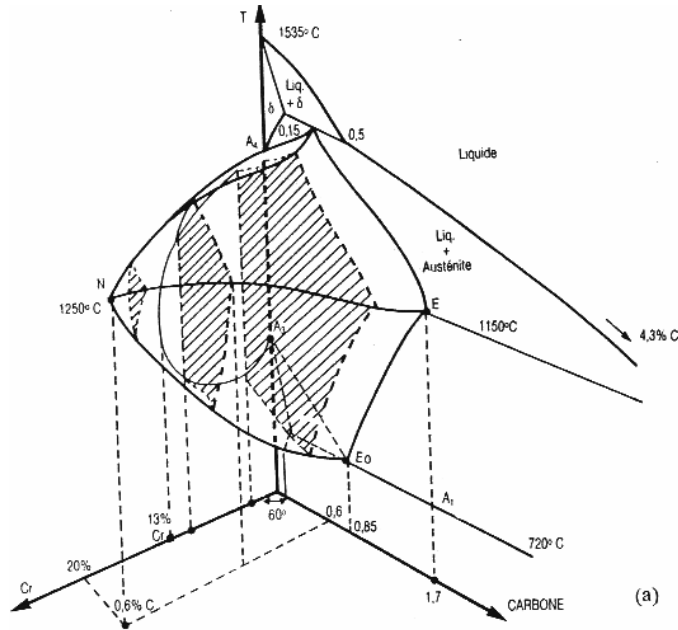


Fig 1.10 : Diagramme ternaire Fe-Cr-C [5].

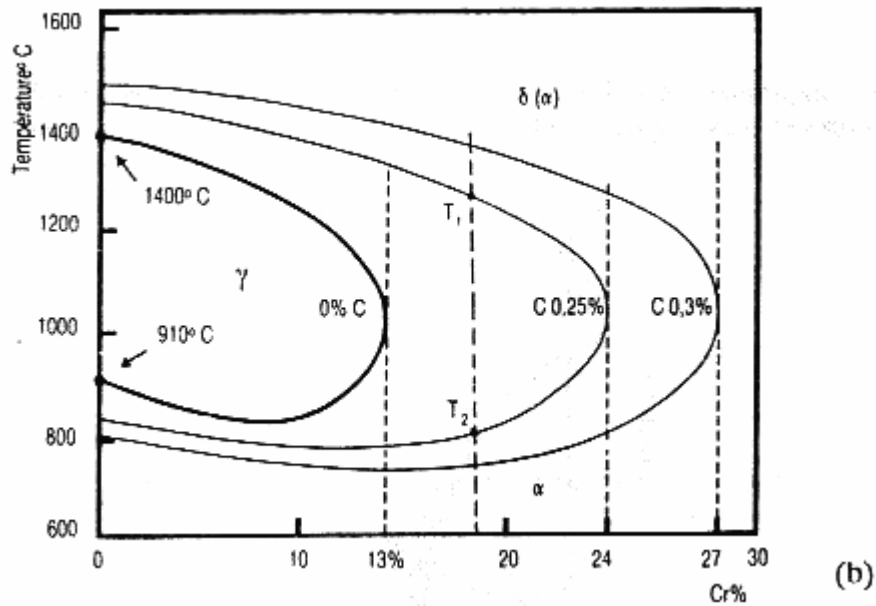


Fig.1.11 : Influence du carbone sur la phase  $\gamma$  [5]

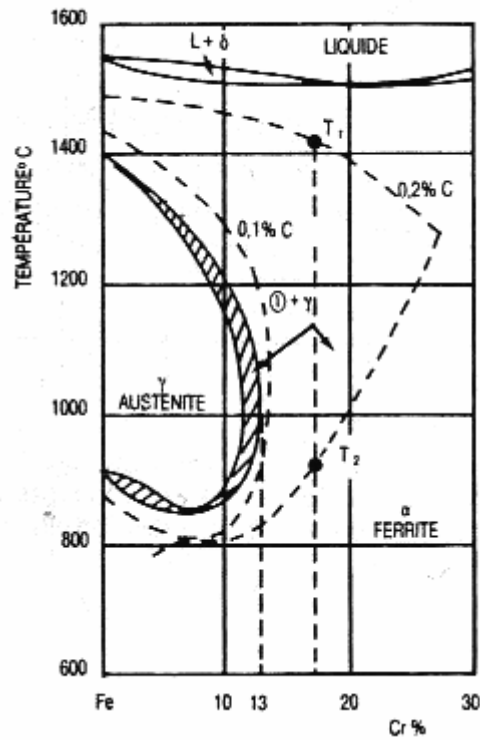


Fig1.12 : Courbes réelles pour des aciers ne contenant pas plus de 0.01% C ou N (en hachuré) et des aciers contenant 0.1% C et 0.2% C [8].

*Les aciers inoxydables*

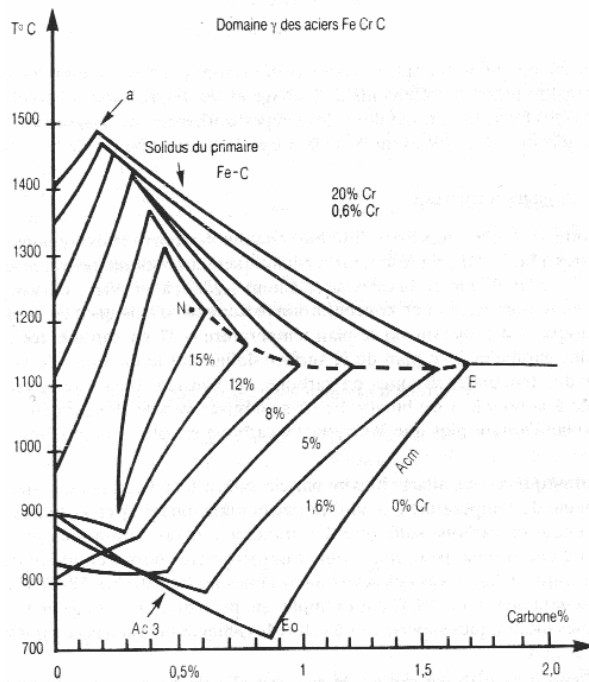


Fig 1.13: Projection sur le plan T-%C du domaine de la phase  $\gamma$  en fonction du Cr [5].



### 1.1.2.2 DIAGRAMME TERNAIRE FE-CR-NI :

Comme pour le diagramme ternaire Fe-Cr-C, les éléments s'influencent mutuellement dans le diagramme ternaire Fe-Cr-Ni (fig 1.14). Le nickel est un élément gammagène, ainsi il augmente le domaine d'existence de la phase  $\gamma$  dans les alliages Fe-Cr (fig1.15). Cependant , le nickel a un pouvoir gammagène beaucoup plus faible que le carbone. En effet, pour un acier à 18%Cr il faut au moins 8% de nickel pour obtenir une structure austénitique, alors qu'il n'en faut que 0,1 à 0,2% de carbone pour un acier à 17%Cr.

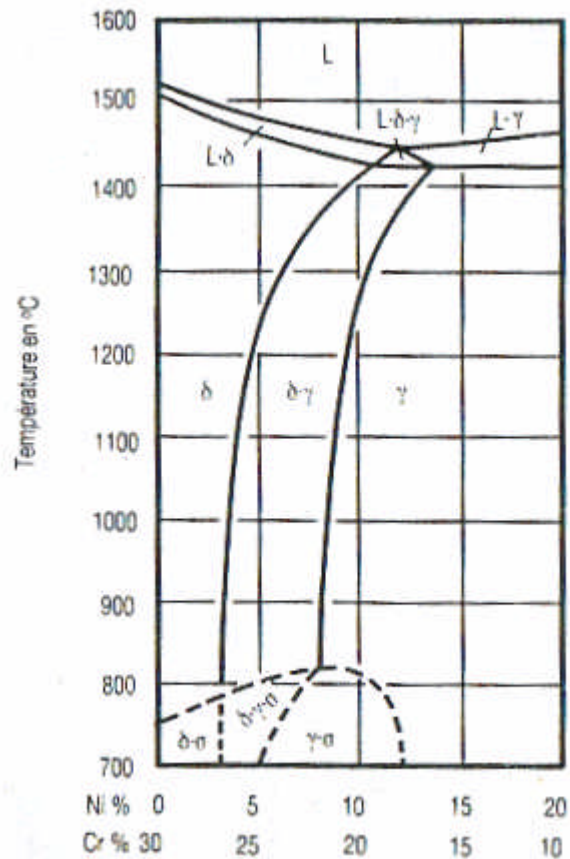


Fig 1.14 : Coupe du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni [5].

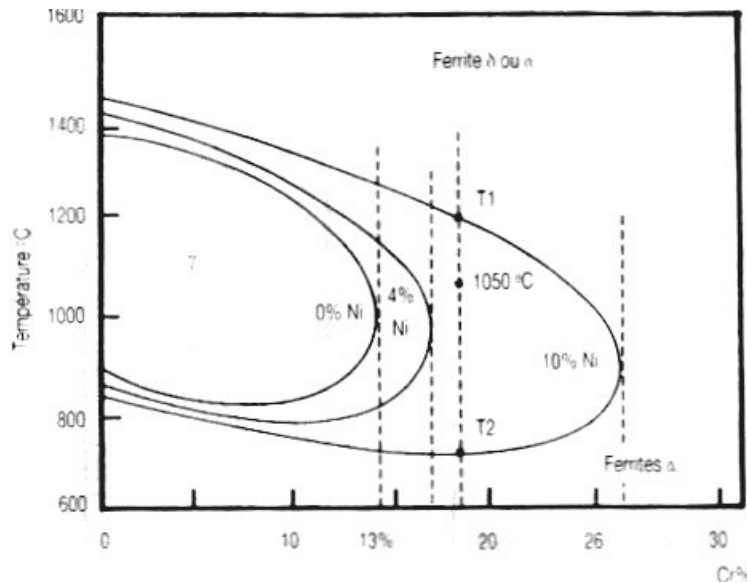


Fig 1.15 : Influence du Ni sur le domaine de  $\gamma$  [5].

De plus, les alliages ternaires Fe-Cr-C et Fe-Cr-Ni se différencient par leur comportement vis-à-vis de la trempe. En effet, pour l'alliage Fe-Cr-C, on obtient après austénitisation et trempe, une structure martensitique, alors que pour l'alliage 18/8 classique, on a une structure austénitique qui est tributaire de l'addition du carbone. Cette dernière est d'autant plus stable que l'addition est importante.

### 1.1.3 DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE QUATERNAIRE Fe-Cr-Ni-C :

L'addition d'éléments étrangers dans un alliage, peut en affecter profondément sa structure. Pour cela, Schaeffler a mis en place un diagramme (fig1.16) permettant de déterminer la nature d'un alliage à un 'n' additions gamma-gènes (ex :C,Ni,Mn,Co) ou alpha-gènes (ex :Cr,Mo,Nb,V,Ta,Al) et ce pour une structure brute de solidification (ex :soudage à l'arc).

On calcule l'équivalent en Ni qui est la somme en pourcentage en poids des diverses additions gamma-gènes avec un facteur correcteur pour tenir compte des différences de pouvoir gamma-gène. Puis on applique le même calcul pour le Chrome en sommant les éléments alpha-gènes. Ainsi nous obtenons quatre domaines d'existence des aciers inox :

- ✓ Les aciers 100% ferritiques.
- ✓ Les aciers austénitiques à forte teneur en éléments  $\gamma$ -gènes.
- ✓ Les aciers martensitiques à teneur égale en éléments  $\gamma$  et  $\alpha$ -gènes.
- ✓ Les aciers austéno-ferritiques ou Duplex.

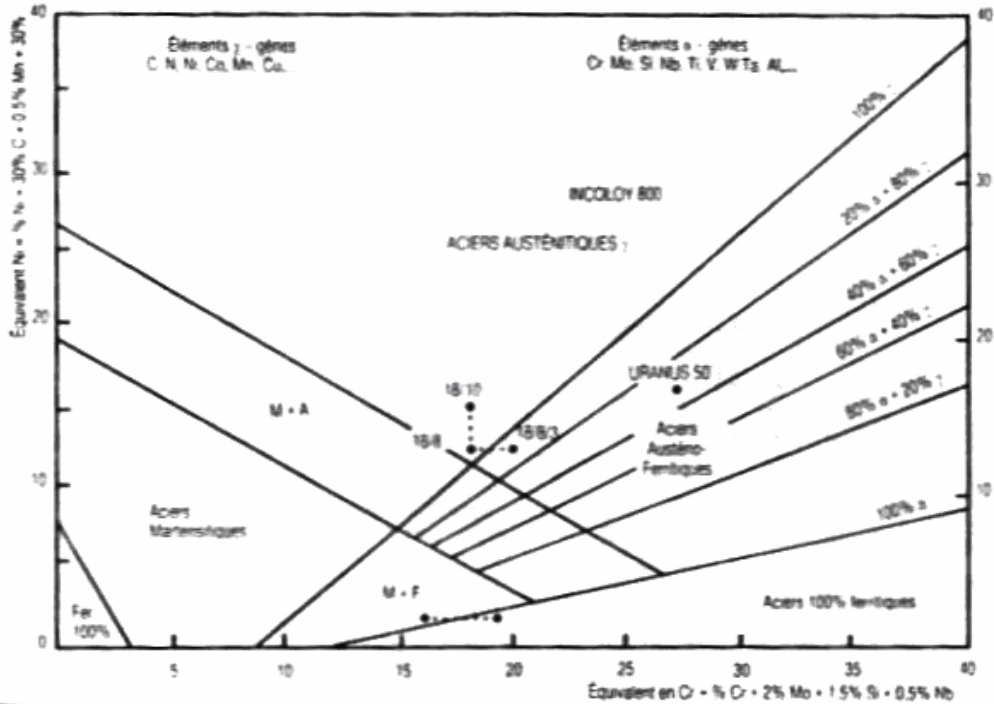


Fig 1.16: Diagramme de Schaeffler [5].

Avec : L'équivalent en Cr =  $Cr\% + 2 Mo\% + 1,5 Si\% + 0,5 Nb\%$

L'équivalent en Ni =  $Ni\% + 30 C\% + 0,5 Mn\% + 30 N\%$

Pour des structures corroyées (soudage à chaud), on modifie les équivalents Ni et Cr et on obtient le diagramme proposé par Guiraldenq et Pryce.

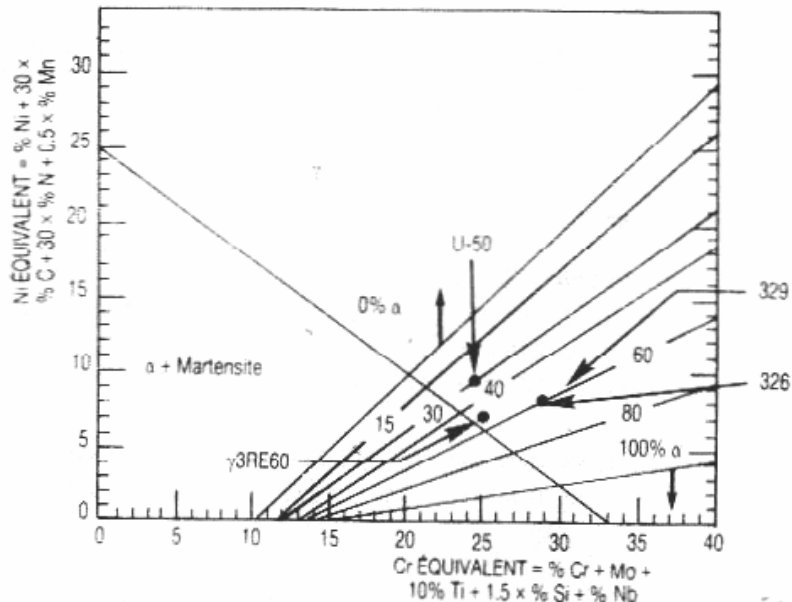


Fig 1.17 : Diagramme Guiraldenq et Pryce [9].

Où on a : L'équivalent Cr =  $Cr\% + Mo\% + 10 Ti\% + 1,5 Si\% + Nb\%$ .

L'équivalent Ni =  $Ni\% + 30 C\% + 30 N\% + 0,5 Mn\%$ .

Les aciers inoxydables austénitiques peuvent subir des transformations martensitiques, soit par refroidissement ou par déformation. Ceci donnera lieu à deux formes de martensite :  $\epsilon$  et  $\alpha'$ , préjudiciables à la tenue en corrosion sous contrainte ou à la fragilisation par hydrogène. Ce qui nécessite de stabiliser l'austénite par augmentation de la teneur des éléments gamma-gènes comme le carbone. Cependant, cette stabilisation a une contre-partie, elle augmente le risque de précipitation de carbures, ce qui fragilise l'alliage à la corrosion intergranulaire.

Il existe des solutions de compromis pour éviter, du moins diminuer, la précipitation des carbures :

⇒ Un recuit d'homogénéisation pour solubiliser le carbone dans l'austénite.

⇒ Une hypertrempe, qui donne une structure austénitique sursaturée en carbone. En cas de réchauffage intermédiaire ( $600^\circ < T < 900^\circ$ ), on a une déchromatisation et donc une corrosion intergranulaire, (fig 1.18, fig 1.19).

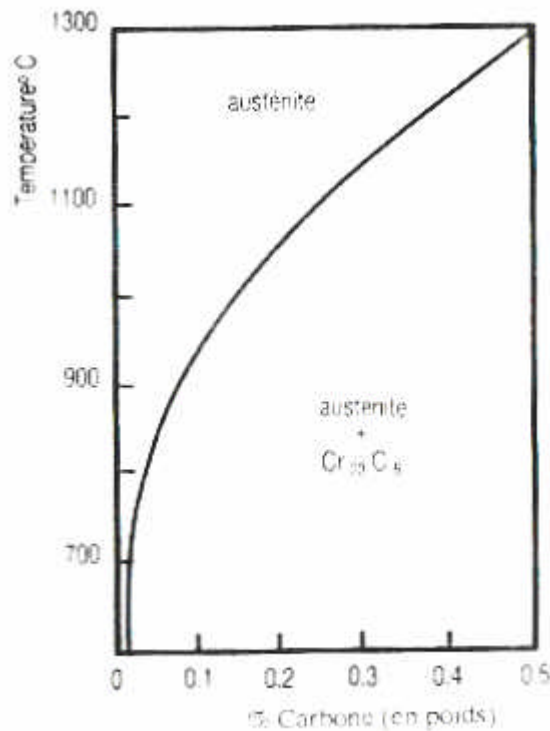


Fig 1.18 : courbe schématisée de solubilité du carbone dans l'austénite [5].

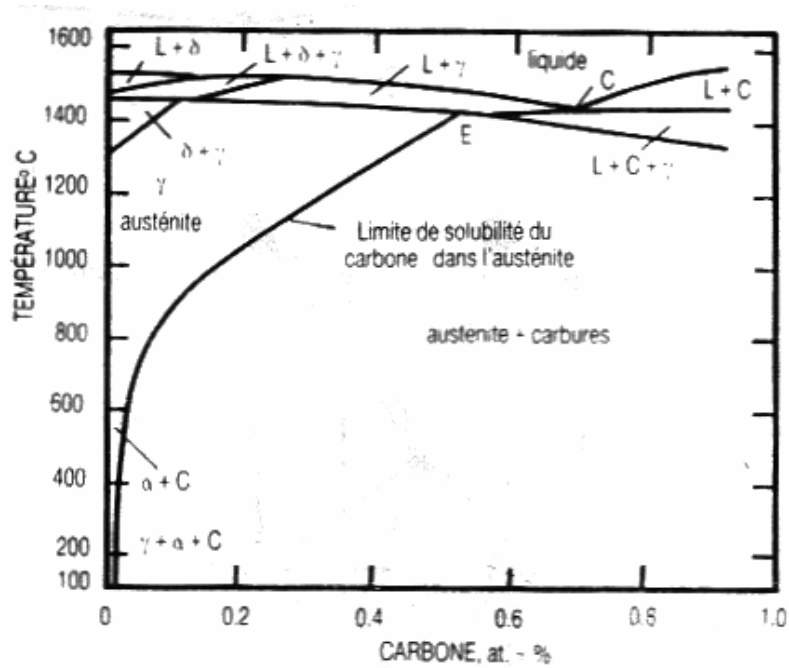


fig 1.19 : courbe réelle de solubilité du carbone dans l'austénite [10].

⇒ L'addition d'éléments présentant une plus grande affinité avec le carbone que le chrome, comme le niobium (Ni) ou le titane (Ti).

⇒ L'augmentation d'éléments ferritisants pour modifier la répartition du chrome, du carbone et du nickel, car n'ayant pas le même effet (alpha-gène et gamma-gène). Ceci réduit les carbures de chrome à l'interface  $\gamma/\alpha$ .

Il faut noter que l'addition de l'azote a le même effet que celui du carbone, en formant des nitrures riches en chrome.

L'addition d'éléments (alpha-gène et gamma-gène) aux aciers inox, donne lieu à quatre classes de diagrammes binaires Fe-C :

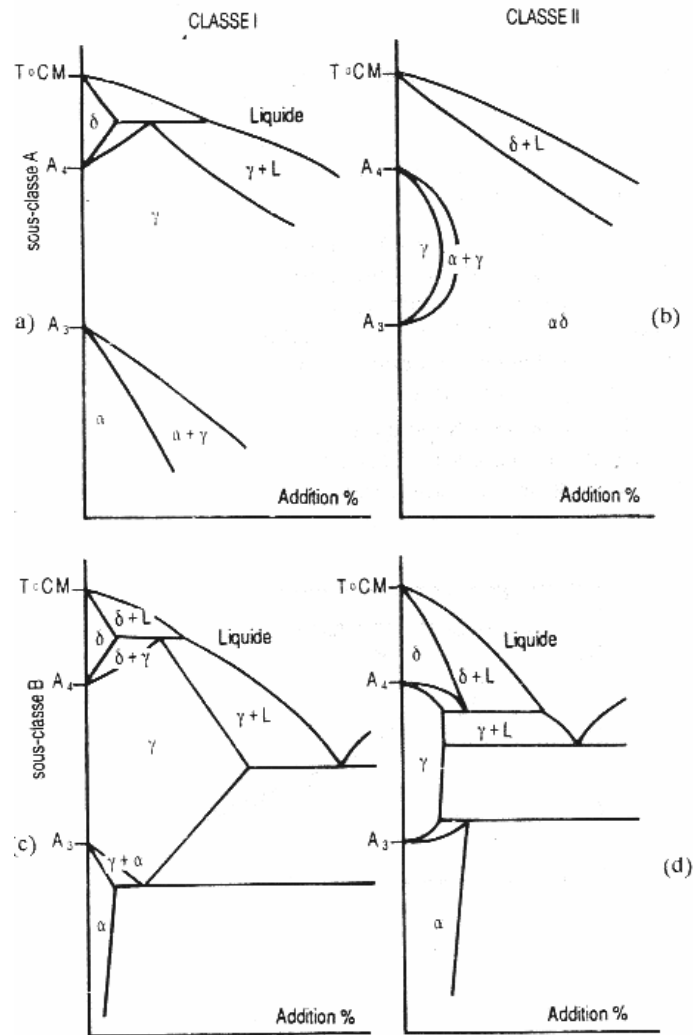


Fig 1.20 : différents types de diagrammes binaires par additions d'éléments [11].

- L'addition est gamma-gène, c'est le cas du Ni, on obtient un diagramme à large domaine austénitique.
- L'addition est alpha-gène, c'est le cas du Cr, Mo et Si, on a un domaine ferritique large.
- L'addition est gamma-gène mais provoque une transformation eutectoïde, c'est le cas du carbone et de l'azote.
- L'addition a un pouvoir alpha-gène ou gamma-gène comparable, elle provoque une transformation eutectoïde au voisinage de A<sub>3</sub> (910C°).

