

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie

Mémoire de Magistère

Thème

**Etude de la cinétique de précipitation de la phase sigma dans un  
acier inoxydable duplex 2205**

Réalisé par

**DIB Toufik**

Ingénieur d'état en Métallurgie à l'ENP

Proposé par

**Pr. BOUABDALLAH Mabrouk**

Membres du jury :

SALHI Essaid  
BOUABDALLAH Mabrouk  
DJEGHLAL Med Lamine  
DEMRI Boualem  
ABADLI Kamel

Professeur ENP  
Professeur ENP  
Professeur ENP  
Maître de conférence  
Maître assistant ENP

Président du jury  
Directeur de thèse  
Examineur  
Examineur  
Invité

**Année 2012**

## ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تشخيص ظاهرة ترسب الطور سيغما ( $\sigma$ ) وكربيدات الكروم في حديد صلب غير قابل للتأكسد اوستينوفيريت 2205 تعرضت إلى معالجة حرارية تتمثل في تبريد سريع في الماء بعد تسخين عند ثلاث درجات حرارة مختلفة (1050 °م، 1150 °م و 1250 °م) ثم إعادة تسخين عند درجة حرارة 750 °م و 800 °م. سنتتبع إذن التغيرات التي تطرأ على كمية سيغما و كربيدات الكروم اللذان يترسبان بتغير كمية الطور ديلتا وكثافة حدود الحبيبات ومدة الإبقاء عند درجة حرارة 750 °م و 800 °م ومدى تأثير ظاهرة الترسب هذه على صلابة الحديد الصلب غير القابل للتأكسد 2205 ومثاقته.

**كلمات مفتاحية:** الطور سيغما, كربيدات الكروم, حديد صلب غير قابل للتأكسد اوستينوفيريتي, معالجة حرارية.

## Résumé :

Cette étude montre l'effet du traitement thermique (traitement de vieillissement) sur la microstructure des aciers duplex 2205, le taux de phase sigma formée à partir de la ferrite delta. Les techniques de caractérisation utilisées sont : le microscope optique, les traitements thermiques (vieillessement) et les techniques d'analyse d'image. Les résultats obtenus montrent que le taux de la phase sigma des différents échantillons varie de 0.2% jusqu'à 38% qui est proportionnel avec la durée de vieillissement (15min, 25min, 30min, 45min, 1h, 1h 30min, 2h, 3h, 7h, 30h jusqu'à 72 heures) ce qui est en parfaite correspondance avec la théorie de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) classique. Cependant, on assiste souvent à la fin de la transformation, à une dérive des courbes de JMA en raison de la compétition entre les grains en croissance. Des corrections ont été apportées aux équations de JMA sur le facteur d'empieusement (1-y) en introduisant un exposant supplémentaire « C » qui tient compte des différents cristaux en croissance. Cet ajustement nous a permis de suivre l'évolution de la transformation ferrite delta ( $\delta$ )  $\longrightarrow$  sigma ( $\sigma$ ) durant toutes les phases de transformation (germination et croissance) et d'en tirer un modèle mathématique appelé modèle JMA modifié pour mieux décrire la cinétique de précipitation de la phase sigma. Ce modèle JMA modifié a été comparé au résultat expérimental et a montré une nette convergence et par conséquent il est valide dans cette étude.

**Mots clés :** phase sigma, carbures de chrome, acier inox duplex, hypertrempe, revenu

## Abstract:

A commercial 2205 duplex stainless steel with three different solution treatments (at 1050, 1150 and 1250°C) followed by continuous supercooling. A series of 2 aging treatments at the temperature of 750 and 800°C for different time intervals (15min, 25min, 30min, 45min, 1h, 1h 30min, 2h, 3h, 7h, 30h and 72 hours) were carried out. The corresponding microstructure of aged specimens was observed and the rate of sigma ( $\sigma$ ) phase was measured for each aged specimen. The volume fraction of ( $\sigma$ ) phase was continuously increased with the time of aging and ( $\sigma$ ) phase developed into a coarse particle due to the high diffusibility of solute atoms at high temperatures. The obtained results show that the ( $\sigma$ ) volume fraction of the different specimens varies from 0.2% to 38% which is proportional with the different aging time. That is in adequation with the classical Johnson MehlAvrami (JMA) theory. However, we often assist in the end of transformation, to a derive of JMA curves due to the competition between the growths grains. Modifications were brought to the JMA equations on the impingement factor (1-y) with the introduction of a supplementary exhibitor "C" which take grain growth into account. This modification allowed us to follow the evolution of the transformation ferrite delta ( $\delta$ )  $\longrightarrow$  sigma ( $\sigma$ ) during all the transformation phases and also to deduce a mathematic model called Modified JMA model to better describe the precipitation kinetic of sigma ( $\sigma$ ) phase. This modified JMA model was compared with the experimental result and demonstrated a clear convergence and consequently it is valid in this study.

**Key words:** sigma phase, chromium carbides, duplex stainless steel, supercooling, aging

*A la mémoire de mon défunt père Allah Yerrahmou*

*A mes très chères Mère, épouse et enfants (Soumeya et Zakaria)*

*A toute ma famille*

*A tous ceux que j'aime...*

## REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Métallurgie du Centre de Recherche Et de Développement de l'Electricité et de Gaz (CREDEG, SONELGAZ) basé à Ouled Fayet.

Je voudrais exprimer toute ma louange à dieu tout puissant de m'avoir donné de la foi, de la patience et de force pour concrétiser ce travail tant espéré.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance et mes remerciements à mon Directeur de thèse Mr BOUABDALLAH Mabrouk, pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'acceptant dans son équipe, son aide précieuse et sa disponibilité durant toutes les phases de l'élaboration de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur E. SALHI (Professeur) d'avoir pris de son temps pour présider le Jury, mes remerciements vont également aux membres de Jury le Mr M.A DJEGHLAL (Professeur) et Mr B. DEMRI (Maître de Conférence) qui ont accepté d'évaluer mon travail ainsi que Mr K. ABADLI (Maitre-assistant) de m'avoir honoré par sa présence en tant qu'invité.

Je remercie également le personnel du Laboratoire Métallurgie de CREDEG pour leurs disponibilités et sympathie qu'ils ont manifesté pour cette étude en me facilitant la réalisation des manipulations ainsi que la mise à disposition de tous les équipements et instrumentations nécessaires au bon déroulement des essais et analyses.

Mes remerciements vont aussi à Mr KHERROUBA Nabil pour ses précieux conseils et sa disponibilité.

Enfin rien de tout cela n'aurait été possible sans le soutien de ma mère, de ma femme et de ma famille, auxquels j'adresse aujourd'hui une tendre pensée.

## Liste des figures

**Figure I.1:** Diagramme d'équilibre binaire Fe-C

**Figure I.2:** Diagramme d'équilibre binaire Fe-Cr

**Figure I.3:** Diagramme d'équilibre binaire Fe-Ni

**Figure I.4:** (a) Diagramme d'équilibre ternaire Fe-Cr-C à trois dimensions (schématique) ; (b) Projection sur le plan température/teneur en Chrome des coupes du diagramme Fe-Cr-C pour des teneurs croissantes en Carbone

**Figure I.5:** (a) Influence du Nickel sur l'extension de la boucle  $\gamma$  des alliages ternaires Fe-Cr-Ni ; (b) Coupes verticales du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni pour des teneurs croissantes en Chrome

**Figure I.6:** (a) Effet des éléments d'alliage sur la courbe de polarisation anodique ; (b) Effet des éléments d'alliage sur la formation des différents précipités

**Figure I.7 :** Processus de fabrication de l'acier inoxydable duplex 2205 par laminage à chaud

**Figure I.8 :** Microstructure typique d'un acier inoxydable duplex

a) Moulé, b) laminé

**Figure II.1 :** a) coefficient de partage des aciers hypereux à l'eau.

b) évolution du coefficient de partage en fonction de la température

**Figure II.2 :** a) Effet des éléments d'alliage sur la solubilité de l'Azote dans un alliage Fe-18% Cr-8% Ni liquide à 1600°C sous une pression de 1 atmN<sup>2</sup> ; b) Teneur en Azote de la ferrite et de l'austénite pour différentes nuances d'aciers inoxydables duplex