## 1.2 LES ACIERS INOXYDABLES BI-PHASES « DUPLEX » :

Les alliages bi-phasés dit « austéno-ferritique » ont été découverts dans les années trente et ce par hasard. En effet, leur apparition est due à un défaut d'aciérie qui conféra à l'éprouvette étudiée par J.Hochemann une teneur anormalement élevée de chrome et une résistance remarquable à la corrosion intergranulaire.

Le développement des aciers bi-phasés est du en grande partie au développement de techniques d'élaboration et de suivi de compositions en cours d'élaboration. Grâce aux techniques modernes d'élaboration au four électrique et les affinages appliqués, on obtient une grande reproductibilité des compositions chimiques.

Les nouvelles nuances d'aciers inoxydables bi-phasés intègrent une plus grand pourcentage d'azote au détriment du carbone et du nickel, ce qui leurs confère une plus grande stabilité structurale et une meilleure tenue à la corrosion. Leurs applications initialement cantonnées aux pièces moulées, s'en trouvent élargies aux domaines des tôles fortes laminées à chaud, des produits longs, des tubes et des tôles minces.

Les propriétés mécaniques des aciers dits « Duplex » leur permettent de présenter un rapport qualité/prix très attractif pour nombre d'industries connues pour travailler dans des milieux très corrosifs (pétrochimie, chimie, l'industrie de la pâte à papier...).

Nuance	C % MAX	Si % MAX	Ni %	Cr %	Mo %	Cu %	N %	CLI
CND 23-4 Az	0,02	0,5	4	23	0,2	-	0,11	UR 35 N
CND 22-5 Az	0,02	0,5	5,5	22	3	-	0,16	UR 45 N
CND 25-7 Az	0,02	0,5	6,5	25	3	-	0,18	UR 47 N
CNDU 25-7 Az	0,02	0,5	6	25	3	1,5	0,18	UR 52 N
CNDU 22-7	0,03	0,5	6,3	22	3	1,5	0,07	UR 50
CNDU 25-5	0,03	0,7	4,5	25	1,5	2,5	0,18	UR 55 M

Tableau 2 : Composition chimique des principales nuances d'aciers austéno-ferritiques [5].

Nuance	$R_{0,002}$ (MPa)	Traction $R_m$ (MPa)	A %	KCV daJ/cm <sup>2</sup>	T	$\alpha$
Z2 CN 23 4 Az	> 400	> 600	> 25	> 140	980	~ 50
Z2 CND 22 5 Az	> 480	> 680	> 25	> 140	1 040	~ 50
Z2 CND 25 7 Az	> 500	> 700	> 25	> 140	1 080	~ 50
Z2 CNDU 25 7 Az	> 540	> 740	> 25	> 100	1 080	~ 50
Z2 CNDU 22 7	> 380	> 635	> 20	> 100	1 080	~ 50
Z3 CNDU 25 5	> 520	> 700	15	40	1 100	~ 70

Tableau 3 : Propriétés mécaniques des principales nuances d'aciers austéno-ferritiques [5].

La recherche de nouvelles nuances d'aciers dit « Duplex » ne cesse de se développer et ce afin de toujours améliorer leurs propriétés mécaniques. Le tableau 4 présente des nuances en développement.

Composition							Application
N	Ni	Cr	Mo	Cu	Mn	Si	
0,10	4	23	0,2	1,5	1,5	0,5	Usinabilité améliorée, durcissement
0,40	2,5	22	2,2	–	7	0,5	Bas Ni, stabilité structurale en ZAT
0,30	6,5	25	4	1,4	1,5	0,5	Haut Mo, N, corrosion améliorée
0,30	7	27	3,5	1,4	1,5	0,5	Haut Cr, N, corrosion améliorée
0,15	5	22	0-2	–	1,5	2-4	Haut Si, corrosion, abrasion

Tableau 4: Quelques compositions chimiques et leurs applications respectives [5].

### 1.3 ÉLABORATION ET FABRICATION DES ACIERS DUPLEX :

#### 1.3.1 ÉLABORATION ET MOULAGE :

Les techniques modernes d'élaboration, notamment AOD et ASV, permettent une maîtrise de la composition chimique des aciers austéno-ferritiques et donc des propriétés (mécaniques et de tenue à la corrosion) qui en découlent.



Les aciers « Duplex » présentent rarement des criques lors de la solidification et ont une excellente coulabilité ce qui permet d'obtenir des pièces complexes avec de faibles sections. D'autre part, leur réparation par soudure est très facile.

### 1.3.2 TRANSFORMATION :

Contrairement au moulage, les opérations de laminage ou de forgeage d'aciers inox « Duplex » sont délicates. Cela est dû à la structure de l'acier, composée de deux phases de comportements très différents par rapport à une déformation à chaud. En effet, la ferrite a tendance à devenir plus malléable que l'austénite, sa teneur est sensible à la température et les interfaces alpha/gamma bougent énormément. Ceci limite la vitesse et l'intensité de la déformation à appliquer de peur d'un déchirement de l'acier.

### 1.3.3 SOUDAGE :

Lors d'une opération de soudage d'aciers inox « Duplex », les ZAT (Zones Activées Thermiquement) peuvent subir deux types de modification :

- Un accroissement de la teneur en ferrite dû à une vitesse de refroidissement du cycle thermique trop grande. Cette dernière empêche la retransformation de la ferrite, formée lors du chauffage, en austénite.
- Une transformation partielle de la ferrite en phases intermétalliques accompagnant ou non une précipitation de carbures et/ou nitrures.

Ces deux modifications peuvent avoir lieu respectivement à des énergies de soudage faibles et fortes. Il faut souligner l'intérêt des additions d'azote qui retardent l'apparition de phases intermétalliques dans l'intervalle de températures 700 C°-950 C° et évitent un surdosage en ferrite conservant de fait une structure biphasée. En pratique, que ce soit pour des soudures sans métal d'apport ou avec métal d'apport de même composition que l'échantillon, il existe deux solutions :

- ✓ Utiliser dans le cas d'un soudage TIG ou plasma un gaz contenant une addition d'azote.
- ✓ Utiliser des produits d'apports avec des teneurs en nickel et/ou azote renforcées.

En ce qui concerne les traitements thermiques, il est déconseillé d'en appliquer avant ou après l'opération de soudage de crainte d'une transformation de la ferrite. Le seul traitement thermique autorisé après soudage est l'hypertrempe ( $\approx 1050\text{ C}^\circ$ ) car il permet d'obtenir une structure homogène.

Enfin, le soudage des nuances austéno-ferritiques peut donner lieu à des fissuration à froid dans le métal déposé ou les ZAT dues à la présence d'hydrogène. Il faut donc éviter les reprises en hydrogènes. Les fissurations à chaud sont très rares à cause du mode de solidification des alliages austéno-ferritiques.

## 1.4 TRANSFORMATIONS STRUCTURALES DANS L'ACIER DUPLEX :

Les alliages «Duplex» présentent plusieurs transformations structurales en fonction du traitement thermique appliqué. Généralement, c'est la phase ferrite qui en est responsable de par sa relative grande vitesse de diffusion et sa tendance à l'enrichissement en molybdène et chrome. Ces éléments sont des constituants privilégiés de phases intermétalliques.

### 1.4.1 TEMPERATURES AU DESSOUS DE $600\text{ C}^\circ$ :

Dans l'intervalle de température compris entre  $600\text{ C}^\circ$  et la température ambiante, les aciers austéno-ferritiques présentent un phénomène de fragilisation accompagné d'un durcissement de la ferrite dû à la forte teneur en chrome. En effet, ce durcissement est en partie le résultat de la transformation de la ferrite  $\alpha$  en ferrite  $\alpha'$  présentant un enchaînement de plages très enrichies et très appauvries en chrome. Ces deux structures de ferrite présentent des réseaux cristallins très similaires, ce qui nécessite l'utilisation de la microscopie électronique à transmission ou encore de la spectroscopie Mòssbauer, qui est la technique la plus utilisée, pour déceler la phase  $\alpha'$ .

La phase  $\alpha'$  peut se former selon deux processus [21,22] :

- ❖ Par décomposition spinodale pour une température comprise entre  $280\text{ C}^\circ$  et  $475\text{ C}^\circ$ .
- ❖ Par germination et croissance pour une température avoisinant les  $500\text{ C}^\circ$ .

Plusieurs études ont montré l'effet dynamique qu'exerce la présence du nickel sur la transformation de la ferrite  $\alpha$  en  $\alpha'$  et sur son enrichissement en chrome [21,22]. D'autre par, différents auteurs ont prouvé que la transformation est facilitée par la présence

d'éléments interstitiels à savoir : le carbone et l'azote [23], le titane et l'aluminium [24] et le cuivre [22 23].

Par ailleurs, d'autres transformations durcissantes peuvent se produire au sein de la ferrite. C'est le cas d'un vieillissement de très longue durée qui produit des carbures ( $M_6C$ ) ou des nitrures ( $Cr_2N$ ), ou encore lors d'additions de cuivre supérieures à 1% qui donnent lieu à la précipitation de la phase epsilon de structure austénitique riche en cuivre.

#### 1.4.2 TEMPERATURES COMPRISES ENTRE 600 C° ET 1050 C° :

Dans ce domaine de température, la structure des alliages austénoferritiques présente différentes transformations dont :

##### ► Précipitation de carbures et de nitrures :

Les carbures de type  $M_7C_3$  et  $M_{23}C_6$  sont observés dans différentes nuances d'aciers inox Duplex (Z5 CNDU 21-8 *Uranus 50*) [25]. Dans le cas des carbures de chrome, on observe une discontinuité de la précipitation sur les joints de grains ainsi que le déplacement de ces derniers par formation de phase austénitique dans les régions déchromées.

On observe également la formation de nitrures dans les alliages à addition d'azote maîtrisée. Ces nitrures de type  $Cr_2N$  ont une structure hexagonale et une enthalpie de formation ( $900C^\circ$ ) voisine de celle des carbures  $Cr_{23}C_6$  ce qui la rend la simultanéité de leur formation possible.

En pratique, seule une hypertrempe à partir  $1050 C^\circ$ - $1150 C^\circ$  permet d'éviter la précipitation de carbures et de nitrures.

##### ► Formation de phases intermétalliques :

Les phases intermétalliques susceptibles de précipiter sont tributaires de la structure chimique ainsi que des traitements thermiques appliqués à l'alliage. Le tableau qui suit détaille ces différentes phases intermétalliques [5] :

Phase	Structure	Composition
Sigma $\sigma$	Tétraogonale $a = 8.790A^\circ$ $c = 4.558A^\circ$	$(FeNi)_\alpha (Cr Mo)_\gamma Fe Cr; (FeNi)_\alpha (Cr Mo)_\gamma$
Laves	Hexagonale	$Fe_2 Mo ; Fe_2 Ti ; Fe_2 NB$
Chi $\chi$	Cubique centré	$(Fe Ni)_{36} Cr_{18} Mo_4$
R	Hexagonale	Fe-Cr-Mo

La phase Sigma présente une matrice à 30 atomes dont les coordonnées sont d'après Bergman et Shoemaker les suivantes :

$$2 \text{ atomes : } (000), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

$$4 \text{ atomes : } \pm(xx0), \pm\left(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}\right), x=\frac{2}{5}$$

$$8 \text{ atomes : } \pm(xy0), \pm(yx0), \pm\left(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}\right), \pm\left(\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}\right), x=\frac{7}{15} \text{ et } y=\frac{2}{15}$$

$$8 \text{ atomes : } \pm(xy0), \pm(yx0), \pm\left(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}\right), \pm\left(\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}\right), x=\frac{11}{15} \text{ et } y=\frac{1}{15}$$

$$8 \text{ atomes : } \pm(xxz), \pm(xxz)^-, \pm\left(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+z\right), \pm\left(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-z\right), x=\frac{11}{16}, z=\frac{1}{4}$$

Avec un réseau tétragonal et un groupe spatial  $P4_2/mnm$ .

La formation de la phase  $\sigma$  serait accompagnée par la formation d'une phase  $\gamma'$  appelée austénite secondaire.

Sur le plan industriel, le suivi de la formation de la phase  $\sigma$  avec ou sans formation intermédiaire de phase Chi est fondamental. En effet, son apparition provoque une diminution remarquable des propriétés mécaniques de l'alliage. Elle est d'autant plus rapide dans les nuances ayant des teneurs en chrome et en molybdène supérieures respectivement à 22% et 2,5%.

En pratique, il faut simultanément procéder à des additions d'azote contrôlées (0,18% à 0,28%), connues pour retarder l'apparition de la phase Sigma, et à des limitations d'éléments sigmagènes comme le phosphore et le silicium. De plus, on choisit pour le traitement de l'hypertrempe des températures comprises entre 1150 C°-1200 C° afin de retarder le plus possible l'apparition de la phase Sigma.

Enfin, il est à noter que la vitesse de germination d'un composé est faible au voisinage de son palier de décomposition alors que sa vitesse de croissance est grande. Cette tendance s'inverse à plus basse température ce qui rend délicat l'évitement d'une sigmatisation importante lors d'un réchauffage de produits industriels. Par conséquent, on impose une température de remise en solution assez élevée (980 C° pour UR35, 1050 C° pour UR45).

Les autres phases intermétalliques (Laves et R) apparaissent après des temps de maintien supérieurs à 100 H.

► Evolution de la teneur et de la morphologie de la phase austénite :

La composition et la fraction volumique de la phase austénitique sont tributaires de la température. En effet, un refroidissement lent implique un accroissement de la phase volumique de même qu'un refroidissement brutal ( $T \approx 1100 \text{ C}^\circ$ ) peut donner lieu lors de maintiens ultérieurs ( $900 \text{ C}^\circ > T > 700 \text{ C}^\circ$ ) à la précipitation d'une fine couche d'austénite intergranulaire dans les grains ferritiques. Le tableau suivant renseigne sur les différentes morphologies de la phase austénitique [5].

Tableau 6 : Différentes morphologies de la phase $\gamma$	
Morphologie	Conditions d'apparitions
$\gamma_1$	Refroidissement lent.
$\gamma_2$	Refroidissement brutal ( $T \approx 1100$ ) suivi d'un maintien à T comprise en $700 \text{ C}^\circ$ et $900 \text{ C}^\circ$ .
$\gamma_3$	Appauvrissement local en chrome et en molybdène dû à la précipitation de carbures/nitrures et/ou phases intermétalliques.

1.4.3 TEMPERATURES SUPERIEURES A  $1050 \text{ C}^\circ$  :

A une température supérieure à  $1050 \text{ C}^\circ$ , la structure biphasée des alliages Duplex se transforme entièrement phase  $\delta(\alpha)$  solide. C'est au refroidissement que la transformation  $\delta(\alpha) \rightarrow \gamma$  se produit. Cette dernière peut présenter une structure de type Widmanstätten ou austénite aciculaire pour un métal refondu par procédé TIG. D'autre part, une vitesse de refroidissement trop grande pourrait donner lieu à une transformation incomplète.

Il est à signaler que les fractions volumiques de la ferrite et de l'austénite varient avec la température et la composition de l'alliage. Plusieurs études ont planché sur ce problème, l'une des formules proposées est la suivante [26] :

$$t = [\text{Cr} + 2 \text{ Mo} + 1,5 \text{ Si} + 3 \text{ Al} - 5] / [\text{Ni} + 0,5 \text{ Cu} + 15 \text{ C} + 2 + \text{X}], \text{ avec :}$$

$$\text{X} = (100\text{N} + 8) \cdot (\text{N} - 0,3 \text{ V} - 0,3 \text{ Ti} - 0,04 \text{ Nb}).$$

t: taux de ferrite.

Par conséquent, tout traitement thermique qui pourrait amener un enrichissement en ferrite est à éviter, particulièrement dans la ZAT. On doit maintenir dans cette zone une structure biphasée analogue à l'alliage en terme de fractions volumiques et compositions chimiques des phases. Ne pas le faire renforcerait le risque de corrosion.

En ce sens, les additions d'azote sont bénéfiques car elles stabilisent la structure biphasée. En effet, on constate lors d'une hypertrempe à haute température ( $T > 1200 \text{ C}^\circ$ ) un accroissement de la ferrite en fraction volumique et un changement de la composition (Cr % et Mo %). Cet accroissement est limité par l'addition d'azote qui reporte vers les hautes températures la transformation austénite ( $\gamma$ )  $\rightarrow$   $\delta(\alpha)$ .

## 1.5 INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES SUR LES PROPRIETES

### MECANIQUES DES ACIERS DUPLEX :

#### 1.5.1 LA STRUCTURE :

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques sont connus pour présenter une bonne ductilité doublée d'une limite d'élasticité élevée. Cet excellent compromis est le résultat de la structure biphasée de l'alliage. En effet, l'austénite conserve la ductilité et ténacité de l'acier inoxydable alors que la ferrite est responsable en partie de son durcissement.

Le tableau qui suit montre l'effet de la ferrite sur les propriétés mécaniques :

Acier	$[\alpha]$ %	$R_{0,02}$ [Mpa]	$R_m$ [Mpa]	A%	KCU J/Cm <sup>2</sup>
Z6 CN 18-10	0	220	590	50	200
Z3 CNDU 21-8	65	350	670	35	180
Z5 CNDU 26-6	80	800	850	20	100

Avec: A%: limite d'élasticité.

$R_{0,02}$ : résistance à la parallèle 2%.

KCU : résilience.

$R_m$ : résistance maximale.

En ce qui concerne la résilience des aciers inoxydables « Duplex » elle reste excellente même à basse température (fig 1.21 [5]), leur usage étant possible jusqu'à  $-50 \text{ C}^\circ$ . Aucune transition brutale ductile-fragile n'est à signaler. Cependant, le comportement des joints soudés est inférieur à celui du métal de base.

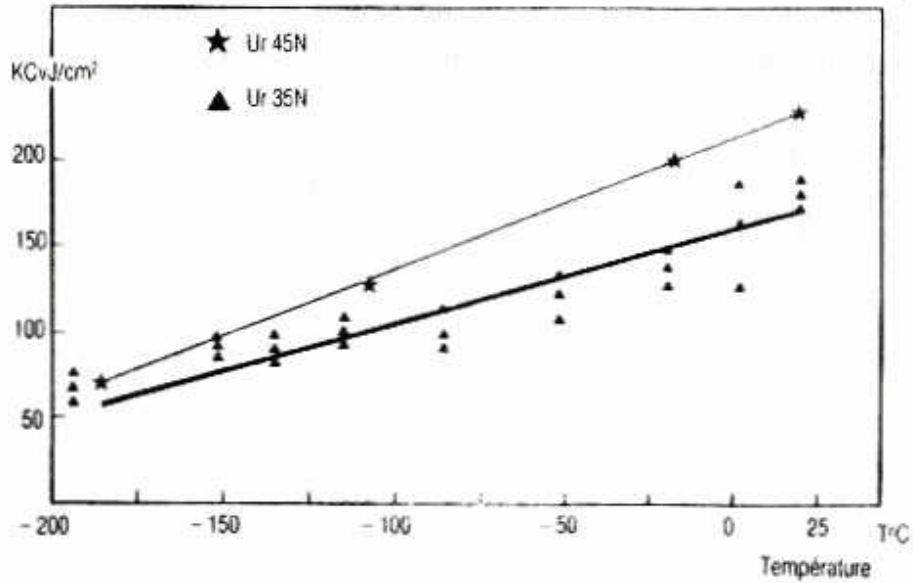


Fig 1.21 : Propriétés de résilience pour deux aciers Duplex : UR 45N et UR 35N [5].

### 1.5.2 LA COMPOSITION :

En ce qui concerne la composition de l'alliage, les additions de chrome, molybdène et cuivre confèrent à l'acier inox une plus grande résistance. Dans le cas du carbone et de l'azote, l'effet est plus discuté. En effet, on a constaté que les additions d'azote améliorent les propriétés mécaniques (résistance) jusqu'à un certain seuil (0,12% ..0,14 %). Au delà, l'amélioration est beaucoup plus modérée [27].

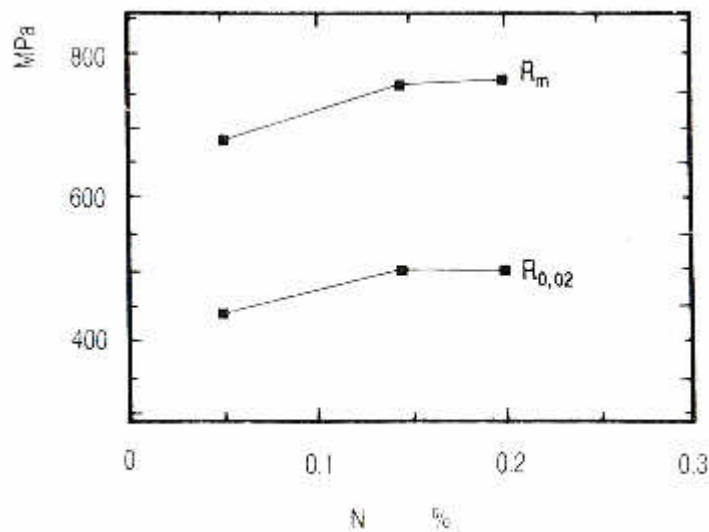


Fig 1.22 : Influence des additions d'azote sur les résistance  $R_m$  et  $R_{0,02}$  [5].

### 1.5.3 SUPERPLASTICITE DES ACIERS INOXYDABLES DUPLEX :

Les aciers Duplex peuvent présenter un effet superplastique leur permettant de supporter des allongements de plusieurs centaines de pour-cent sans striction. Pour ce faire, il faut effectuer l'opération de déformation à haute température avec une vitesse de déformation faible. Mais le plus important réside dans la structure qui doit être extrêmement fine où les deux phases  $\alpha$  et  $\gamma$  sont imbriquées étroitement.

On peut obtenir cette structure appelée « microduplex » de deux façons :

✓ On trempe l'alliage à haute température ( $T \geq 1200 \text{ C}^\circ$ ) pour obtenir une structure monophasée alpha, puis on l'écroute fortement à température ambiante et on le recuit dans le domaine biphasé. L'austénite précipite alors à l'état très finement dispersé.

✓ On chauffe l'alliage aux hautes températures où il est monophasé, puis on le déforme tout en laissant la température s'abaisser. La deuxième phase se précipite alors pendant la déformation.

### 1.5.4 LE TRAITEMENT THERMIQUE :

Le traitement thermique appliqué à l'alliage revêt une importance capitale quant à l'évolution des propriétés mécaniques. Les figures suivantes mettent en exergue l'influence de la température de revenu sur les propriétés mécaniques.

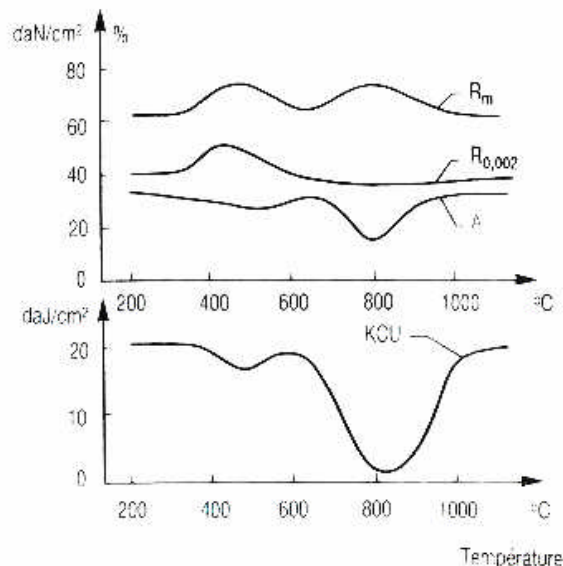


Fig 1.23 Influence de la température de revenu sur les propriétés mécaniques en traction et en résilience [5].