**Figure II.3 :** Diagramme d'équilibre ternaire Fe-Cr-Ni

**Figure II.4 :** Coupe du diagramme Fe-Cr-Ni à 70 % Fe

**Figure II.5 :** Evolution de la teneur en ferrite fonction de la composition de l'alliage et les températures d'hypertrempe de 1050°C et 1150°C

**Figure II.6 :** Différents précipités rencontrés dans les aciers inoxydables duplex

**Figure II.7 :** a) Maille quadratique de la phase  $\sigma$  de paramètres  $a = 8.790 \text{ \AA}$  et  $c = 4.558 \text{ \AA}$  ; b) diffusion des atomes d'éléments alphas du grain ferritique vers un germe  $\sigma$  ; c) Schéma illustratif de la germination de la phase sigma au niveau de l'interface  $\gamma/\alpha$  et sa croissance à l'intérieur de la ferrite

**Figure II. 8 :** Propriétés mécaniques de l'alliage duplex S32550 en fonction de la fraction volumique de la phase  $\sigma$ , précipité par traitement thermique de vieillissement

**Figure III. 1 :** Représentation schématique de la croissance d'une plaquette de précipité, contrôlée par diffusion

**Figure IV.1 :** Micrographie optique de l'acier inoxydable duplex 2205 à l'état initial

**Figure IV.2:** Schéma illustratif du dispositif d'attaque électrolytique.

**Figure V.1:** Effet du traitement d'hypertrempe sur la microstructure (même température de revenu 750°C) : a)1050 °C, b) 1150 °C, c) 1250 °C ( $\times 500$ )

**Figure V.2:** effet du revenu à 750 °C sur la précipitation de la phase sigma (même température d'hypertrempe : 1050°C) : a)t=15 min ; b)t=01 h ; c)t=03 h ; d) t=07 h

**Figure V.3:** effet du revenu à 800 °C sur la précipitation de la phase sigma (à T=1050°C) : a) t=15 min ; b) t=01 h ; c) t=03 h ; d) t=07 h

**Figure V.4 :** Résultats de la Microscopie Electronique à Balayage illustrant la précipitation de la phase sigma et l'orientation privilégiée des carbures de Chrome au niveau des joint de grains

**Figure V.5 :** Enveloppement des carbures de Chrome à l'intérieur de l'austénite

**Figure V.6 :** Résultats de la Microscopie Electronique à Balayage indiquant le déplacement des joints de grains et la discontinuité de la précipitation des carbures de Chrome

**Figure V. 7 :** Résultats de la diffraction des rayons X pour l'échantillon hypertrempé à partir de 1150 °C et revenu à 800°C

**Figure V.8 :** Résultats de la microanalyse pour l'échantillon hypertrempé à partir de 1050 °C puis revenu à 800 °C pendant 07h

**Fig. V.9:** Courbe représentant l'évolution de  $\ln \left[ \frac{1 - (1 - y)^{-c}}{c} \right]$  en fonction de  $\ln t$  pour les échantillons hypertrempé à partir de 1250°C puis revenus à 750°C

**Figure V.10 :** Evolution de la fraction transformée de sigma en fonction du temps après un traitement d'hypertrempe à partir de 1050 °C suivi d'un revenu à 750 °C

**Figure V.11 :** Evolution de la fraction transformée de sigma en fonction du temps après un traitement d'hypertrempe à partir de 1050 °C suivi d'un revenu à 800 °C

**Figure V.12 :** Evolution de la fraction transformée de sigma en fonction du temps après un traitement d'hypertrempe à partir de 1150 °C suivi d'un revenu à 750 °C

**Figure V.13 :** Evolution de la fraction transformée de sigma en fonction du temps après un traitement d'hypertrempe à partir de 1150 °C suivi d'un revenu à 800 °C

**Figure V.14 :** Evolution de la fraction transformée de sigma en fonction du temps après un traitement d'hypertrempe à partir de 1250 °C suivi d'un revenu à 750 °C

**Figure V.15 :** Evolution de la fraction transformée de sigma en fonction du temps après un traitement d'hypertrempe à partir de 1250 °C suivi d'un revenu à 800 °C

**Figure V.16 :** comparaison entre Cinétique de la précipitation de la phase sigma pour les 3 hypertrempes 1050°C, 1150°C et 1250°C pour le même revenu 750°C.

**Figure V.17:** comparaison entre Cinétique de la précipitation de la phase sigma pour les 2 revenus 750°C et 800°C pour la même hypertrempe 1050°C.

## Liste des Tableaux

**Tableau IV.1:** Composition chimique de l'alliage

**Tableau IV.2:** Description des solutions d'attaques utilisée.

**Tableau V.1 :** Compositions chimiques des trois phases austénite, ferrite et phase sigma

**Tableau V.2 :** illustration des valeurs expérimentales de  $n$  et  $k$  pour différentes températures d'hypertrempe et de revenu



## Liste des symboles

$\alpha$  : la phase alpha

$\alpha'$  : la phase alpha prime

$\gamma$  : la phase austénite

$\gamma_2$  : la phase austénite secondaire

$\sigma$  : la phase sigma

$\delta$  : la phase delta

$Cr_{eq}$  : le Chrome équivalent

$Ni_{eq}$  : le Nickel équivalent

JMA : Johnson-Mehl-Avrami

$y$ : la fraction transformée

$n$  : constante dans l'équation de JMA rendant compte du mécanisme de transformation (index d'Avrami)

$k$  : la constante de vitesse dans l'équation de JMA

$K$  : le coefficient de partage des éléments entre la ferrite et l'austénite

$t_m$  : temps correspondant à la cinétique maximale de précipitation.

$y_m$  : fraction transformée correspondante à la cinétique maximale de précipitation.

---

# Table des matières

---

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>I</b>
-----------------------------------	----------

<b>CHAPITRE I LES ACIERS INOXYDABLES.....</b>	<b>1</b>
---	----------

I.1. Etude des aciers inoxydable .....	1
I.1.1. Alliage Fer-Carbone.....	1
I.1.2. Alliage Fer-Chrome.....	1
I.1.3. Alliage Fer-Nickel.....	2
I.1.4 Alliage ternaire Fer-Chrome-Carbone.....	4
I.1.5 Alliage ternaire Fer-Chrome-Nickel.....	4
I.2. Influence des éléments d'addition.....	5
I.3. Principaux constituants des aciers inoxydables.....	8
I.3.1. Matrice.....	9
I.3.2. Phases interstitielles.....	9
I.3.3. Phases intermétalliques.....	9
I.4. Les familles d'aciers inoxydables.....	9
I.4.1. Les aciers inoxydables Ferritiques... ..	10
I.4.2. Les aciers inoxydables Martensitiques.....	10
I.4.3. Les aciers inoxydables Austénitiques.....	10
I.4.4. Les aciers inoxydables Duplex.....	10

<b>CHAPITRE II : LES ACIERS INOXYDABLES DUPLEX.....</b>	<b>14</b>
---	-----------

II.1. Partage des éléments d'alliage ... ..	14
II.2. Evolution structurale .....	15
II.3. Transformation structurales au-dessus de 1050 °C .....	17
II.4. Décomposition de la ferrite entre 600 et 1000°C.. ..	17
II.4.1. Phase $\sigma$ .....	18
II.4.2. Carbures de chrome .....	20
II.4.3. Austénite secondaire.....	20
II.5. Transformation aux températures inférieures à 600 °C.....	21

<b>CHAPITRE III : RAPPEL SUR LA CINETIQUE DE PRECIPITATION A L'ETAT SOLIDE</b>	
--	--

III.1. Introduction.....	22
III.2. transformations de phases à l'état solide.....	23
III.3. Théorie de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA).....	23
III.4. Cinétique de Croissance des précipités.....	23
III.5. Modification des équations de KJMA.....	27
III.6. Phénomène d'empiètement et modification des équations de KJMA.....	28
III.7. Détermination des paramètres de la transformation.....	29