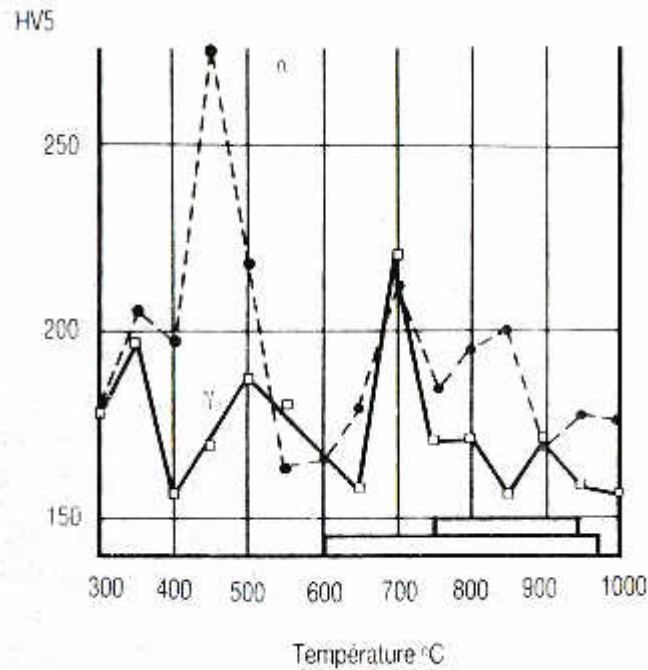


Fig 1.24 Dureté des phases  $\alpha$  et  $\gamma$  en fonction de la température de revenu [5].

Le domaine de température compris entre 700 C° et 950 C° est à éviter car il présente une précipitation de la phase ferrite en phases intermétalliques. Ceci a pour effet une diminution drastique de la résilience. Par contre le domaine compris entre 300 C° et 550 C° présente une bonne ductilité accompagnée d'un durcissement notable de la phase ferritique. Ce domaine de température est caractérisé par la formation des phases :  $\alpha'$ , austénite secondaire  $\gamma_2$ , et de la phase  $\epsilon$ . Les phases  $\alpha'$  et  $\epsilon$  peuvent conjuguer leur effet durcissant.

Le durcissement de la ferrite, accompagné d'une perte en ténacité, doit être pris en compte pour déterminer les températures maximales en service pour un temps d'exploitation donné.

### 1.6 RESISTANCE A LA CORROSION :

La résistance des aciers inox biphasés est due à une couche superficielle passive dont le pouvoir protecteur consiste à freiner la dissolution anodique. Cette protection est tributaire de la composition de l'alliage de base.

La composition de la couche passive diffère de celle de l'alliage austéno-ferritique par des processus d'enrichissement par différents éléments (cuivre, nickel, molybdène, cuivre, silicium..) ou par une dissolution préférentielle. Ce dernier phénomène peut être observé lors de comportements différents des deux phases à l'égard des réactions anodiques et cathodiques, en ce sens qu'une phase est préférentiellement anodique alors que l'autre phase

est préférentiellement cathodique. La teneur élevée en chrome et en molybdène des aciers « Duplex » leur confère une grande capacité de passivation.

### 1.6.1 INFLUENCE DES ÉLÉMENTS D'ALLIAGE :

Le tableau suivant (Tab.8) résume les effets des différents éléments d'alliages.

Élément d'alliage	Effets bénéfiques	Remarques
Chrome	Fondamental pour une bonne résistance à la corrosion [28,29].	Il est préférable de ne pas dépasser le taux de 25% car il y aurait un risque important pour la formation de la phase Sigma.
Nickel	Important pour l'amélioration de la résistance à la corrosion par crevasse.	La teneur optimale de nickel dépend de l'équilibre voulu entre la phase austénitique et ferritique.
Molybdène	Efficace pour limiter la corrosion par crevasse, par piqûres et en milieu acide réducteur	Les additions doivent être limitées à 3% à 4% du fait du risque de formation de la phase Sigma et du très fort effet alphagène susceptible de déséquilibrer la composition de l'alliage.
Azote	Efficace pour la tenue à la corrosion par piqûres et par crevasses.	Il est intéressant de jumeler l'effet de l'azote avec celui du molybdène. En effet, leur action simultanée améliore la résistance à la propagation des piqûres et crevasses ainsi qu'à l'amorçage des piqûres.
Cuivre	Semble augmenter la résistance à la piqûre et à la crevasse [28,30] et améliore la résistance à la corrosion en milieu réducteur.	Il existe un effet de synergie entre le cuivre et l'azote [28]. Il ne perturbe pas l'équilibre ferrite-austénite.

### 1.6.2 INFLUENCE DE LA STRUCTURE :

La phase ferritique des aciers inox « Duplex » subit à travers les cyclages thermiques des transformations susceptibles d'altérer sa résistance à la corrosion. C'est le cas de la précipitation de phases riches en molybdène et en chrome qui l'appauvrissent en ces éléments essentiels et altèrent sa résistance en milieux suffisamment acides et agressifs (sulfuriques, chlorhydriques, nitriques et essais de corrosion par piqûres) [31].

La phase alpha prime  $\alpha'$  semble moins dangereuse du fait que l'appauvrissement en chrome et molybdène qui en découle est moins important. De même la phase epsilon  $\epsilon$  ne semble être à l'origine de grande baisse de résistance à la corrosion. Par contre, les carbures et nitrures peuvent avoir un effet nocif marqué en fonction de leur localisation et de leur morphologie.

### 1.6.3 RESISTANCE AUX DIFFERENTS TYPES DE CORROSION RENCONTRES :

#### A- LA CORROSION INTERGRANULAIRE :

La résistance des aciers inoxydables biphasés à la corrosion intergranulaire en milieu acide peut être mesurée par les tests conventionnels dits «de corrosion intergranulaire ». Ces tests utilisent soit des milieux plus ou moins oxydants (pour déceler l'intensité de la déchromisation) soit des milieux très oxydants (pour révéler les phases riches en chrome et en molybdène).

La structure des aciers austénoferritiques se caractérise par une déchromisation faible et une discontinuité dans la précipitation de carbures. Ces deux caractéristiques sont à l'origine de l'excellente tenue à la corrosion intergranulaire des aciers « Duplex ».

#### B- LA CORROSION PAR PIQURES OU CREVASSES :

La résistance à la corrosion par piqûres ou crevasses est tributaire de la composition de l'alliage et de sa propreté inclusionnaire (sulfures, silicates et oxydes).

La résistance à la corrosion par piqûres peut être mesurée à partir d'essais potentiocinétiques ou par la détermination de la température « critique » de piqûration ou crevasse dans un milieu donné ( $\text{FeCl}_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  à 10%). Elle est aussi représentée par un « indice de résistance à la piqûre » égal à  $I = \text{Cr}\% + 3,3 \text{ Mo}\% + 16 \text{ N}\%$ . Cependant, cette formule a trois désavantages :

- ✓ Elle est empirique et donne lieu à des divergences concernant les coefficients à attribuer au molybdène et à l'azote.
- ✓ Elle ignore l'effet des éléments résiduels (soufre, oxygène) et des inclusions.
- ✓ Elle préfère le stade d'amorçage de la piqûre au stade de propagation susceptible d'être dans certains cas le stade primordial.

D'un autre côté, la résistance à la propagation des crevasses peut-être simulée par des essais électrochimiques dans diverses solutions. Ces essais montrent le grand intérêt des aciers biphasés dans des milieux de grande agressivité comme c'est le cas dans les industries de la pâte à papier, de dépollution et de l'offshore.

#### C- LA CORROSION SOUS CONTRAINTE ET FATIGUE CORROSION :

Pour ce genre de corrosion, il est très difficile de généraliser les résultats obtenus car il faut tenir compte de plusieurs paramètres susceptibles de changer d'une expérience à une autre. Ainsi donc, on se limitera à des résultats éprouvés par l'expérience industrielle.

Pour les solutions concentrées oxydantes, il semble que les aciers austénoferritiques présentent un avantage certain sur les aciers austénitiques dans des conditions précises : l'éprouvette est sollicitée en flexion dans le domaine élastique, [32,33].

Les aciers biphasés avec addition d'azote présentent un double avantage : un gain en limite d'élasticité et un gain en seuil critique de non fissuration dans le domaine élastique. Toutefois, cette nuance présente des fissures lorsque la contrainte appliquée est supérieure à 50% de la limite d'élasticité dans la solution oxydante 44%  $MgCl_2$  et accuse des ruptures rapides lorsque la plastification atteint les 2%. Ces ruptures seraient assistées par un phénomène de dépassivation de la ferrite par le maillage de celle-ci [34,35].

Diverses expériences ont montré que pour des contraintes supérieures à la limite élastique, l'acier « Duplex » présente une dépassivation par le maillage de la ferrite. Cependant, si le milieu est peu agressif, on peut observer un phénomène de repassivation rapide surtout pour les nuances riches en chrome et en molybdène, [35,36].

## CHAPITRE II :

## PARTIE EXPERIMENTALE

## 2.1 LE MODE OPERATOIRE :

Le présent mémoire a porté sur la caractérisation de la précipitation de la phase Sigma «  $\sigma$  » dans un acier inoxydable duplex type 2205 dont la composition précise (Tableau 2.1) a été obtenue par fluorescence aux rayons X au Centre de Recherche et Développement (CRD) de Sonatrach à Boumerdès sur un échantillon de dimension 35x35x2 mm<sup>3</sup>.

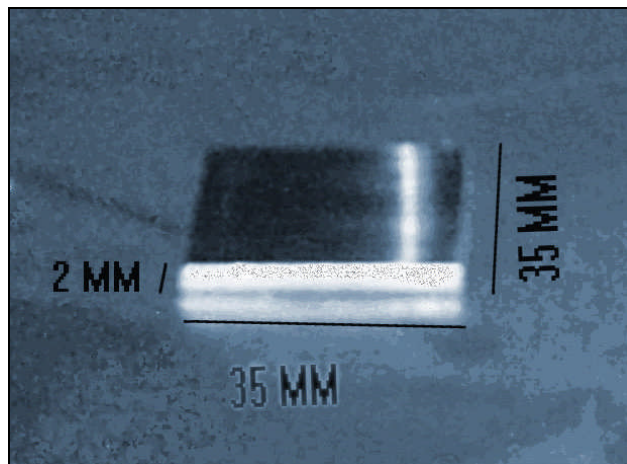


Fig 2.1 échantillon étudié par fluorescence aux rayons X

Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	V
67,6513	22,3191	5,4384	3,0542	0,7440	0,5127	0,0811	0,0508
Co	Al	S	K	Ti	W	Nb	Autres
0,0389	0,0276	0,0090	0,0036	0,0058	0,0053	< 0,001	0,0572

Le mode opératoire a consisté en une suite d'opérations indispensables pour obtenir une lamelle susceptible d'être observée au microscope optique et diffractée aux RX. Toutes les opérations ont été effectuées au Centre de Soudage et de Contrôle (CSC) de Chéraga à l'exception du premier découpage qui a été fait à l'Entreprise Nationale des Grands Travaux Pétroliers (GTP) et de la diffraction aux rayons X effectuée au Centre de Recherche et Développement (CRD) de Boumerdès.

### 2.1.1 LE DECOUPAGE :

L'échantillon se présente initialement sous forme d'un cylindre d'une longueur comprise entre 20-25 cm avec une épaisseur de 1 cm. Son découpage en six petits rectangles a

été réalisé en utilisant une scie mécanique avec lubrification au sein de l'Entreprise Nationale des Grands Travaux Pétroliers (GTP). Cette opération est indispensable pour pouvoir manier et étudier les échantillons.

On a utilisé pour le découpage de lamelles une micro-trançonneuse de marque BUEHLER, modèle ISOMET 2000, à commande numérique ayant une précision de l'ordre du micron.

### 2.1.2 TRAITEMENT THERMIQUE :

L'échantillon a subi en premier lieu une hypertrempe à une température  $T=1050$  C° et ce avant sa réception. Le traitement thermique appliqué dans le cadre de notre étude consiste en un vieillissement à 750 C° à différentes durées suivi d'une trempe à l'eau. Cinq des six échantillons seront vieillis respectivement à 15mn, 45mn, 1h45mn, 4h et 6h. Le sixième échantillon ne subira aucun traitement et servira d'échantillon témoin. Le vieillissement sera suivi d'une trempe à l'eau pour figer les transformations structurales.

### 2.1.3 L'ENROBAGE :

Une fois les échantillons traités thermiquement, on procède à leur enrobage pour faciliter leurs maniements. L'opération consiste à introduire l'échantillon dans une enrobeuse en compagnie d'une poudre qui, à haute température, se solidifie et forme le substrat de l'échantillon. L'enrobage a été effectué sur une enrobeuse de marque Struers, modèle Labo Press-1, avec une force de pression de 25KN pour une température comprise entre 150C°-180 C°.

### 2.1.4 LE POLISSAGE :

L'opération qui suit l'enrobage est le polissage. Cette opération consiste à mettre en contact la surface de l'échantillon enrobé avec du papier polisseur à différentes granulométries. L'utilisation de la poudre d'Alumine (granulométrie 0,05  $\mu\text{m}$ ) nous permet d'obtenir un effet miroir sur la surface de l'échantillon. La polisseuse utilisée est de marque BUEHLER.

### 2.1.5 LA MICROGRAPHIE :

Les échantillons polis sont ensuite nettoyés dans un bac à ultrasons pour éliminer les résidus d'Alumine. Pour pouvoir les observer au microscope optique, on leur applique

une attaque chimique. Nous avons opté pour le présent travail pour l'attaque Glyceregia composée de :

- 10 ml d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ )
- 30 ml d'acide chlorhydrique (HCL)
- 30 ml de Glycérol.

L'attaque dure 45 secondes et est suivie d'un nettoyage dans le bac à ultrasons. On place ensuite l'échantillon dans le porte-échantillon du microscope optique à appareil photo intégré, de marque Zeiss. On règle à l'aide d'une manette la résolution de l'image qui apparaît sur l'écran du micro-ordinateur, et on prend la photo qui est automatiquement enregistrée sur disque dur.

A l'aide du même microscope, on effectue une analyse quantitative des phases existantes dans l'échantillon à l'aide d'une attaque électrolytique (fig 2.2). On place l'échantillon dans une solution qu'on nomme électrolyte qui contient une cathode, l'échantillon étant l'anode. On applique pendant quelques secondes à cet électrolyte une source de courant extérieur avec un potentiel stabilisé à l'aide d'un potentiostat électronique, afin de provoquer la réaction électrolytique.

L'électrolyte utilisé dans le présent travail est la solution de soude caustique KOH, 10N (56 g KOH, 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) sous une différence de potentiel de 3V. Elle a pour effet de colorier la ferrite en jaune, la phase sigma en noir et l'austénite en blanc.

On en obtient des micrographies mettant en évidence la répartition des phases dans l'échantillon. Dans le présent travail, le phénomène recherché est la précipitation de la phase Sigma au sein de l'acier Duplex. A l'aide d'un logiciel de traitement d'images, on calcul la concentration de la phase Sigma au sein de chaque échantillon. On choisit trois plages différentes pour chaque échantillon et on effectue la moyenne des % obtenus.



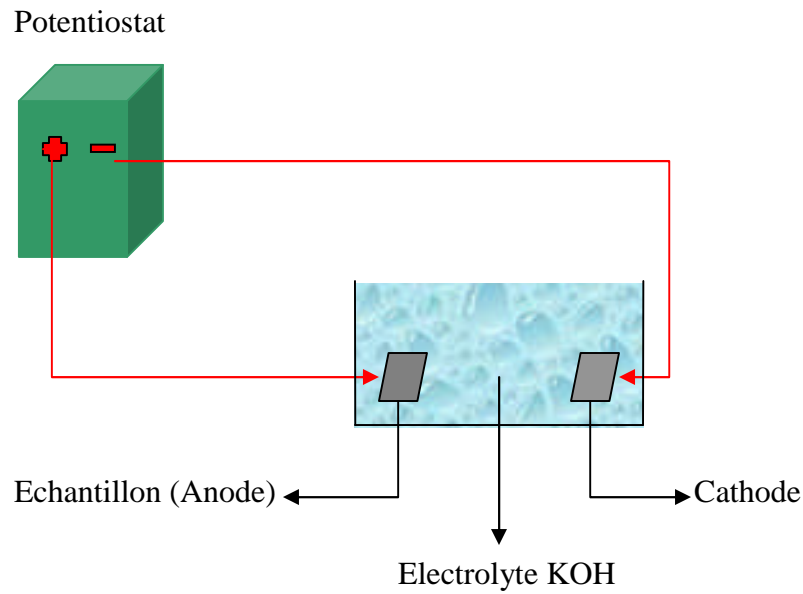


Fig 2.2 Dispositif d'une attaque électrolytique

Un traitement de l'image a été effectué sur les micrographies obtenues par attaque chimique pour mettre en exergue les joints de grains et la précipitation de la phase Sigma en leur sein. On a utilisé le logiciel ACDSsee version 6.0.

#### 2.1.6 LA MICRO-DURETE :

La micro-dureté permet de mettre en exergue les variations locales de duretés dues à des précipitations de phases en l'occurrence la phase Sigma ( $\sigma$ ). On applique à l'échantillon étudié une micro-dureté Vickers de 10 gF et on mesure le rayon de l'empreinte créée. Ce rayon nous donne la micro-dureté.

#### 2.1.7 DIFFRACTION DES RAYONS X :

Enfin, la diffraction aux rayons X est un autre outil qui permet de mettre en évidence des changements de structure à l'échelle atomique. Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0,1 Å et 10 Å. Les rayons X utilisés en radiocristallographie ont des longueurs d'onde voisines de 1 Å, ordre de grandeur des distances inter-atomiques dans les cristaux métalliques.

Quand un faisceau de rayons X tombe sur un matériau métallique, une partie du faisceau pénètre dans le matériau qui peut soit être transmise dans le cas d'un échantillon mince soit être absorbée. L'autre partie du faisceau est diffusée, c'est-à-dire réémise sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde que le rayonnement incident mais dans des directions privilégiées : c'est le principe de la diffraction des rayonnements.

La production de rayons X se fait au niveau du tube à rayons X qui est schématisé comme suit :

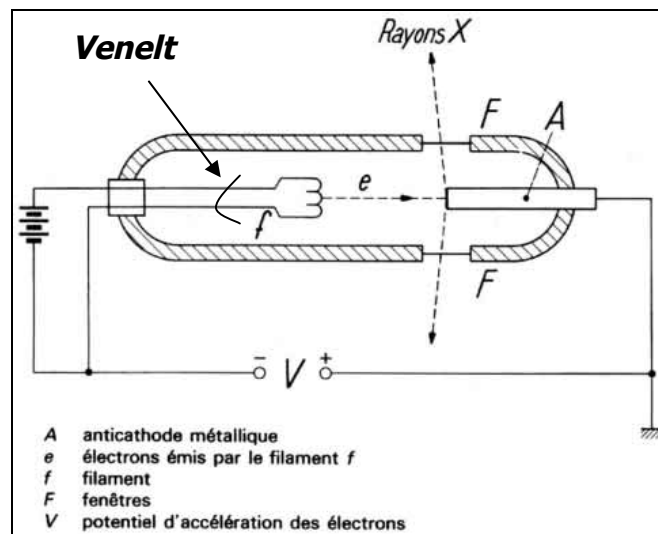


Fig 2.3 Principe d'un tube à rayons X [2].

On réalise un vide dans l'enceinte du tube puis on fait passer un courant de faible intensité dans le filament  $f$ , généralement en tungstène, qui est la cathode. Il en résulte une émission d'électrons qui, sous l'effet d'une différence de potentiel  $V$  de quelques dizaines de kilovolts appliquée entre la cathode et l'anticathode, sont accélérés et viennent bombarder l'anticathode  $A$ . Ces électrons sont focalisés grâce au venelt vers l'anticathode. Cette dernière, sous l'effet de ce bombardement électronique, produit des rayons X.

Sous l'impact des électrons, l'anticathode est le siège d'un rayonnement X complexe dû à deux phénomènes bien distincts [2] :

- un spectre continu qui ne dépend, en première approximation, que de la tension  $V$ .
- un spectre de raies ou spectre caractéristique qui dépend de la nature de l'anticathode.

Quand on veut un rayonnement monochromatique, on utilise une raie du spectre caractéristique (très généralement la raie  $K\alpha$ ) qui est la plus intense (fig 2.4). Le tableau qui suit donne les longueurs d'onde des principales raies du spectre caractéristique des anticathodes les plus utilisées en métallographie [2].

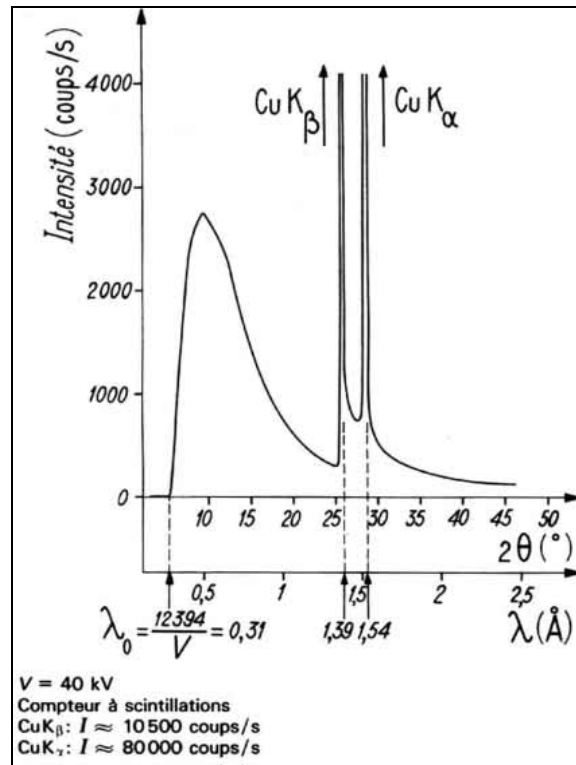


Fig 2.4 : Spectre de rayons X émis par une anticathode de cuivre [2].

Élément	Numéro atomique Z	$\lambda_{K\alpha_1}$	$\lambda_{K\alpha_2}$	$\lambda_{K\beta}$
Chrome	24	2,288 91	2,285 03	2,080 6
Fer	26	1,936 01	1,932 07	1,753 0
Cuivre	29	1,541 23	1,537 39	1,389 3
Molybdène	42	0,712 80	0,707 83	0,631 0
Argent	47	0,562 67	0,558 28	0,496 0
Tungstène	74	0,213 45	0,208 62	0,184 2

Cependant, lors de l'utilisation d'une radiation monochromatique comme par exemple celle d'une anticathode de cuivre, la présence d'une raie de faible intensité, en l'occurrence la raie  $K_\beta$ , risque de créer des confusions dans le dépouillement des clichés ou diagrammes de rayons X. On peut éliminer cette raie en utilisant un filtre comportant un élément dont la discontinuité d'absorption se place entre les deux longueurs d'onde  $K\alpha$  et  $K\beta$ . La discontinuité d'absorption est obtenue dans les courbes du type  $(\mu_{\text{lin}}/\rho) = f(Z)$  avec :

$\mu_{\text{lin}}$  : coefficient d'absorption linéique du matériau irradié.

$\rho$  : masse volumique du matériau irradié.