## **CHAPITRE IV: TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

IV.1. Matériaux utilisés.....	30
IV.2. Traitement de mise en solution et de revenu.....	30
IV.3. Caractérisation microstructurale.....	31
IV.4. Attaque.....	31
IV.5. Microscopie optique et traitement d'images.....	32
IV.6. Traitement et Analyse d'images.....	32

## **CHAPITRE V: RESULTATS ET INTERPRETATION**

V.1. effet du traitement d'hypertrempe sur la microstructure de l'acier duplex 2205.....	34
V.2. effet du traitement de revenu sur la précipitation de la phase sigma .....	35
V.3. caractérisation par rayon X et microanalyse .....	41
V.4. Etude de la cinétique de précipitation .....	43

<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>50</b>
----------------------------------	-----------

<b>ANNEXES.....</b>	<b>.....</b>
---------------------	--------------

<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>.....</b>
----------------------------	--------------

# **Introduction Générale**

## Introduction Générale

De par leur propriétés de résistance à la corrosion et une ténacité très appréciable, les aciers inoxydables austéno-ferritiques (Duplex) sont souvent utilisés dans l'industrie pétrolière, chimique et nucléaire. Leur structure biphasée à fractions équivalentes en austénite et en ferrite sont à l'origine de ces propriétés. Bien que les aciers inoxydables duplex présentent une bonne soudabilité, un phénomène de fragilisation a été constaté aux hautes températures (700 – 900 °C) suite à la précipitation de la phase sigma et des carbures de Chrome, et aux basses températures (400 – 500 °C) suite à la précipitation de la phase alpha prime provoquant ainsi une détérioration de ces propriétés.

Dans cette étude on s'est intéressé à mettre en évidence le phénomène de précipitation de la phase sigma et des carbures de Chrome ainsi que les mécanismes et la cinétique de précipitation suivant lesquels il y a eu l'apparition, la germination et la croissance de ces phases. Pour ce faire, il a été utilisé la microscopie optique et électronique à balayage, la diffraction des rayons X, la microanalyse par EDX et quantitative en utilisant le traitement d'image.

L'acier utilisé dans cette étude est l'acier inoxydable duplex 2205 ayant subi un traitement d'hypertrempe à partir de trois températures 1050, 1150 et 1250 °C puis vieilli à 750°C et 800 °C à différents temps de maintien. La précipitation de la phase sigma a lieu par germination hétérogène sur des sites préférentiels (joints de grains et précipités de carbures de Chrome). Elle est conditionnée par plusieurs paramètres parmi lesquels on peut citer le taux de ferrite, la densité des joints de grains et le temps de maintien à 750 °C et 800°C. Nous avons suivi l'évolution de la précipitation de la phase sigma en fonction de ces paramètres.

Afin de suivre un cheminement logique des différentes étapes de ce travail, il a été partagé en deux parties, une recherche bibliographique et une approche expérimentale.

La partie recherche bibliographique est illustrée en trois chapitres :

- Le premier chapitre dédié à la présentation des aciers inoxydables, description générale des différentes familles d'aciers inoxydables, les systèmes Fe-Cr-Ni et Fe-Cr-C ainsi que l'influence des éléments d'alliage sur leur propriétés.

- Le deuxième chapitre dédié aux aciers inoxydables austénoferritiques : leur composition chimique, leur structure, les transformations structurales qui ont lieu suite aux traitements thermiques, les propriétés mécaniques et physiques des aciers inoxydables duplex.
- Le troisième chapitre est consacré à la germination hétérogène et la croissance de nouvelles phases à partir d'une phase mère. On développe dans ce chapitre les équations qui régissent la croissance des précipités en se basant sur la relation empirique de Johnson-Mehl-Avrami (JMA).

La partie approche expérimentale est divisée deux chapitres :

- Dans le chapitre « techniques expérimentales » nous exposons les matériaux étudiés et leurs compositions chimiques ainsi que les différentes techniques et investigations expérimentales que nous avons utilisées pour la caractérisation des différentes phases et précipités présents dans l'alliage trempé et aussi après vieillissement.
- Dans le chapitre résultats & discussions nous regroupons les différents résultats obtenus ainsi que nos interprétations.

Et enfin, Une conclusion générale dans laquelle nous reprendrons l'ensemble de nos constatations terminera cette étude.

# **Chapitre I**

## **Les aciers inoxydables**

# Chapitre I

## Les aciers Inoxydables

---

1. Etude des aciers inoxydables
  2. Influence des éléments d'addition
  3. Principaux constituants des aciers inoxydables
  4. Les familles d'aciers inoxydables
-



## I.1 Etude des aciers inoxydables

La connaissance des diagrammes d'équilibre binaires Fe-Cr, Fe-C et Fe-Ni, ainsi que les diagrammes d'équilibre ternaires issues des différentes combinaisons entre les diagrammes cités ci-dessus, plus particulièrement les diagrammes Fe-Cr-Ni et Fe-C-Ni permet de comprendre et de justifier les différentes familles d'aciers inoxydables ainsi que les transformations structurales qu'ils subissent.

### I.1.1 Alliage Fer-Carbone

Le Carbone favorise la formation de l'austénite. Sa solubilité maximale dans l'austénite à la température du palier eutectique ( $\sim 1150\text{ °C}$ ) est de 1.7%, elle est de 0.04% à la température du palier eutectoïde ( $727\text{ °C}$ ) et de 0.15% dans la ferrite  $\delta$  à la température du palier péritectique (Figure I.1).

### I.1.2 Alliage Fer-Chrome

Le Chrome ayant la même structure que le Fer  $\alpha$  ou  $\delta$  (cubique centrée) favorise le domaine ferritique (Figure I.2). Le domaine austénitique est restreint à une boucle limitée à une teneur en Chrome d'environ 13%, c'est ainsi qu'on distingue deux types d'alliages Fe-Cr (à condition que % C=0).

#### ➤ $0 < \text{Cr} < 13\%$

Cette classe d'alliages est susceptible de subir des traitements thermiques par chauffage dans les domaines  $\delta$ ,  $\gamma$  ou  $\gamma + \delta$ , suivi d'une trempe à  $20\text{ °C}$ , donnant des structures hors équilibre de caractère martensitique du point de vue microstructural.

#### ➤ $13 < \text{Cr} < 100\%$

Dans ce cas, la structure de l'alliage est entièrement ferritique. Ces alliages sont sensibles au grossissement de grain par chauffage prolongé aux plus hautes températures. Dans l'intervalle de composition 45 à 55% (pourcentage atomique), apparaît une phase appelée phase sigma qui sera reprise avec plus d'intérêt dans un autre endroit de cette étude.

### I.1.3 Alliage Fer-Nickel

Contrairement au Chrome, le Nickel étant de structure Cubique à Faces Centrées favorise la formation d'une solution solide austénitique (Figure I.3). Pour les fortes teneurs en Nickel, la structure est monophasée ( $\gamma$ ) à température ambiante, tandis que pour des teneurs faibles (< 5 à 6%) la structure peut être ferritique. Entre ces deux teneurs, la structure est biphasée austéno-ferritique suite à un refroidissement lent à partir du domaine austénitique.