$Z$  : numéro atomique de l'élément.

La courbe du type  $(\mu_{\text{lin}}/\rho) = f(Z)$  suit la loi de Bragg-Pierce tel que :

$\mu = k Z^4 \lambda^3$  où :

$\mu$  : coefficient d'absorption du matériau, il est égal à  $\mu_{\text{lin}}/\rho$ .

$Z$  : le numéro atomique.

$\lambda$  : la longueur d'onde

$k$  : un facteur de proportionnalité.

Le coefficient  $(\mu/\rho)$  est caractéristique du matériau irradié, il représente le coefficient massique d'absorption. Les valeurs de  $(\mu/\rho)$  sont données pour les 92 éléments naturels, en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement X dans les Tables internationales de cristallographie. La figure 2.5, schématise l'évolution du coefficient d'absorption du matériau en fonction du numéro atomique  $Z$  de l'élément contenu dans le matériau et ce pour les principaux rayonnements utilisés en métallographie.

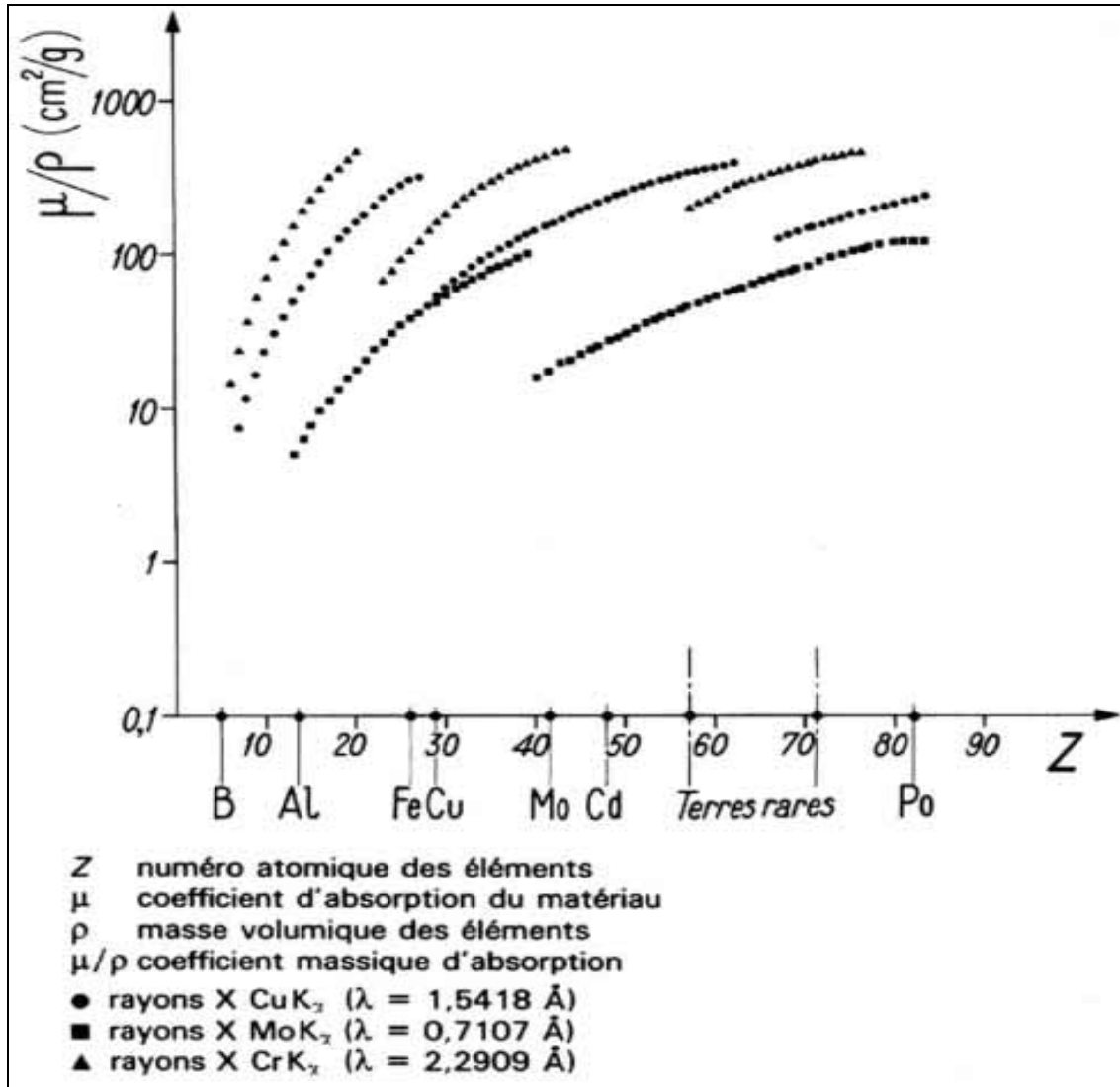


Fig 2.5 : l'évolution du coefficient d'absorption avec le numéro atomique Z pour les principaux rayonnements utilisés en métallographie [2].

On remarque à travers la figure 2.5 que pour les rayons RX Mo il n'y a plus de d'absorption pour les éléments chimiques dont le numéro atomique Z est inférieur à celui du Molybdène (Z= 42). Cette discontinuité de l'absorption massique est due à une absorption par fluorescence où le rayonnement initial est réfléchi sous la forme d'un rayonnement d'une longueur d'onde plus grande.

L'élimination la raie K<sub>β</sub> passe par l'utilisation d'un élément dont la discontinuité d'absorption se fait à une longueur d'onde médiane entre K<sub>β</sub> et K<sub>α1</sub>-K<sub>α2</sub>. Ceci est schématisé par la figure 2.6, où l'élimination de la raie K<sub>β</sub> de l'anticathode molybdène est éliminée par un filtre en zirconium.

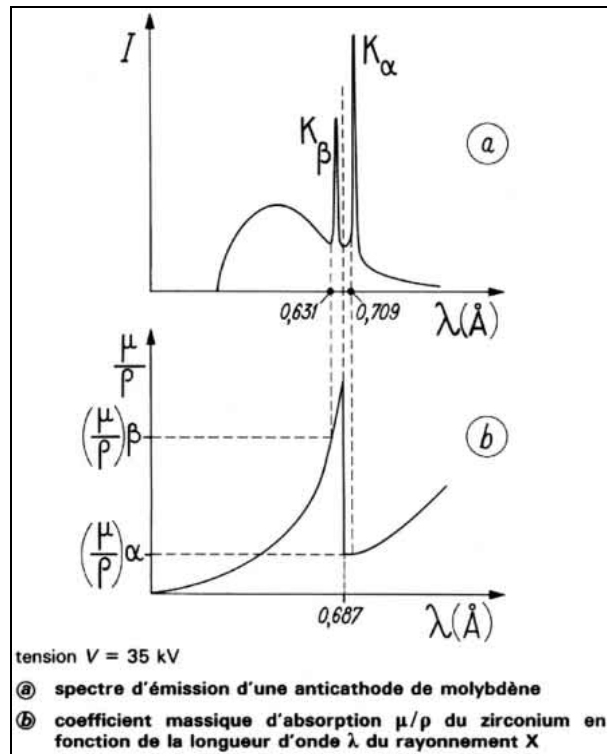


Fig 2.6 : Principe de la filtration de la raie du molybdène par un filtre en zirconium [2].

Le tableau qui suit donne les caractéristiques des filtres à employer pour filtrer les raies des rayonnements caractéristiques des principales anticathodes utilisées en métallographie [2].

Tableau 2.3 : Caractéristiques des filtres à employer pour filtrer les raies des rayonnements caractéristiques des principales anticathodes utilisées en métallographie.						
Nature de l'anticathode	Chrome	Fer	Cobalt	Cuivre	Molybdène	Argent
Nature du filtre	V	Mn	Fe	Ni	Zr	Rh
Numéro atomique Z	23	25	26	28	40	45
Longueur d'onde ' $\lambda$ ' de la discontinuité d'absorption ( $\text{Å}^\circ$ )	2,2675	1,8954	1,7329	1,4869	0,6888	0,534

Pour que l'intensité du rayonnement X réémis soit observable, il faut que les rayonnements diffusés par les différents atomes du cristal soient en phase et forment ainsi un faisceau diffracté. Cette condition de diffraction est connue sous le nom de *loi de Bragg* qui s'exprime sous la forme [2] :

$$2.d.\sin\theta = n.\lambda \text{ Avec :}$$

$d$ : distance entre deux plans réticulaires consécutifs,

$\theta$  : angle des rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire,

$n$  : nombre entier appelé *ordre de la réflexion*.

Cette loi montre que, pour un matériau donné et un faisceau de rayons X monochromatiques, il n'y aura diffraction des rayons X que pour des angles d'incidence  $\theta$  bien déterminés. Ces angles sont en relation avec les distances entre les plans réticulaires produisant les réflexions comme le montre la figure 2.7 [2].

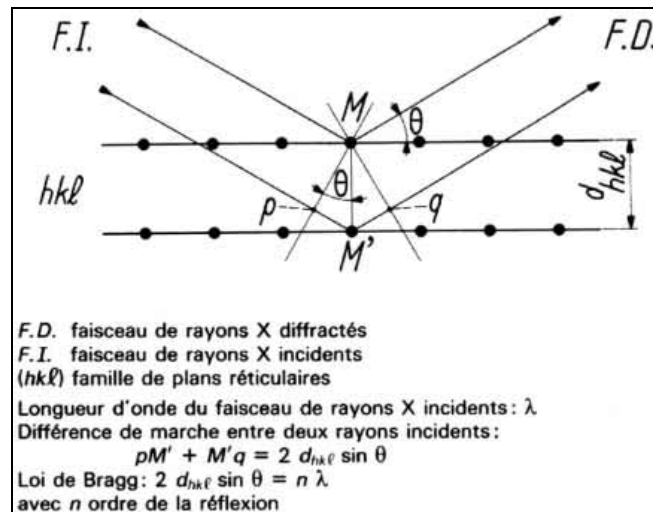


Fig 2.7 schématisation de la loi de Bragg, [2].

La détection des rayons X réémis se fait par :

- Des écrans fluorescents comme par exemple le platincyanure de baryum ou le sulfure de zinc qui s'excitent au passage des RX.
- Des films photographiques
- Des compteurs qui se divisent entre trois familles : les détecteurs à ionisation de gaz, les détecteurs solides et les détecteurs à localisation linéaire.

Pour utiliser la diffraction X, on a dû procéder au découpage des échantillons en fines lamelles de quelques millimètres d'épaisseur. Ces lamelles, introduites dans le port échantillon, seront exposées aux rayons X et produiront un diffractogramme à partir des

rayons diffractés. Ces diffractogrammes seront ensuite analysés et comparés à d'autres diffractogrammes dans le but de les interpréter.

La diffraction aux rayons X a été effectuée sur un diffractomètre de marque Philips, modèle PW 1710 (fig 2.8). Le tube de rayons X est en cuivre (anticathode) avec une longueur d'onde  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ . Nous avons utilisé une anticathode en cuivre pour mieux séparer les pics des différents plans réticulaires, une anticathode de tungstène de meilleure résolution aurait donné lieu à des chevauchements entre pics. Le logiciel d'exploitation étant de marque Brucker AxS, modèle EVA version 6.00.

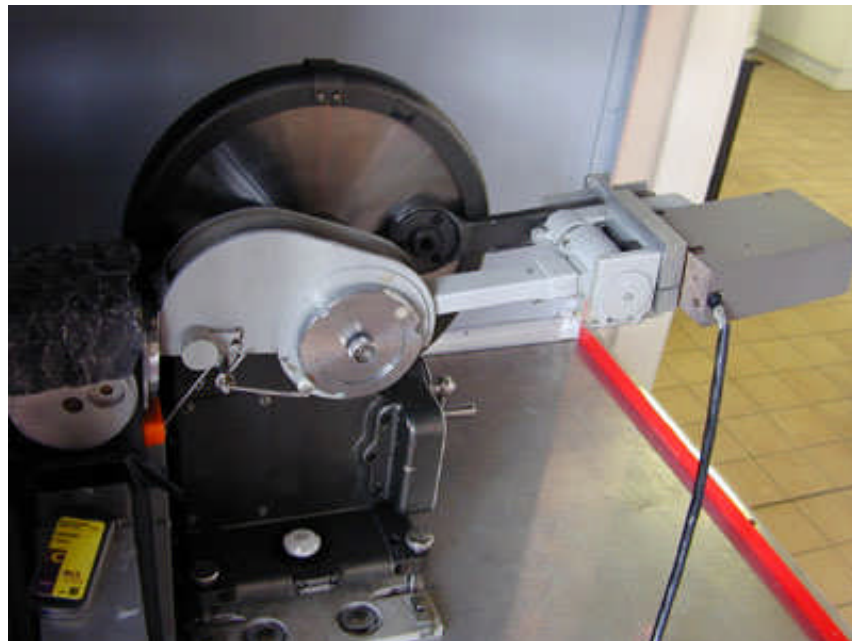


Fig 2.8 : Diffractomètre Philips, modèle PW1710.

### 2.1.8 TRAITEMENT INFORMATIQUE DES DONNEES :

Les données brutes obtenues par micrographie et diffraction X seront traités par des logiciels scientifiques : Winplot, Atlas, Powder Cell for Windows v 2.4 et Matlab v 7.1

#### 2.1.8.1 Le logiciel Winplot :

Winplot est un logiciel de cristallographie permettant de tracer des diffractogrammes à partir de différents formats de données brutes. En effet, il prend en charge 14 formats différents de données issues de diffraction aux RX ou aux neutrons.



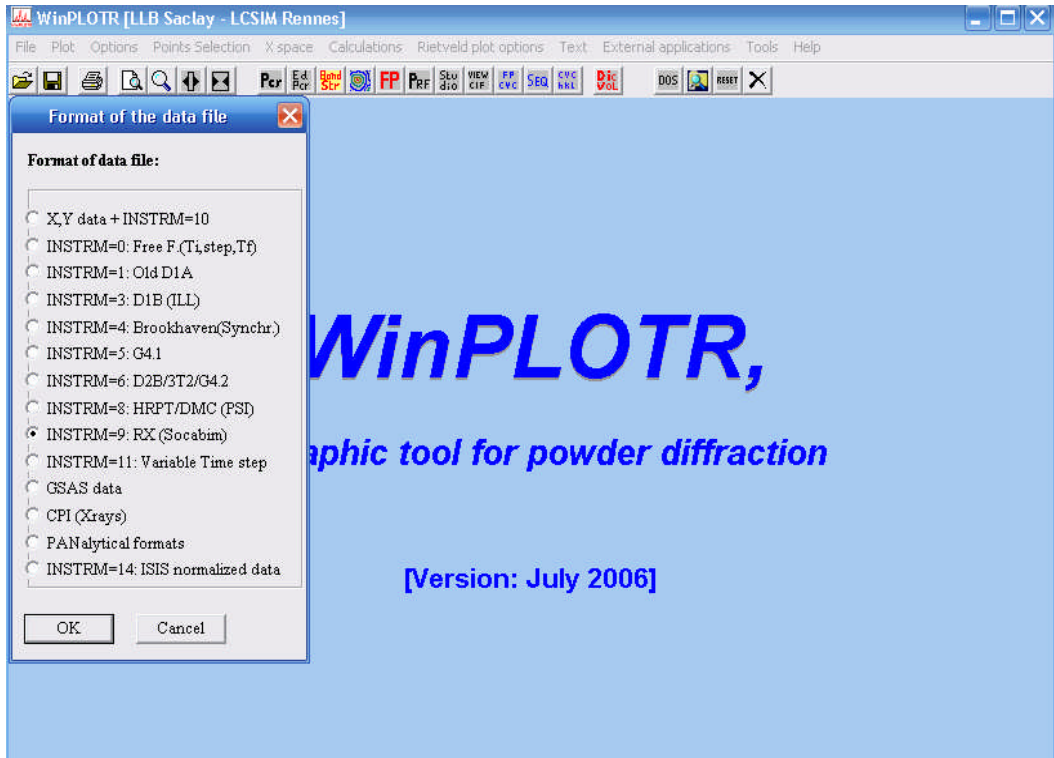


Fig 2.9 : Différents formats pris en charge par Winplot

Une fois que les données sont introduites, on obtient le diffractogramme correspondant.

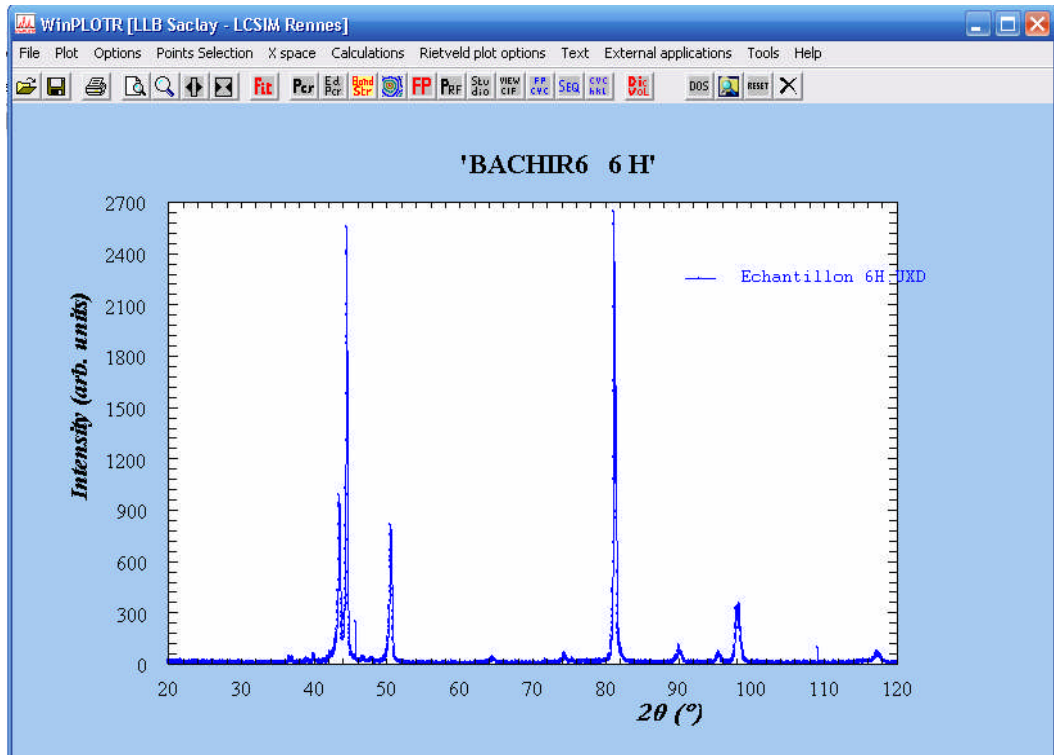


Fig 2.10 : Diffractogramme près traitement des données

Winplot permet d'obtenir des informations complémentaires sur le diffractogramme, à savoir :

- La liste des plans réticulaires ( $hkl$ ).
- Le volume de la cellule unitaire
- Les coordonnées des pics existants
- L'intégration des pics et élimination du bruit de fond

#### 2.1.8.2 Le logiciel Atlas :

Atlas est un logiciel de traitement d'image permettant d'effectuer une analyse quantitative des phases existantes dans l'échantillon. En effet, à l'aide d'un appareil photo intégré au microscope optique, on obtient une micrographie sur laquelle Atlas utilise un seuil de couleur pour discriminer les différentes phases. L'image doit être coloriée pour être ensuite traitée par le logiciel.

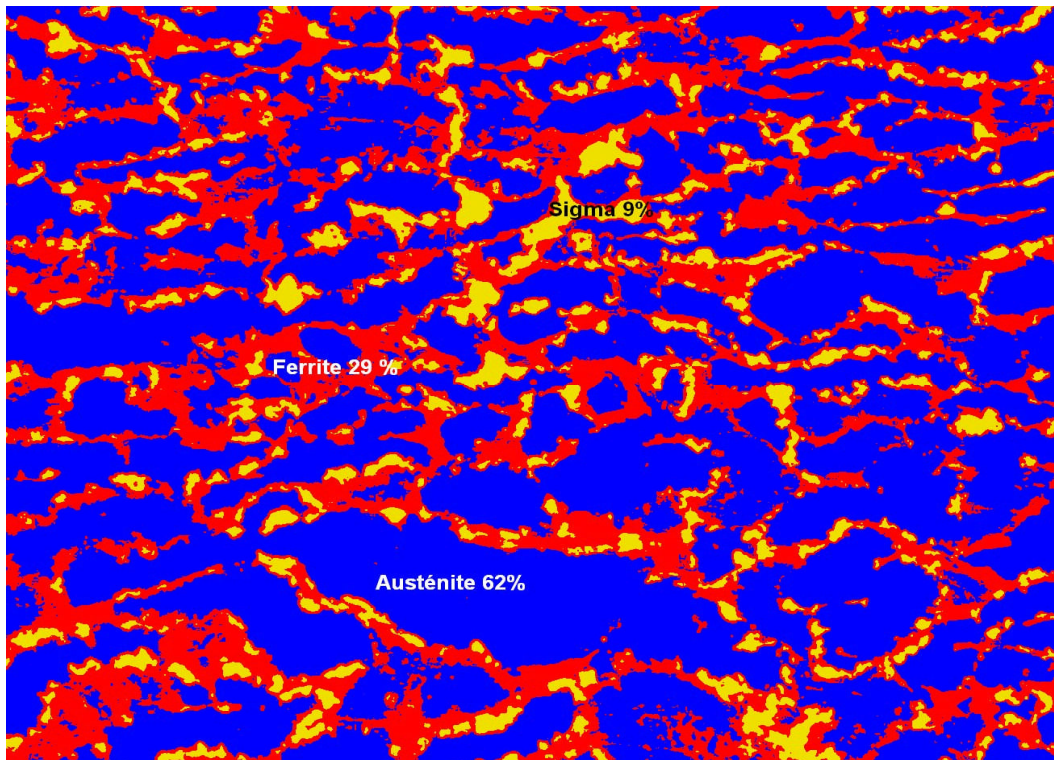


Fig 2.11 : coloriage de l'image pour traitement quantitatif

Dans le présent travail, on a appliqué ce traitement pour toutes les micrographies et obtenu la variation du pourcentage de la phase Sigma en fonction du temps de vieillissement.

### 2.1.8.3 Le logiciel Powder Cell :

Powder Cell est un logiciel scientifique de cristallographie permettant de caractériser différentes phases existantes dans un échantillon. En effet, ce logiciel permet de créer, sur la base de paramètres cristallographiques, des structures complexes, de les manipuler (translation; rotation; réduction de symétrie; insérer, supprimer ou modifier les atomes de la structure) et d'obtenir leur diffractogramme caractéristique simulé.

On insère les paramètres cristallographiques ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ) de la maille ainsi que les coordonnées des différents atomes .

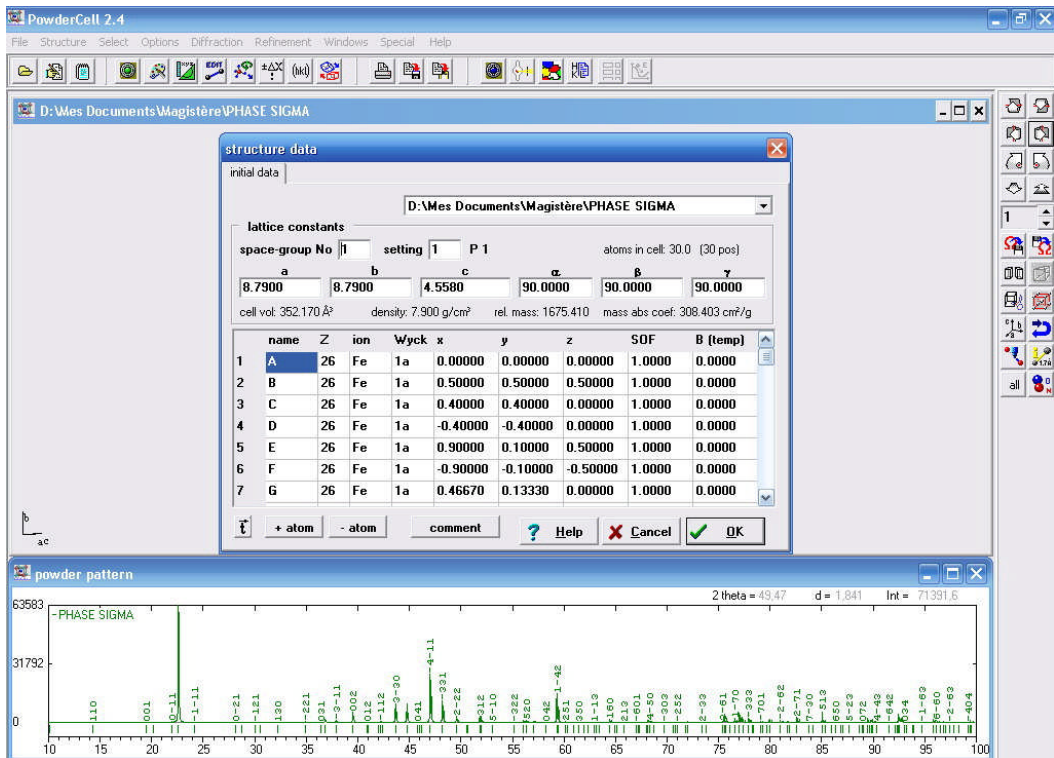


Fig 2.12 : Insertion des paramètres cristallographiques de la maille

Une fois cette étape terminée, la structure est reproduite en 3D accompagnée de son diffractogramme.

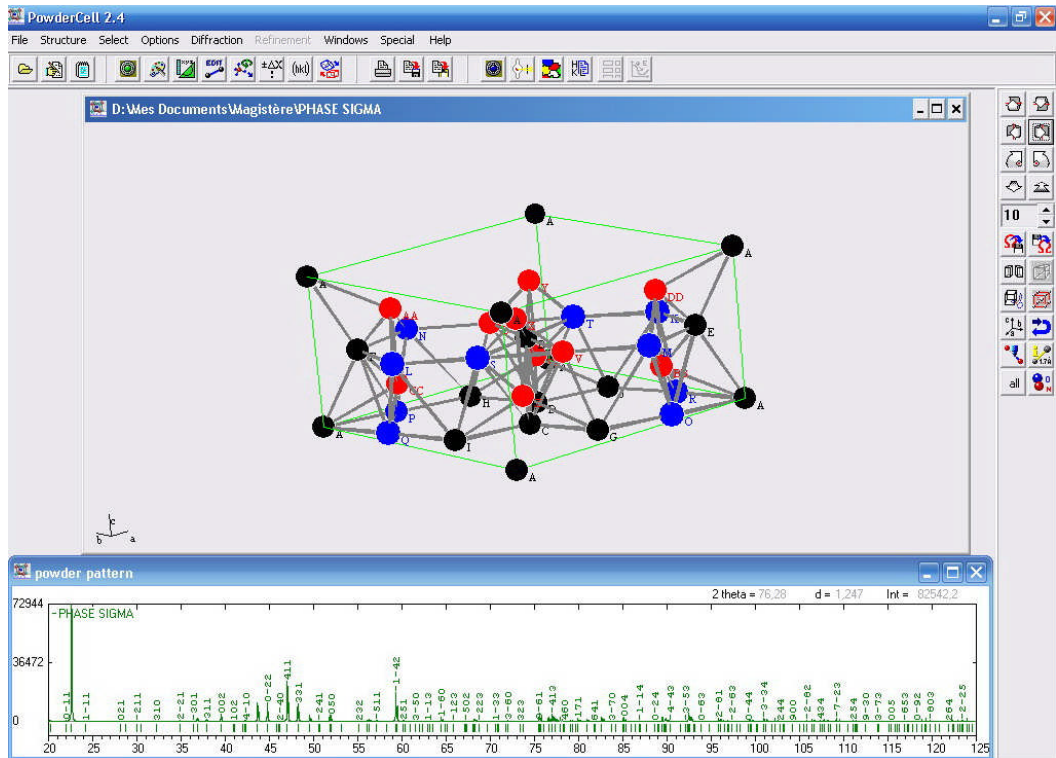


Fig 2.13 : Structure atomique et diffractogramme caractéristique simulé de la phase Sigma

Une fois le diffractogramme obtenu, on peut comparer les pics obtenus par diffraction X avec ceux obtenus par Powder Cell pour caractériser les pics de la structure voulue. Le diffractogramme donne différentes information dont :

- Les plans (hkl)
- Les distances interréticulaires  $d_{hkl}$
- La valeur  $2\theta$  de chaque pic
- L'intensité du pic I (prof)
- L'intensité intégrée de chaque pic I(ref)

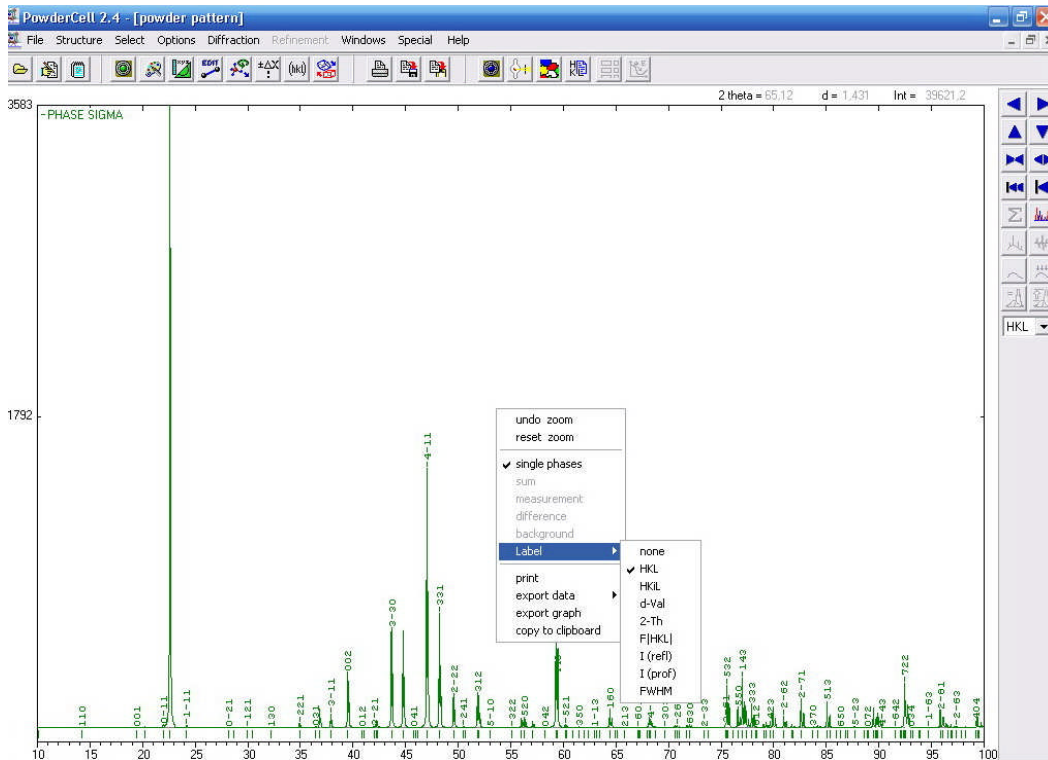


Fig 2.14 : Différentes données obtenues par la diffractogramme simulé de la phase Sigma

Dans le présent travail, nous avons obtenu le diffractogramme caractéristique simulé de la phase Sigma à l'aide du logiciel de cristallographie Powder Cell. En effet, on reproduit la maille à 30 atomes de la phase  $\sigma$  en introduisant les coordonnées des atomes puis on obtient le diffractogramme de la phase. Ce dernier est superposé aux diffractogrammes obtenus par la diffraction X pour chaque échantillon pour mettre en évidence les pics susceptibles de représenter la phase Sigma.

#### 2.1.8.4 Le logiciel Matlab : Application Bimage

Matlab est langage informatique pour des applications scientifiques. Il comprend la programmation, le calcul et la simulation sur la base de notations mathématiques communes. En effet, on peut modéliser, simuler, explorer et visualiser des données scientifiques et ce à travers une interface simplifiée.

Matlab est communément utilisé dans les domaines suivants :

- Mathématiques et calcul.
- Développement d'algorithmes
- Acquisition de données.
- Modélisation, simulation
- Analyse et exploration de données.
- Visualisation d'applications scientifiques graphiques.

La résolution des problèmes matriciels et vectoriels est plus rapide qu'avec des langages comme C et Fortran. Ses performances lui valent une place de choix tant dans le domaine universitaire que dans le domaine de l'industrie où l'efficacité et la rapidité priment.

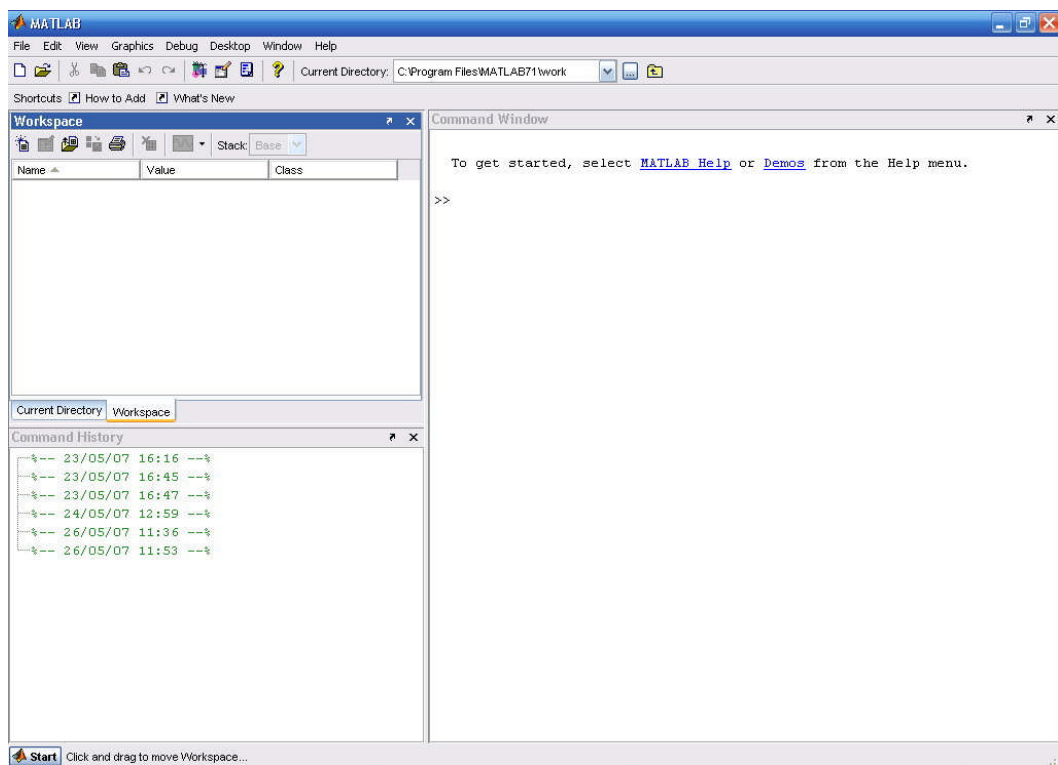


Fig 2.15 : L'interface du logiciel Matlab

Matlab intègre des boîtes à outils (Toolboxes) qui sont des collections de fonctions permettant de résoudre certaines classes de problèmes.

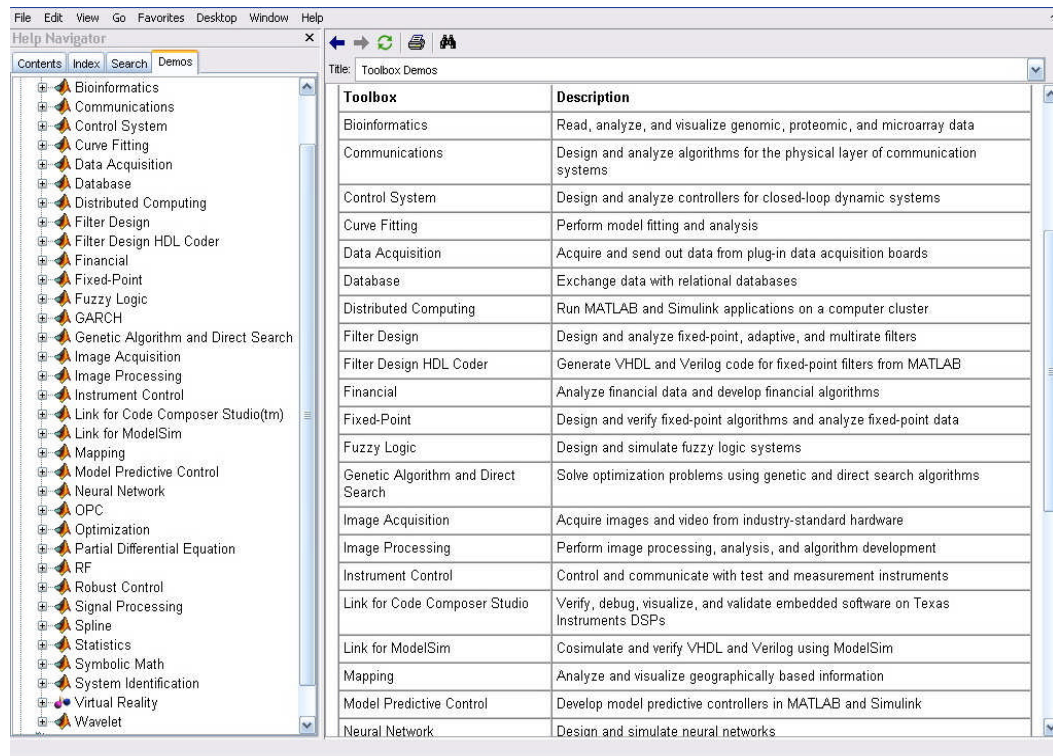


Fig 2.16 : Les boîtes à outils de Matlab

Dans le présent travail, nous utiliserons un programme de traitement d'image qui différencie les phases entre elles sur la base d'un seuil préalablement choisi. Ce programme a été initialement élaboré par Mr Talha pour calculer les taux de ferrite/austénite dans un acier inox, austénitique nous avons modifié l'interface utilisateur pour l'adapter à notre mémoire. On insère les images obtenues par attaque électrolytique, et on leur applique un seuil de couleur qui différencie les différentes phases existantes (ferrite, austénite, sigma).

## CHAPITRE III :

## RESULTATS ET INTERPRETATIONS



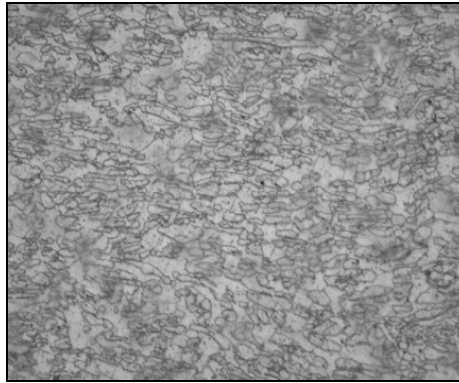
### 3.1 PRESENTATION DES MICROGRAPHIES :

Nous avons procédé à une série de micrographies pour chacun des échantillons suivant : l'échantillon brut, 15 minutes, 45 minutes, 1 heure 45 minutes et 6 heures. Nous avons obtenu les figures suivantes :

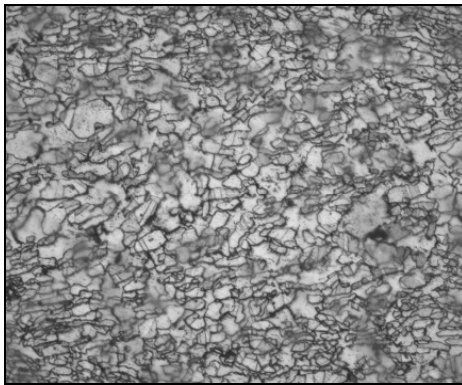
#### 3.1.1. LES MICROGRAPHIES PAR ATTAQUE CHIMIQUE :

Nous avons utilisé l'attaque Glyceregia pour mettre en évidence la germination de la phase Sigma. Nous avons traité les micrographies obtenues pour les grossissement X 500 et X 1000 pour mettre en évidence les joints de grains et la précipitation de la phase Sigma en leur sein.

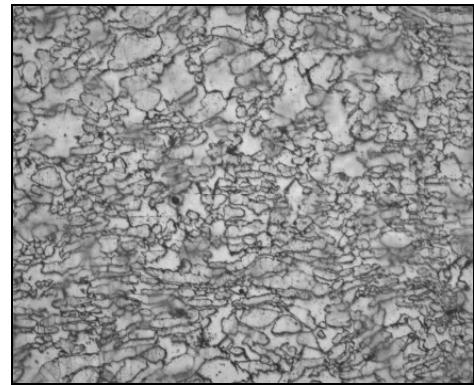
##### A- LE GROSSISSEMENT X 200 :



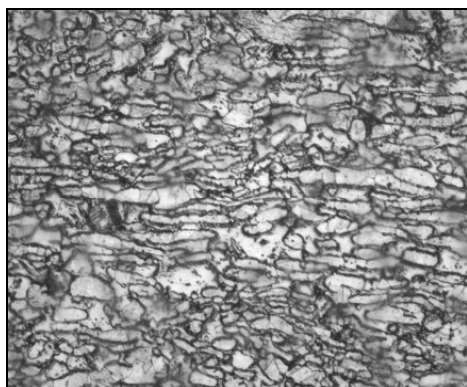
Brut



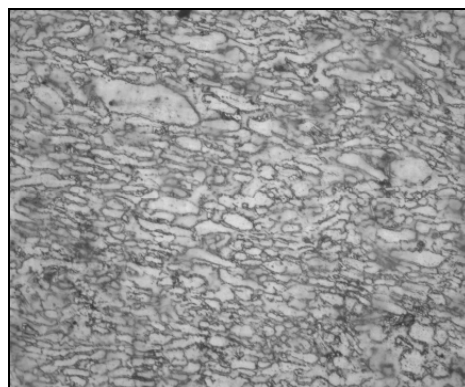
45 Minutes



1 Heure 45 minutes

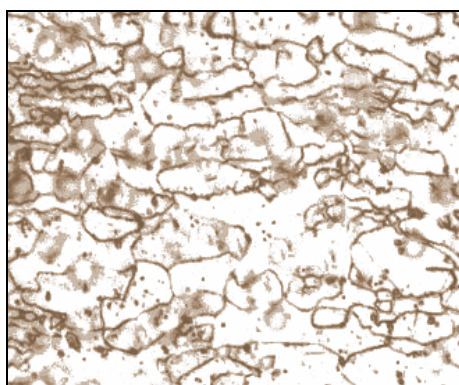


4 Heures

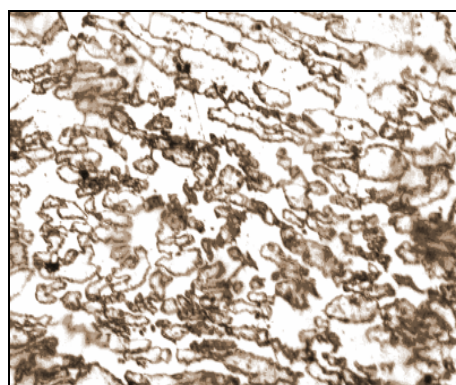


6 Heures

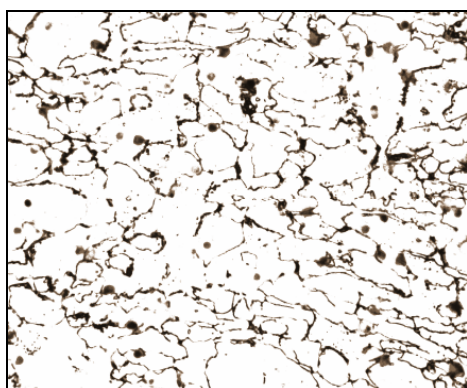
B- LE GROSSISSEMENT X 500 :



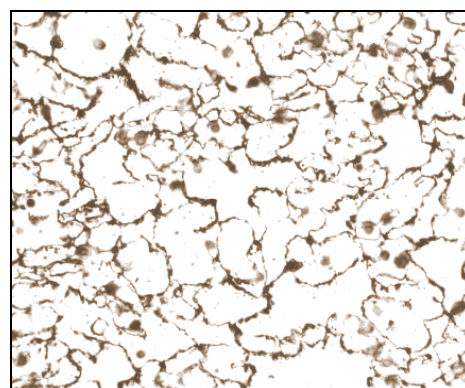
Brut



15 Minutes

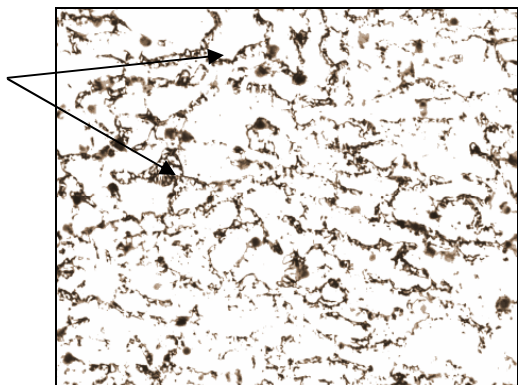


45 Minutes



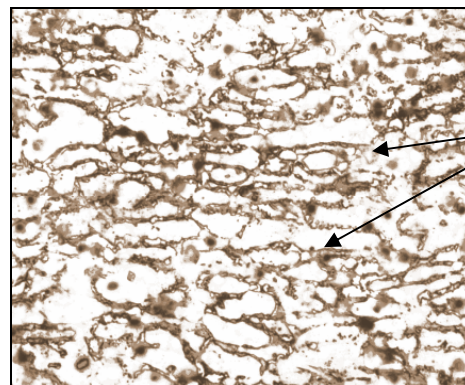
1 Heure 45 Minutes

Phase  
Sigma



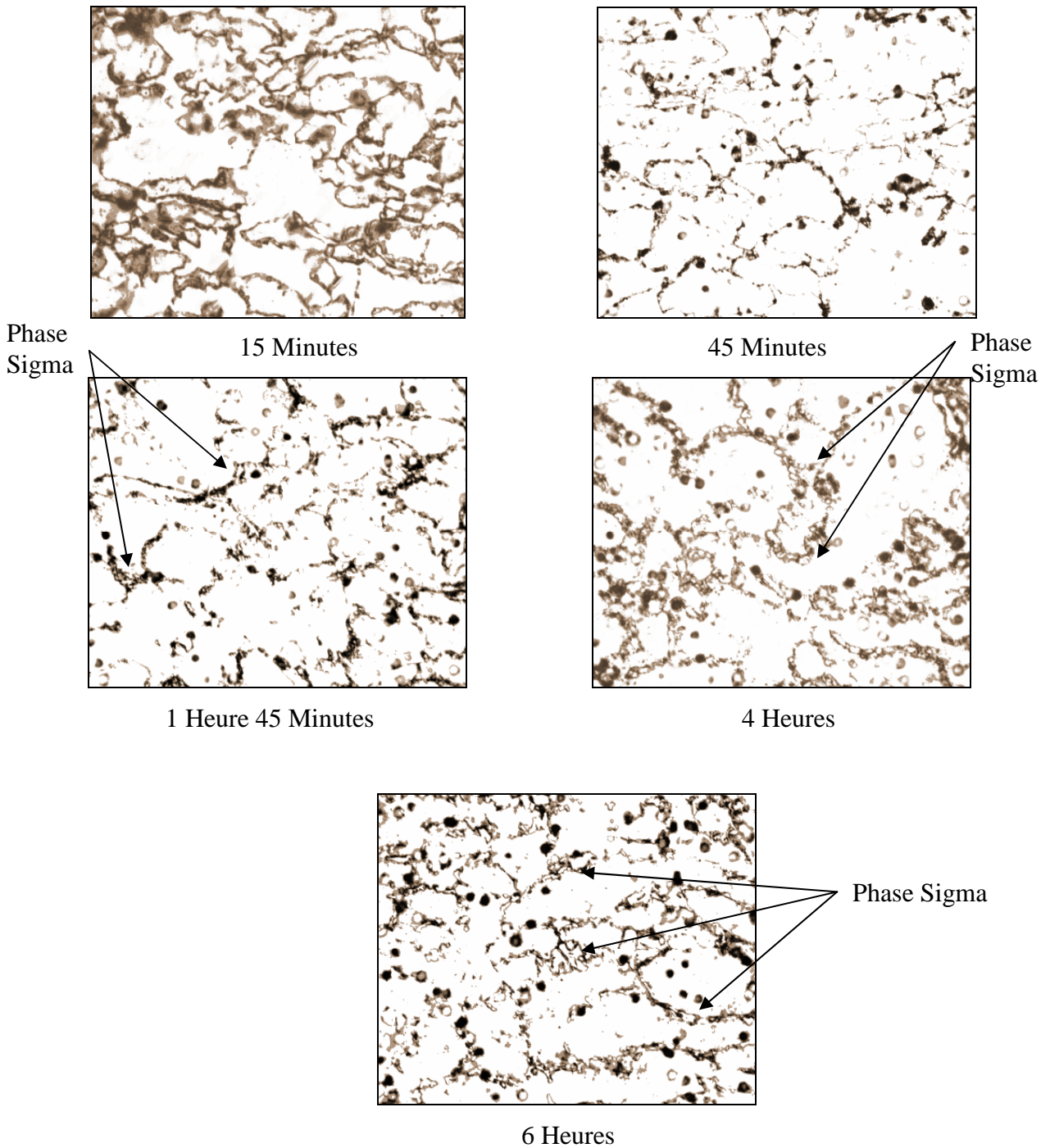
4 Heures

Phase  
Sigma



6 Heures

C- LE GROSSISSEMENT X 1000 :



**Interprétation :**

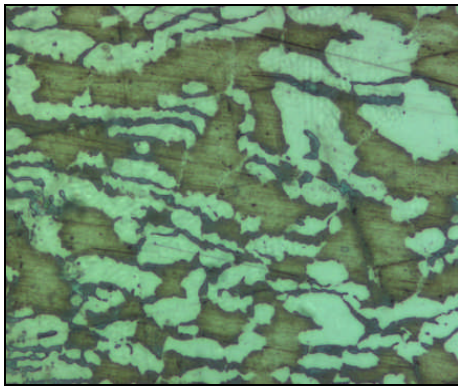
Nous remarquons que pour le grossissement inférieur (X 200), la germination de la phase Sigma n'est pas visible. Cela s'explique par le fait que la germination n'en est qu'à ses débuts, donnant des germes de petites tailles invisibles aux faibles grossissements.

Les grossissement X 500 et X 1000 voient apparaître aux niveaux des joints de grains, les premiers germes de la phase Sigma. La taille des germes augmente au fur et à

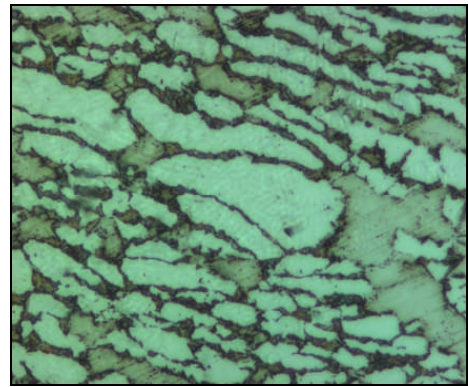
mesure que le temps de vieillissement est plus prononcé. Cela s'explique par le fait que la germination continue à se développer avec le temps de maintien. La germination débute préférentiellement dans les joints de grains car la barrière d'activation en leur sein est faible.

### 3.1.2 LES MICROGRAPHIES PAR ATTAQUE ÉLECTROLYTIQUE :

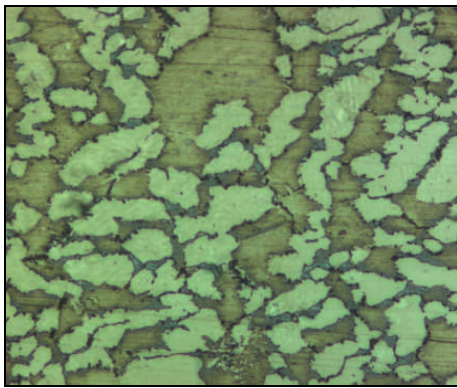
Nous avons utilisé comme électrolyte la solution de soude caustique KOH,10N (56 g KOH, 100 ml H<sub>2</sub>O) pour un grossissement de X 500 :



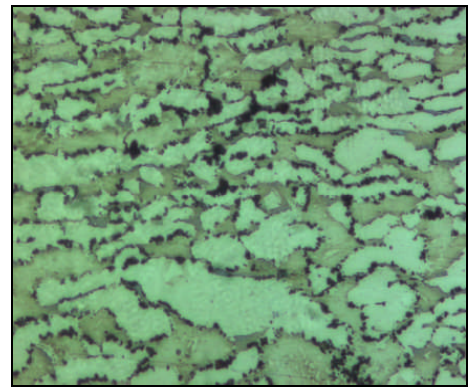
15 Minutes



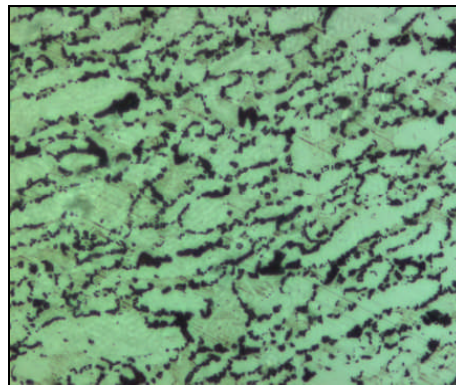
45 Minutes



1 H 45 Minutes



4 Heures



6 Heures

**Interprétation :**

Nous remarquons que pour des durées de vieillissement inférieures à 4 heures, il n'y a pas de germes Sigma visibles à un grossissement X 500. Cela s'explique par le fait que la germination est à ses débuts ce induit une petite taille des germes.

A partir de 4 heures de maintien, nous notons l'apparition de petits points noirs au niveau des joints de grains, représentant les germes Sigma. A 6 heures, la plupart des joints de grains présentent des germes Sigma plus volumineux. Cela s'explique par le fait que le développement des germes va de paire avec le temps de vieillissement.

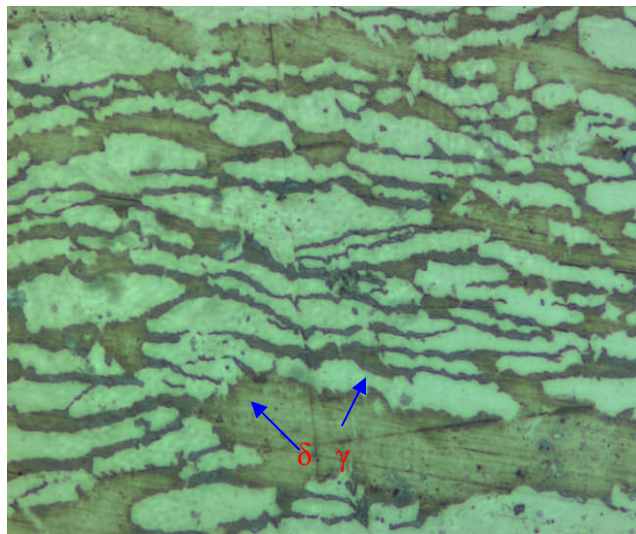
**3.2 IDENTIFICATION DES PHASES PAR MICRO-DURETE :**

Les essais de microdureté Vickers ont permis de distinguer la ferrite et l'austénite sur les échantillons, les grains de phase Sigma étant trop petits pour être pris en compte par la microdureté. Les essais effectués sur les échantillons, ont donné lieu aux résultats suivants :

Echantillon	Brut	15 min	45 min	1h 45min	4h	6h	Moyenne
Phase blanche ferrite	157,95	179,26	165,9	150,7	151,8	158	160,60
Phase noire austénite	171,43	201,4	185,8	176,6	157,5	174,4	177,85

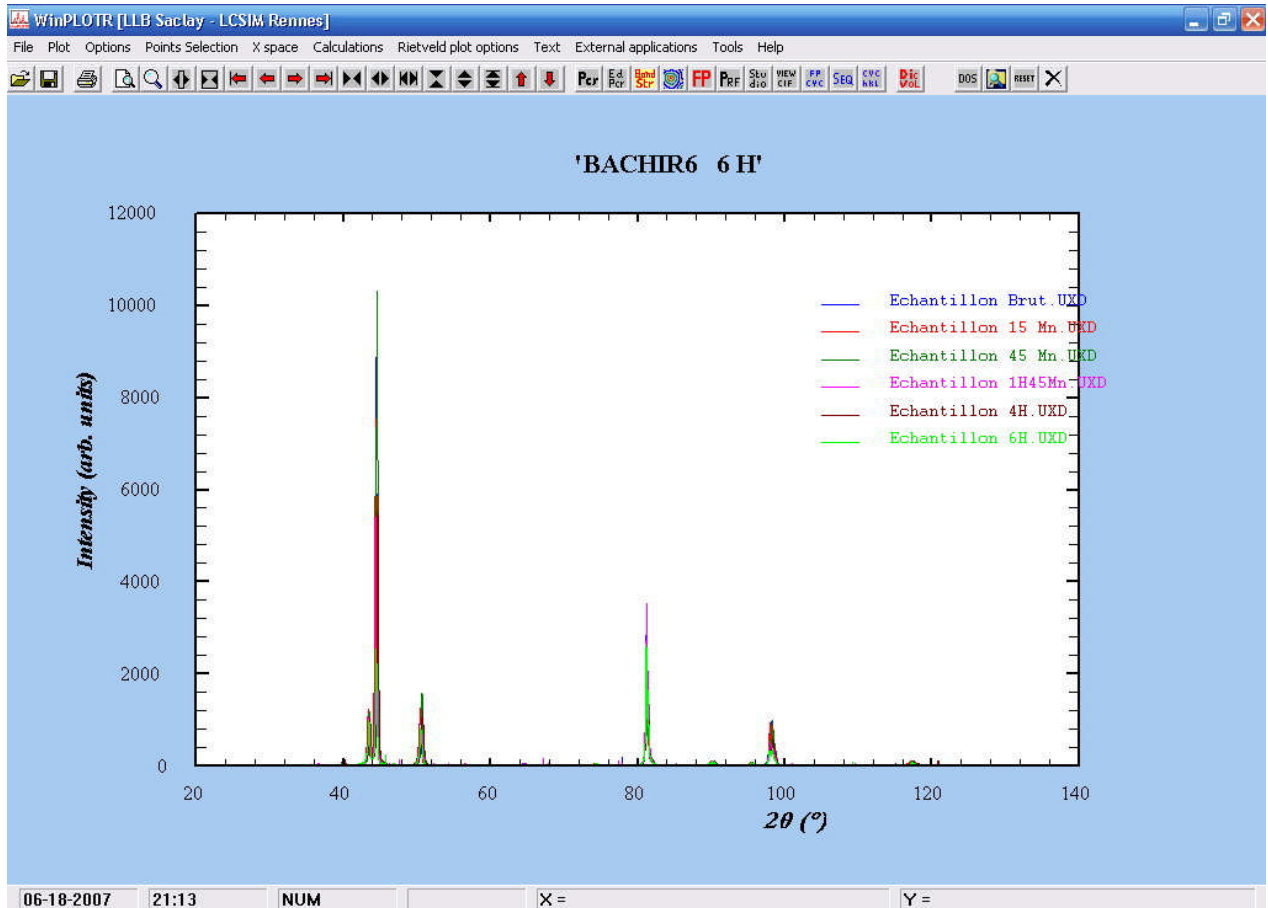
**Interprétation :**

On remarque que la phase austénite présente une microdureté plus importante que celle de la phase ferrite. En effet, cela s'explique par le fait que l'austénite présente une structure cristallographique plus compact (cubique à faces centrées) que celle de la ferrite (cubique centré).

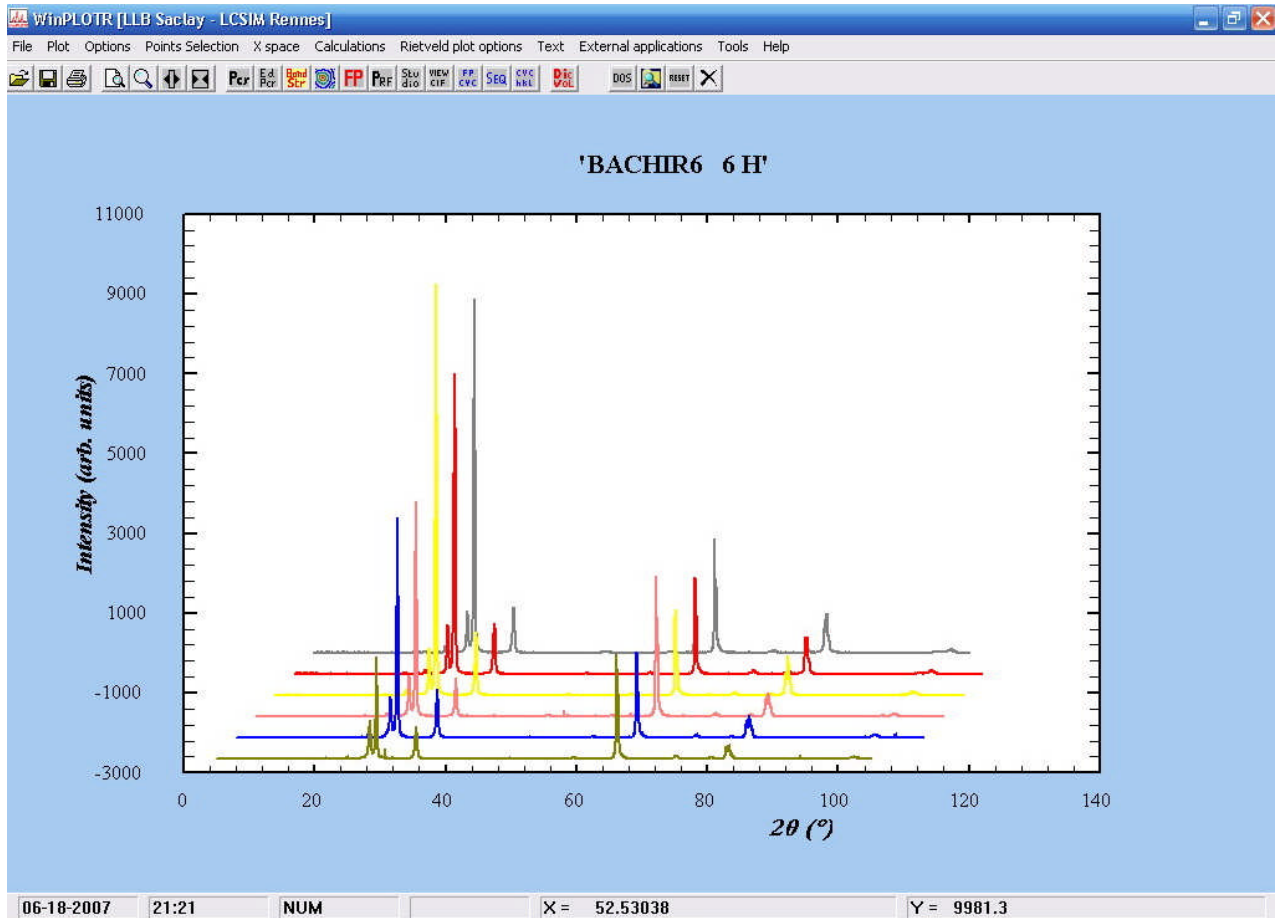


### 3.3 IDENTIFICATION DES PHASES PAR DIFFRACTION AUX RX :

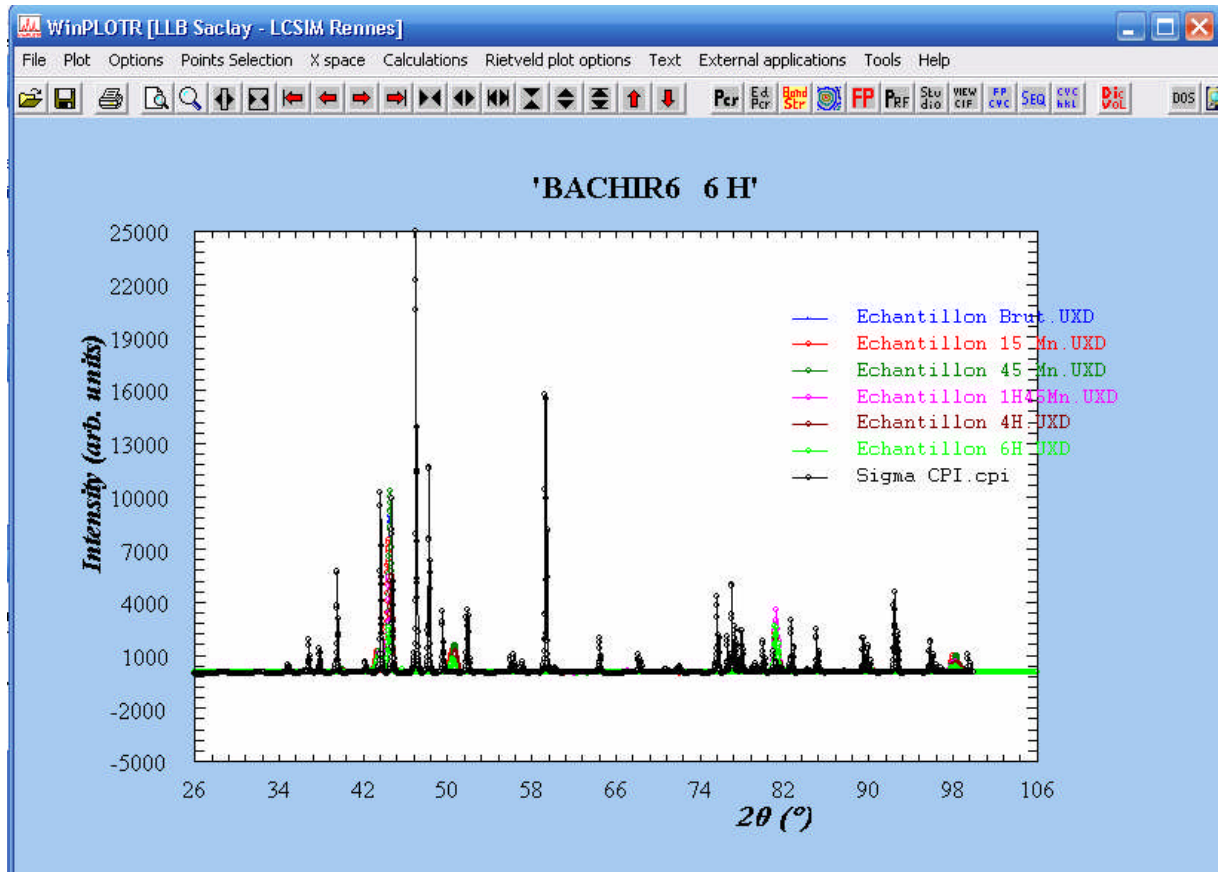
La diffraction X appliquée aux différents échantillons traitée par le logiciel WinPlot a donné lieu aux diffractogrammes suivants :



En utilisant l'option 3D de Winplot on obtient les diffractogrammes suivants :  
d'avant en arrière : Brut- 15 Min-45 Min-1 H 45Min-4 Heures et 6 Heures.



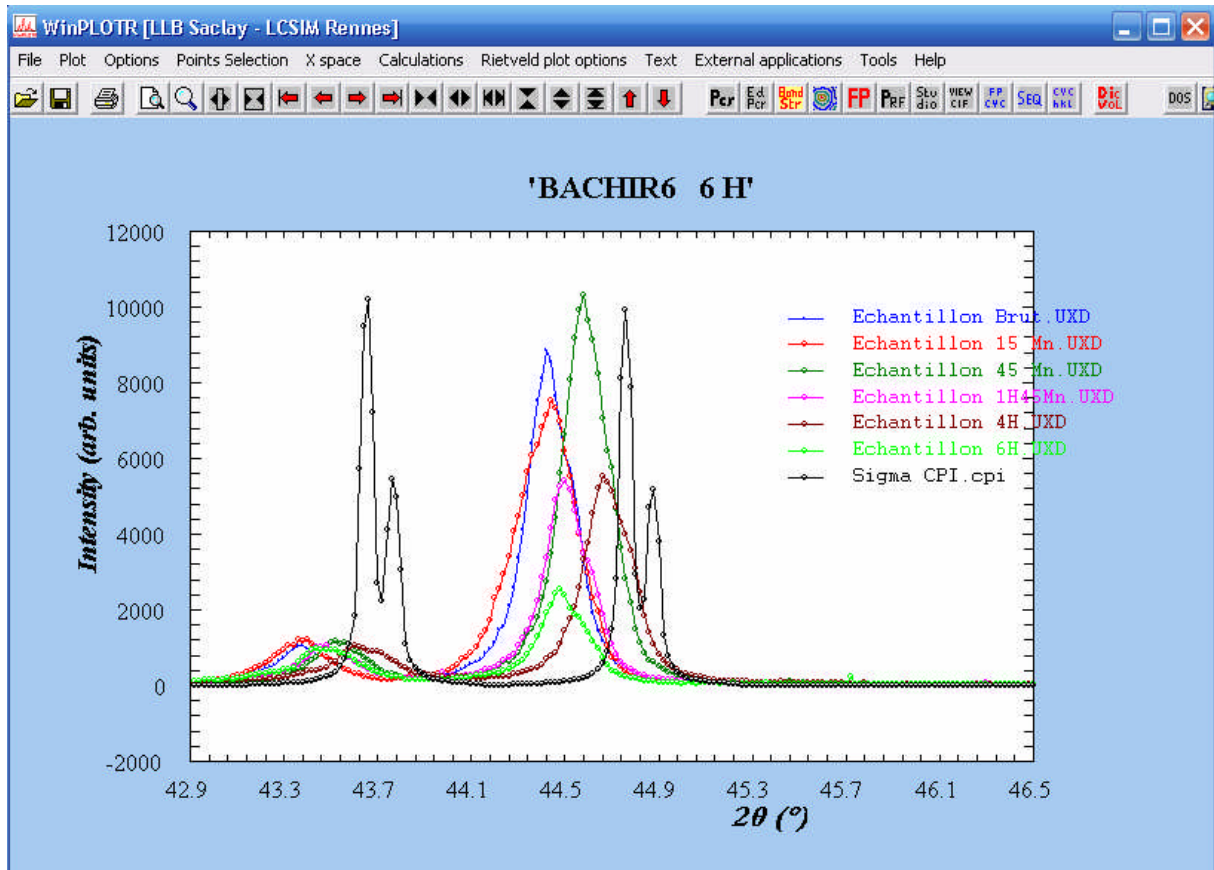
En transposant sur ces diffractogrammes, avec le diffractogramme caractéristique de la phase Sigma, obtenu par le logiciel Powder Cell, on obtient ce qui suit :



Nous remarquons à travers ces diffractogrammes qu'il existe des zones de concordances entre le diffractogramme caractéristique de la phase sigma et ceux des échantillons obtenus par RX. Ces zones de concordances représentent les pics Sigma au sein des échantillons.

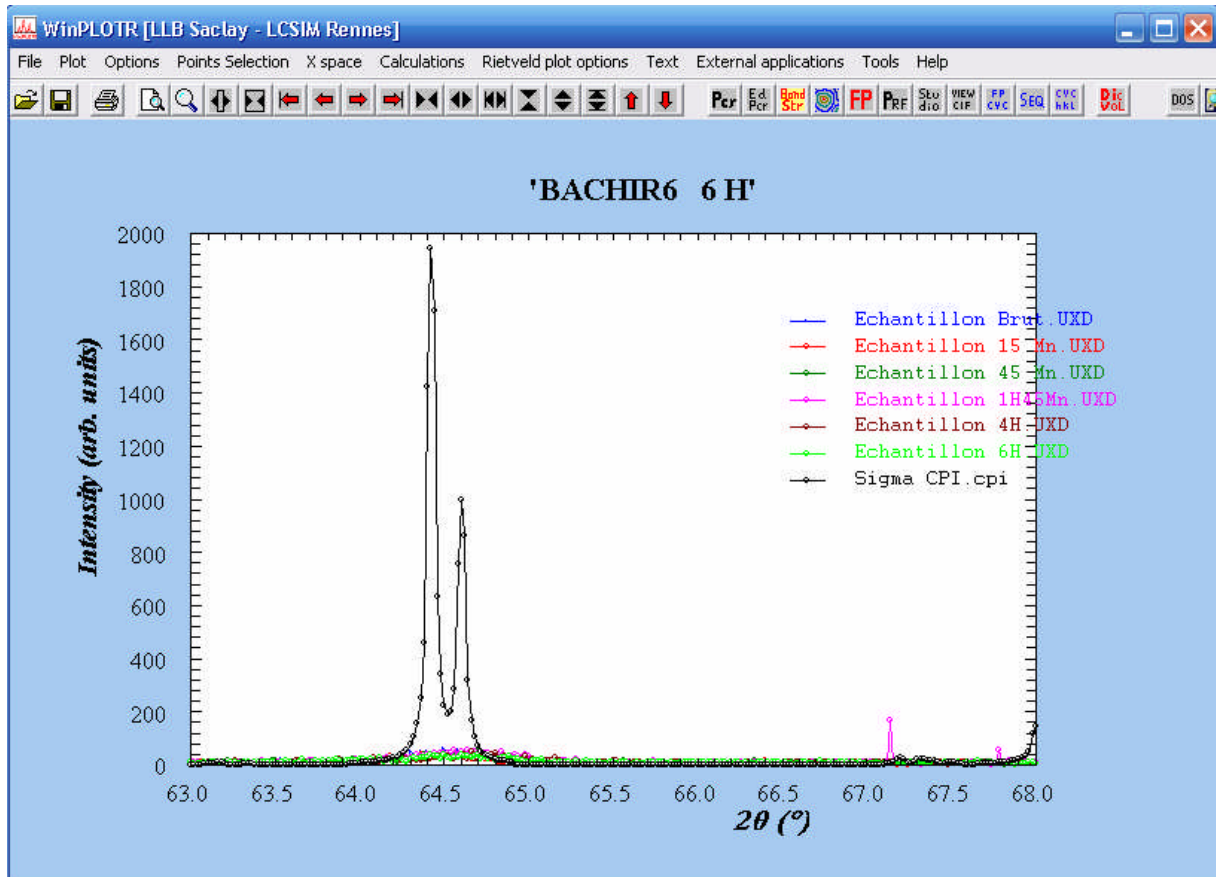
En zoomant sur la partie comprise entre  $46^{\circ} > 2\theta > 43^{\circ}$ , on obtient





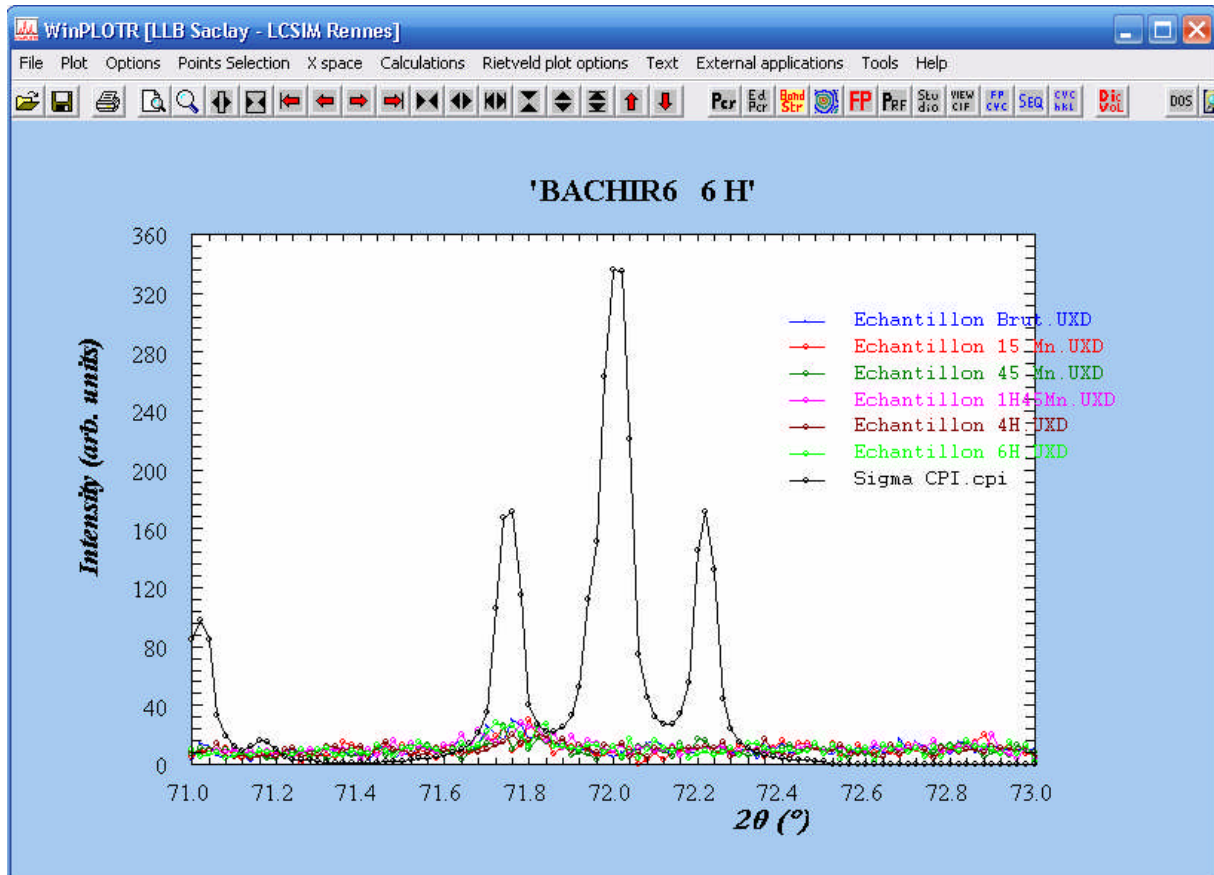
L'image ci-dessus montre une concordance de pics pour les valeurs  $2\theta$  ( $\sigma$ ) :  $43,653^\circ$  et  $44,759^\circ$ .

En zoomant sur la partie comprise entre  $68^\circ > 2\theta > 63^\circ$ , on obtient l'image suivante :



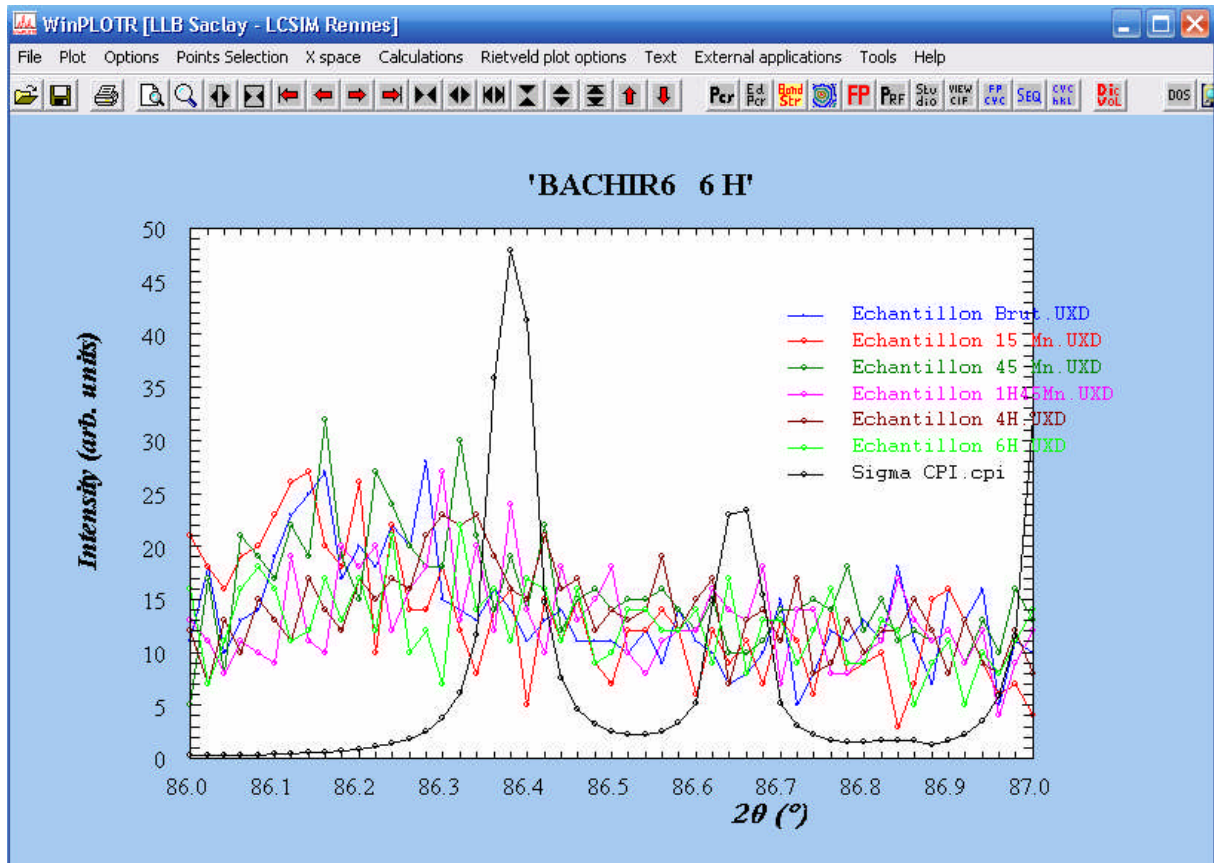
L'image ci-dessus montre une concordance de pic pour les valeurs  $2\theta$  ( $\sigma$ ) :  $64,42^\circ$  et  $64,58^\circ$ .

En zoomant sur la partie comprise entre  $73^\circ > 2\theta > 71^\circ$ , on obtient l'image suivante :



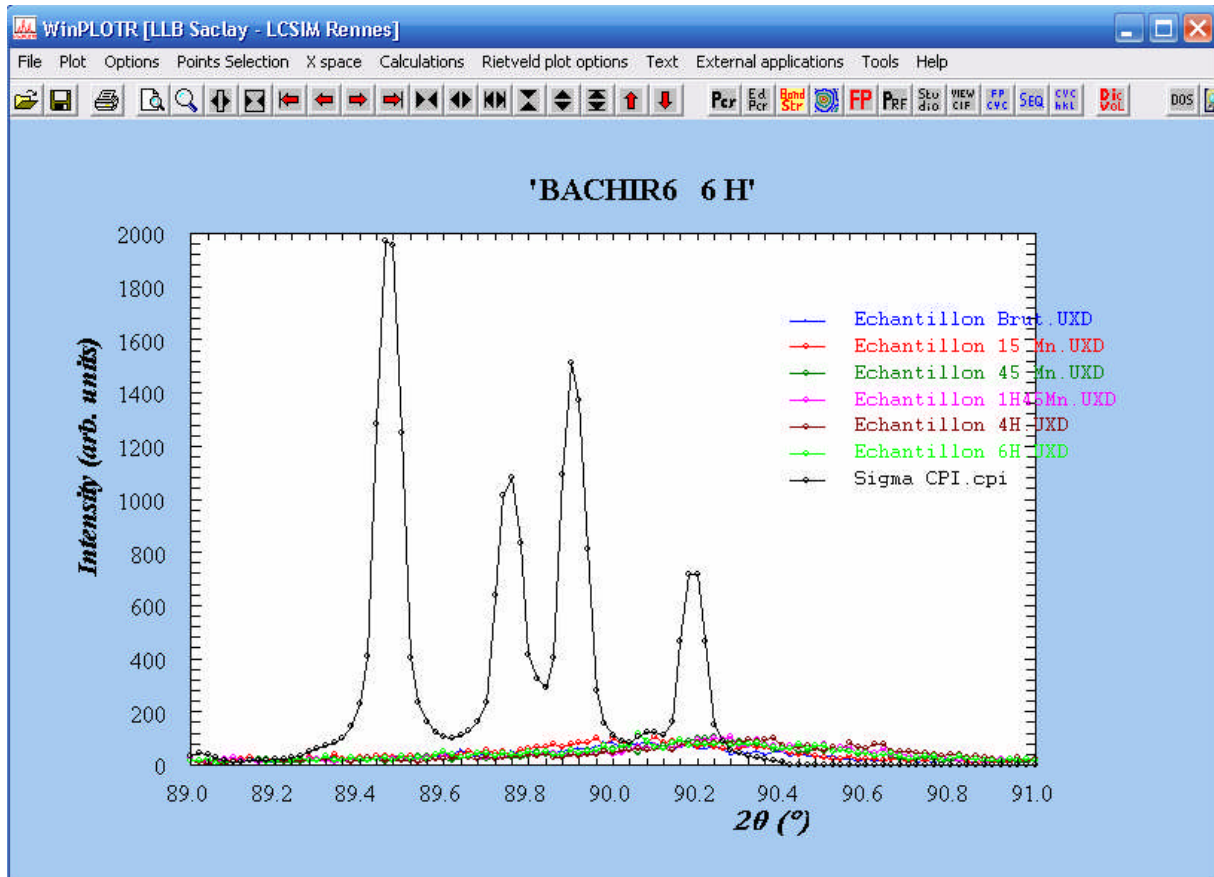
L'image ci-dessus montre une concordance de pic pour la valeur  $2\theta$  ( $\sigma$ ) :  $71,75^\circ$

En zoomant sur la partie comprise entre  $86^\circ > 2\theta > 87^\circ$ , on obtient l'image suivante :



L'image ci-dessus montre une concordance de pic pour la valeur  $2\theta (\sigma) : 86,38^\circ$

En zoomant sur la partie comprise entre  $89^\circ > 2\theta > 91^\circ$ , on obtient l'image suivante :



L'image ci-dessus montre une concordance de pic pour la valeur  $2\theta (\sigma) : 90,18^\circ$

**Interprétation :**

Nous remarquons à travers les données ci-dessus qu'il existent des concordances entre le pic caractéristique de la phase Sigma et les diffractogrammes des échantillons vieillis. Cela prouve, d'une part, qu'il y a bien eu germination Sigma puisque l'on retrouve ses pics et d'autre part, que la technique de simulation du diffractogramme caractéristique par le logiciel Powder Cell est fiable.

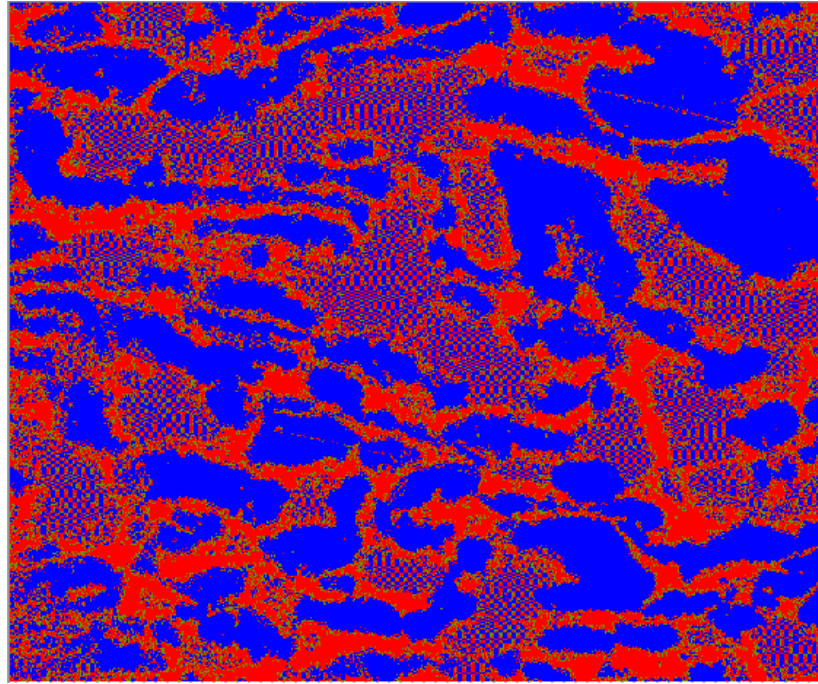
Il est aussi à signaler que la différence d'intensité entre les pics du diffractogramme simulé Sigma et les pics concordants par diffraction X est due à la concentration de la phase Sigma. En effet, cette dernière est en petite quantité dans l'échantillon alors que le diffractogramme simulé est relatif à une phase Sigma pure.

### 3.4 MESURE DU TAUX DE PHASE SIGMA

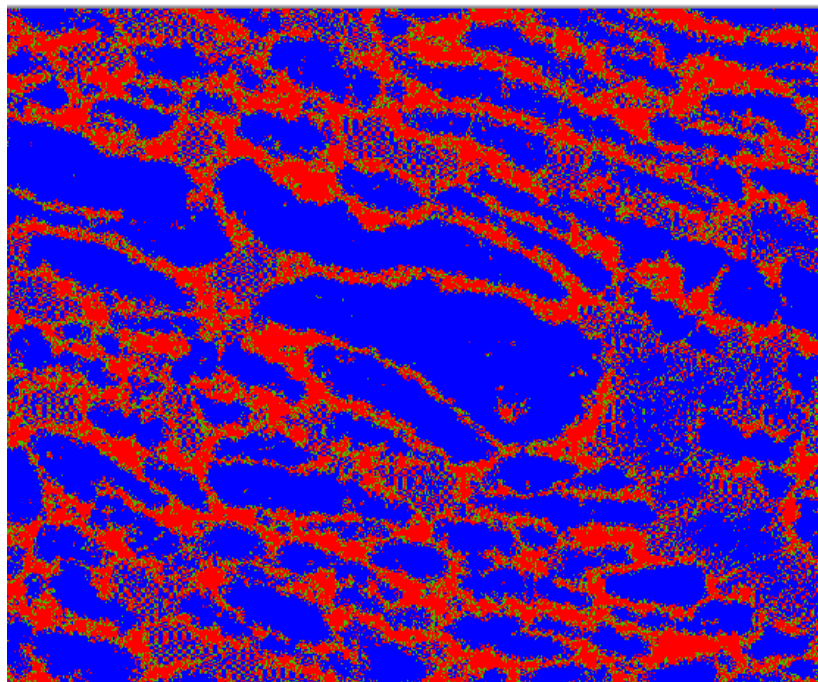
La mesure du taux de précipitation de la phase  $\sigma$  s'est faite en utilisant deux logiciels : Atlas et Matlab.

#### 3.4.1 APPLICATION ATLAS :

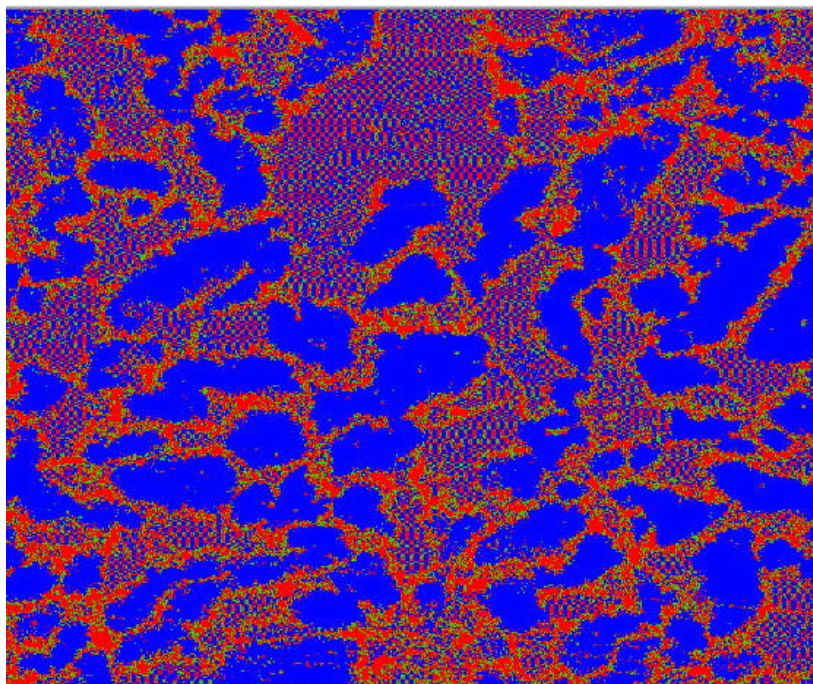
Le coloriage des micrographies par le logiciel Atlas a donné lieu aux résultats suivants :



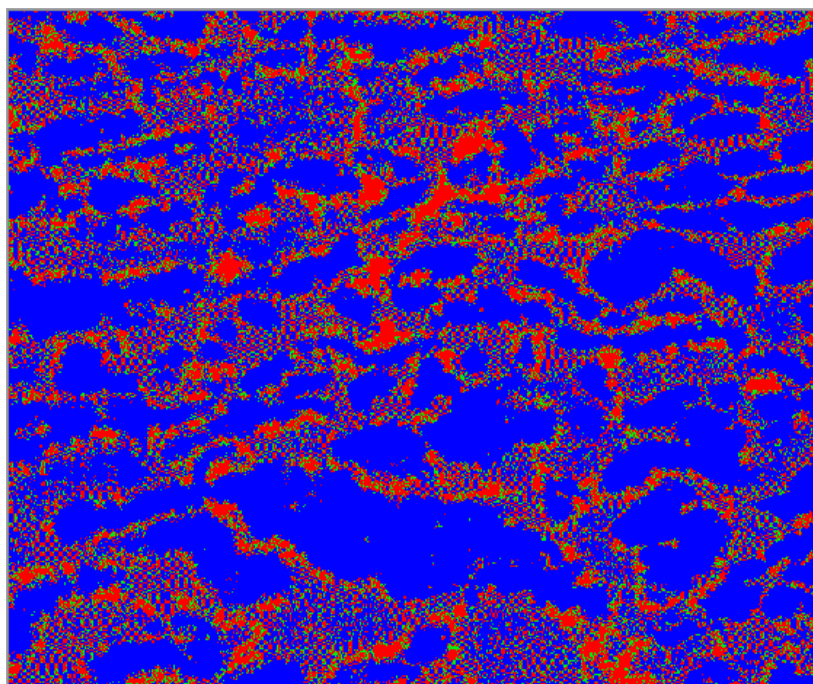
15 Minutes



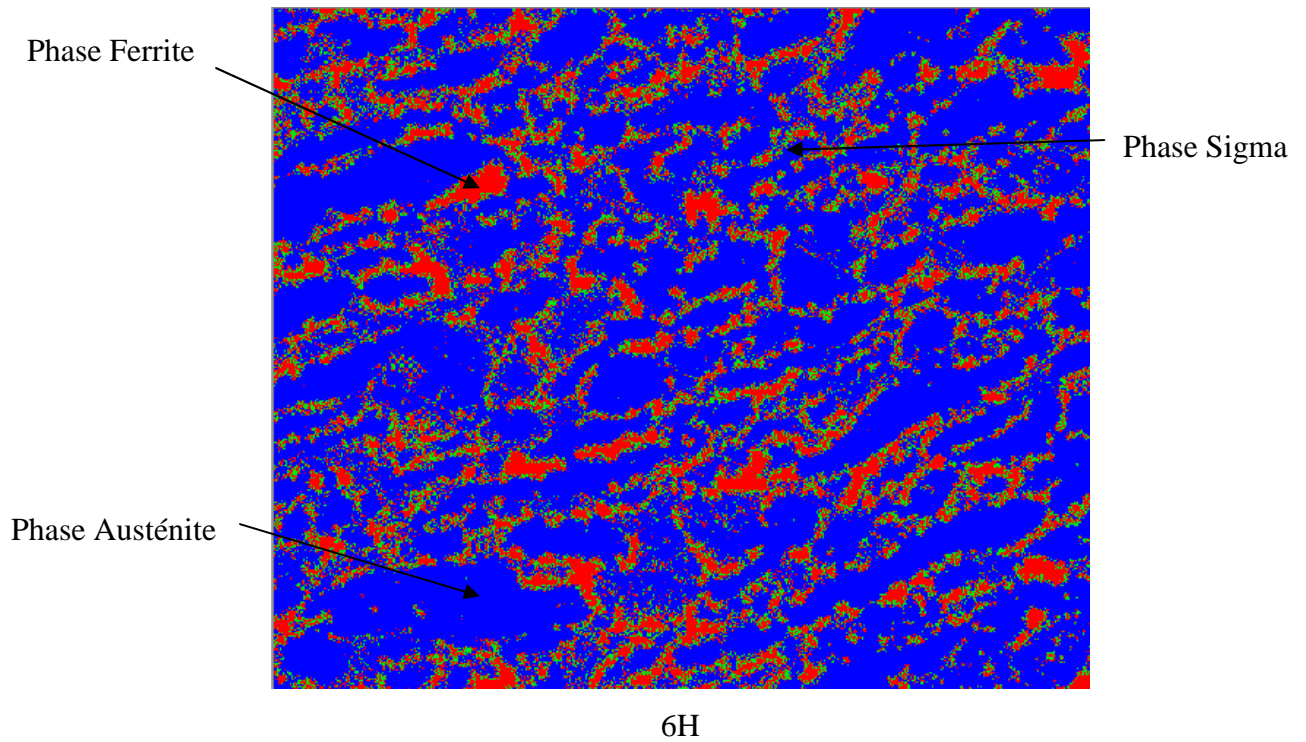
45 minutes



1 H 45 Minutes



4 Heures



Les phases sigma, ferrite et austénité sont respectivement jaune, rouge et bleu. Le traitement micrographies coloriées a donné lieu aux résultats suivants :

Echantillon	Brut	15 Mn	45 Mn	1H 45 Mn	4H	6H
% de phase $\sigma$	-	-	5	7	9	12

**Interprétation :**

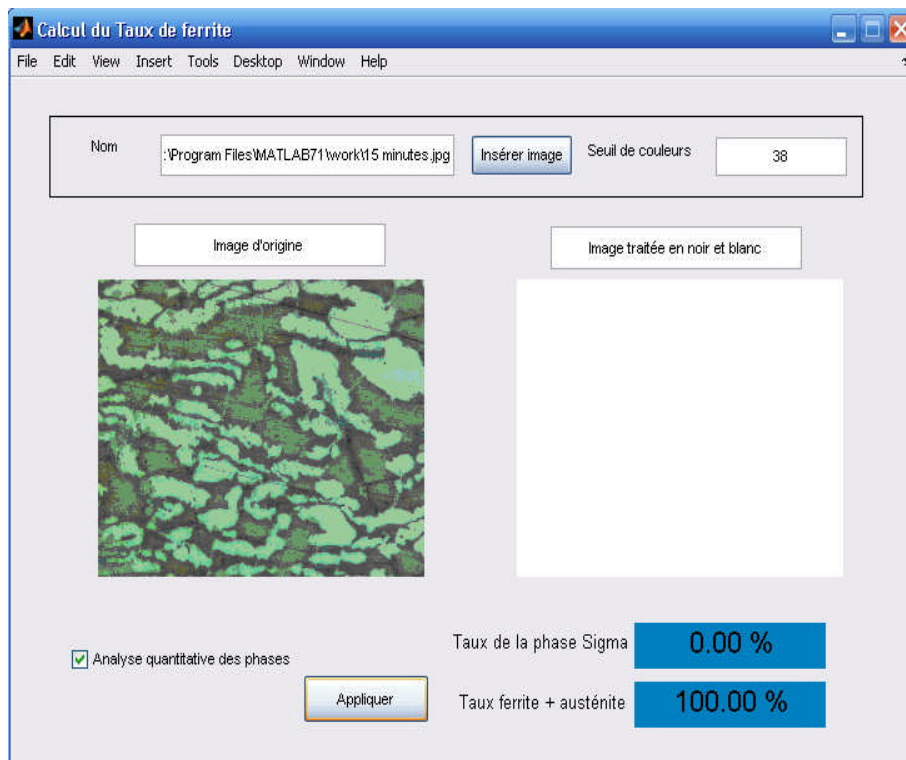
Nous notons à travers les micrographies obtenues par le logiciel ATLAS que le pourcentage de la phase Sigma augmente au fur et à mesure que le temps de vieillissement augmente. Cela est dû au fait que les germes Sigma se développent proportionnellement au temps de maintien ce qui donne un pourcentage de 12% à 6 heures alors qu'il n'est que de 5% à 45 Minutes.

Pour un vieillissement de 15 Minutes, le logiciel ne détecte aucun germe Sigma, résultat du petit volume des germes.

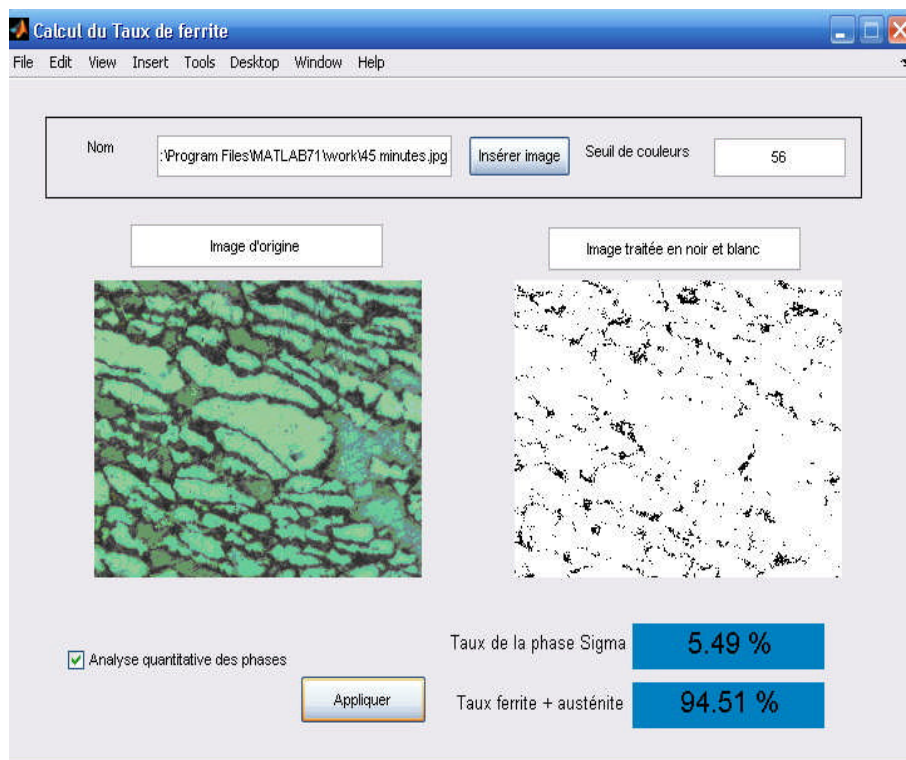


### 3.4.2 APPLICATION MATLAB :

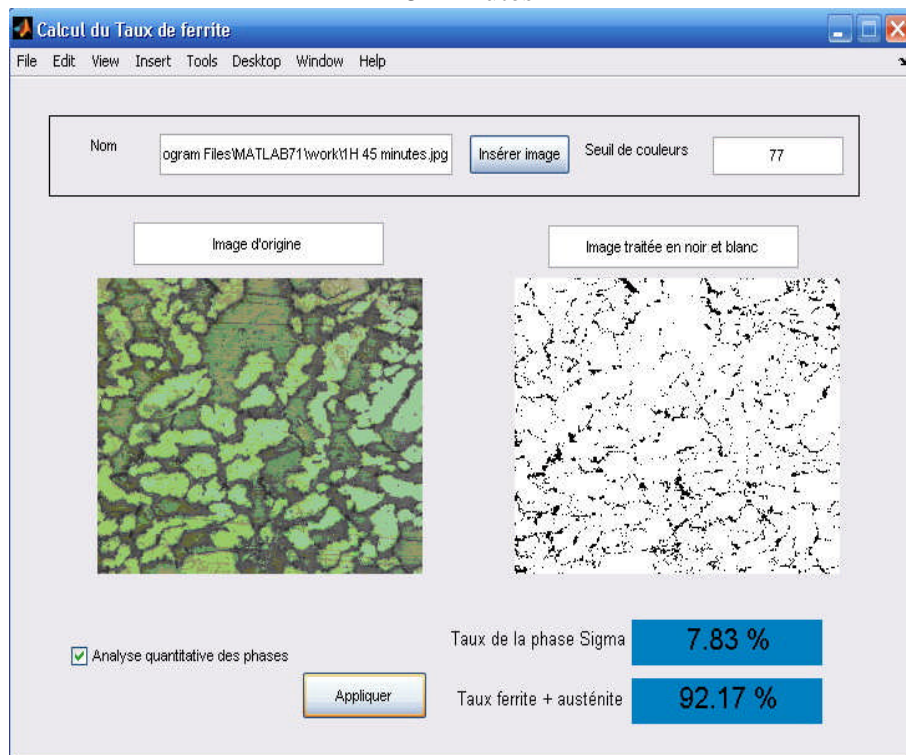
L'application Matlab utilisée a donné les résultats suivants :



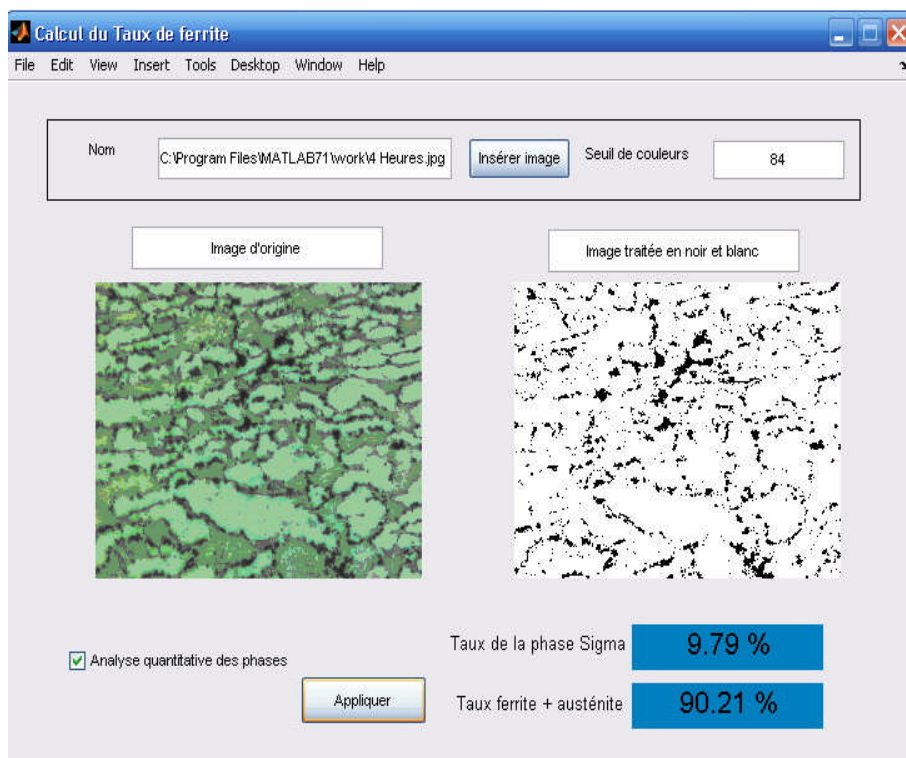
15 Minutes



45 Minutes



1 H 45 Minutes



4 Heures



6 Heures

Les micrographies obtenues par attaque électrochimique étant différentes du point de vue de la clarté des précipités de la phase Sigma, nous avons utilisé différents seuillages de couleur pour mettre évidence les plage de phase Sigma.

Les résultats globaux obtenus par l'application Atlas et l'application Bimage sont résumés dans le tableau qui suit (tableau 9)

Tableau 9 : pourcentage de phase sigma par deux programmes : Atlas et Bimage						
Echantillon	Brut	15 Mn	45 Mn	1H 45 Mn	4H	6H
% de phase $\sigma$ ATLAS	-	-	5	7	9	12
% de phase $\sigma$ BIMAGE	-	-	5,49	7,83	9,79	12,82

### **Interprétation :**

Les pourcentages de phase Sigma obtenus par l'application Matlab montre une augmentation en fonction du temps de maintien à 750 C°. Cela montre encore une fois que le phénomène de la germination est lié au temps de vieillissement.

La comparaison des résultats obtenus par l'application Atlas et l'application Matlab met en évidence une concordance de résultats et confirme la fiabilité du programme Bimage, car la marge d'erreur comparée à un logiciel professionnel d'imagerie comme ATLAS est acceptable.

## **Conclusion Générale :**

Nous avons tenté à travers le présent travail de caractériser la précipitation de la phase Sigma ( $\sigma$ ) au sein d'un acier inoxydable austéno-ferritique « Duplex » type 2205 vieilli à 750 C° pour différentes durées.

Au terme des expériences menées en terme de traitement thermique, attaque chimique et électrochimique et enfin de diffraction RX (XRD), nous pouvons conclure ce qui suit :

- L'effet catalyseur du temps de vieillissement sur la précipitation de la phase Sigma à 750°C. En effet, on note une augmentation continue du pourcentage de précipités de la phase Sigma au fur et à mesure que le temps de vieillissement s'élève.
- La fiabilité de la technique de simulation du diffractogramme caractéristique d'une phase qui permet de la détecter sans utiliser de fichier ASTM. En effet, le diffractogramme simulé a permis de détecter les pics représentant la phase Sigma au sein des différents échantillons.
- La fiabilité de l'application Matlab Bimage qui présente une marge d'erreur acceptable comparée à un logiciel professionnel d'imagerie, à savoir, ATLAS.
- La précipitation préférentielle de la phase Sigma dans les joints de grains. En effet, les premiers germes se retrouvent toujours à l'interface ferrite/austénite.
- L'importance de la précipitation de la phase Sigma dans les aciers inox Duplex à 750 C° qui n'a besoin que de 45 Minutes pour germer. Ceci pose le problème de la prévention de cette précipitation en terme d'ajouts d'éléments d'alliage comme l'azote qui permet de réduire l'importance du phénomène.

## **BIBLIOGRAPHIE**

- [1] J. Talbot: *Les éléments chimiques et les hommes*. SIRPE Editeur 1995.
- [2] © Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, n° M100-3.
- [3] H.J. Goldschmidt, *J.I.S.I* 170 (1952) 189.
- [4] M.Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, 2<sup>nd</sup> Edition Mc Graw Hill, New York 1958.
- [5] P.Lacombe, B.Baroux, G.Beranger: *Les aciers inoxydables.1990*, Les Editions de Physique.
- [6] W.Hume-Rothery et G.V.Raynour, *The structure of metals and alloys*, Edit.the Inst.of Metals
- [7] P.Gimpel et T.Ladwein, p.272-279.
- [8] K.Bungardt, E.Kunze and E.Horn, *Archiv.Eisenhüttenwesen* 29 (1958), 193-203.
- [9] P.Guiraldenq, *Mém.sci.Rev.Mét.* 64 (1967),907-939 ; L.Pryce et K.W.Andrews,*J.I.S.I.*196 (1960) 415.
- [10] E.H.Keating, *Chromium Nickel austenitic steels* (1956) Ed.Butterworks, London.
- [11] K.W.Andrews,*J.Iron Steel Inst.* 184 (1956), p.44.
- [12] K.J.Irvine., D.J.Crowe, F.B.Pickering, *J. Iron Steel Inst.* 195 (1960) 386-405
- [13] J.C.Bavay, J.M.Boulet, P.Bourgain et P. Chemelle, *Proc.of the Conf. Stainless Steels'87* (Institute of Metals)1988, p.151.
- [14] F.Maurice, L.Meny et R.Tixier :*Microanalyse et Microscopie Electronique à Balayage*, Edition de Physique, Orsay,1978.
- [15] B.Jouffrey :*Méthodes et Techniques Nouvelles d'Observations en Métallurgie Physique*. Editions S.F.M.E, Paris,1972.
- [16] P.B.Hirsch, A.Howie, R.B.Nicholson, D. Pashley et M.J. Whelan, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, 2<sup>nd</sup> edition Kreiger, London,1969.
- [17] H. Bunge. *H Texture Analysis in Materials Science*, (Butterworths, London) 1982.
- [18] D. Henriet et P. De Gelis, *Rev. Metall.*81 (1984), page 703.
- [19] D. Henriet et P. De Gelis et R. Berneron, *Mém. Sci.Rev. Mét.*80 (1983), p 73.
- [20] Ph. Maitrepierre, R. Namdar-Irani, J. Rofes-Vernis, B. Thomas et G. Henry.
- [21] Solomon- Levinson, *Acta Metall.* 26 (1978) 429.
- [22] Solomon- Koch, *Scr. Metall.* 13 (1979) 971.
- [23] P.J. Grobner, *Metall. Trans* 4 (1973) p.251.
- [24] H.J. Eckstein, R. Serchen, *Prakt. Met* 20 (1983) 596.
- [25] D. Blazejak, G. Herbsleb, K.J. Wersterfeld, *Werkstoffe Korros.* 27, p.398.
- [26] B. Costes, A. Desestret, p.226, *Symposium HNS'88 Lille*.
- [27] J. Charles, F. Dupouiron, P. Soullignac, D. Catelin, *Stainless Steel'87*, York G.G.
- [28] P. Guha, C. A. Clark, *Duplex Stainless Steel'83*, p. 355.
- [29] H. Nagano, T. Kudo, Y. Inanba, M. Harada, *Journées Des Aciers Spéciaux Du Cercle Des Métaux de Saint-Etienne*, 7-9 Mai 1980, Métaux, Corrosion, Industries, n°667 (Mars 1981) p.8.
- [30] J. Simpson, *Int. Symposium HNS'88*, p.121.
- [31] J. Charles, J.P. Audouard, F. Dupouiron, J.M. Lardon, P. Soullignac, and D.Catelin,*NACE* 89.
- [32] C. Edeleanu, *J. Iron Steel Instrum.* (1953) ; *Stress Corrosion Cracking and Embrittlement* (Wiley Ed., New-York) 1956.
- [33] A. Desestret, G.H. Wagner, *Werk.u.Korr* 20 (1969) 300, *Corr.Trait.Prot.Fin.* 20 (1972)1.
- [34] A. Desestret, E. Mirabal, D. Catelin, P. Soullignac, *Nace Corrosion'85*, paper 229.
- [35] A. Desestret, *Nace Corrosion* 83 (1983) paper 165.
- [36] T. Magnin, J.M. Lardon, C. Amzallag, *Fatigue* 1987, Charlottesville USA, Ed. E.A Starke (1987) p.867.
- [37] T.Berguiga, *Soudage Acier inoxydable austénitique Analyse d'images Essais* Mémoire de fin d'études, 2004.

## ملخص:

كان موضوع اهتمامنا في هذا العمل تمييز ارتسباب التركيبية سيقما في فولاذ غير قابل للتأكسد مزدوج التركيب

. فيريت-اوستينيت DUPLEX

سخن الفولاذ المدروس الى 1050 درجة مئوية اثناء 1 ساعة قبل ان يتبلل بالماء لمحافظة التوازن الموجود بين الفيريت و الأوستينيت

يتم ارتسباب التركيبية سيقما اثناء التسخين الى 750 درجة مئوية. نجحنا في اظهار هذا الارتسباب بعد 45 دقيقة من التسخين الى 750 درجة مئوية  
ثم تعيين تلك التركيبية بطرق مختلفة : طريقة التحليل الكمي عبر اصابة كيميوية او اليكترووليتيكية و طريقة انحراف اشعة X .

بواسطة برنامج الي قادر على تقليد التخطيط الخاص للتركيبية X ثم تعيين التركيبية سيقما بطريقة انحراف اشعة سيقما و هذا بآسنعمال خصوصيتهل الكيستلوجرافية

كلمات مفتاحية

التسخين، مقدار الارتسباب، انحراف الاشعة ، التركيبية سيقما، 2205 فولاذ مزدوج التركيب غير قابل للتأكسد

**Résumé :** Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés particulièrement à la caractérisation métallurgique de la phase sigma dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques 2205. L'acier étudié a été préalablement traité à 1050 °C pendant 1h puis trempé à l'eau afin de maintenir l'équilibre austénite-ferrite inchangé. La précipitation de la phase sigma se développe durant le revenu à 750 °C. Nous avons pu mettre en évidence l'apparition de la phase sigma après 45 min de maintien à 750°C. Cette phase a été identifiée par diverses méthodes : la méthode de métallographie quantitative après soit une attaque chimique, soit une attaque électrochimique ; la méthode par diffraction des RX (XRD).

L'identification par XRD de la phase sigma a été obtenue après un traitement informatique de simulation du diagramme de diffraction en tenant compte de ses propriétés cristallographiques.

### Mots clefs :

Acier inoxydable austéno-ferritique 2205, phase Sigma, diffraction RX, taux de précipitation, vieillissement.

**Summary :** We were interested in present job by the metallurgical characterization of sigma phase in Duplex stainless steel 2205. The studied sample was treated at 1050°C during 1 hour and quenched with water in order to maintain the ferrite-austenite equilibrium unchanged. The precipitation of sigma phase occurs during warming at 750°C. We underlined the sigma phase's appearance after 45 minutes of warming at 750°C. This phase was identified by different methods: the quantitative metallography method after chemical or electrolytic attack and the X-Rays diffraction method (XRD). The sigma phase's identification was obtained after an informatics' treatment which enable to simulate the characteristic diffraction diagram of sigma phase based on her crystallographic properties.

### Key words

Duplex stainless steel 2205, sigma phase, X-rays diffraction, precipitation ratio, aging.