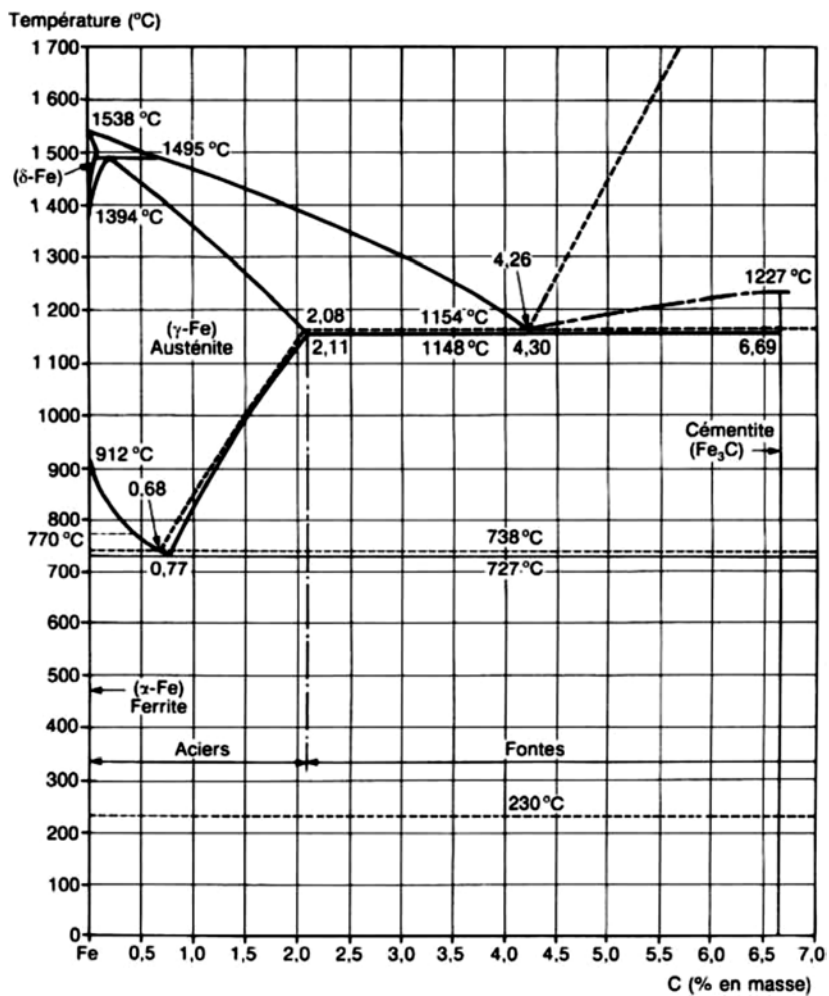


Figure I.1: Diagramme d'équilibre binaire Fe-C [7].

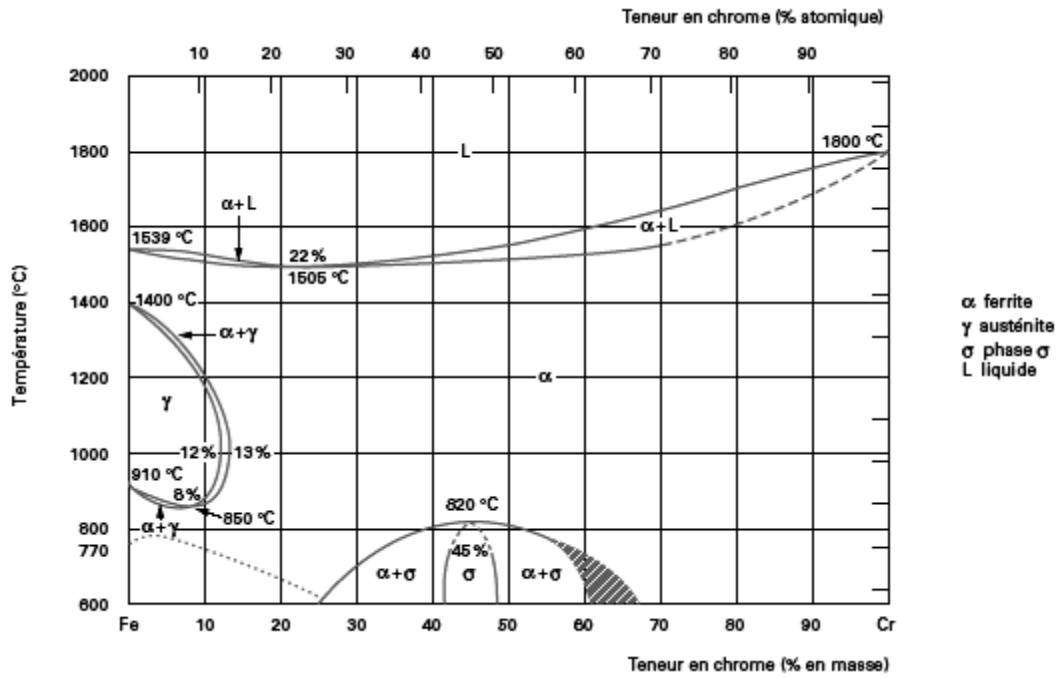


Figure I.2: Diagramme d'équilibre binaire Fe-Cr [8].

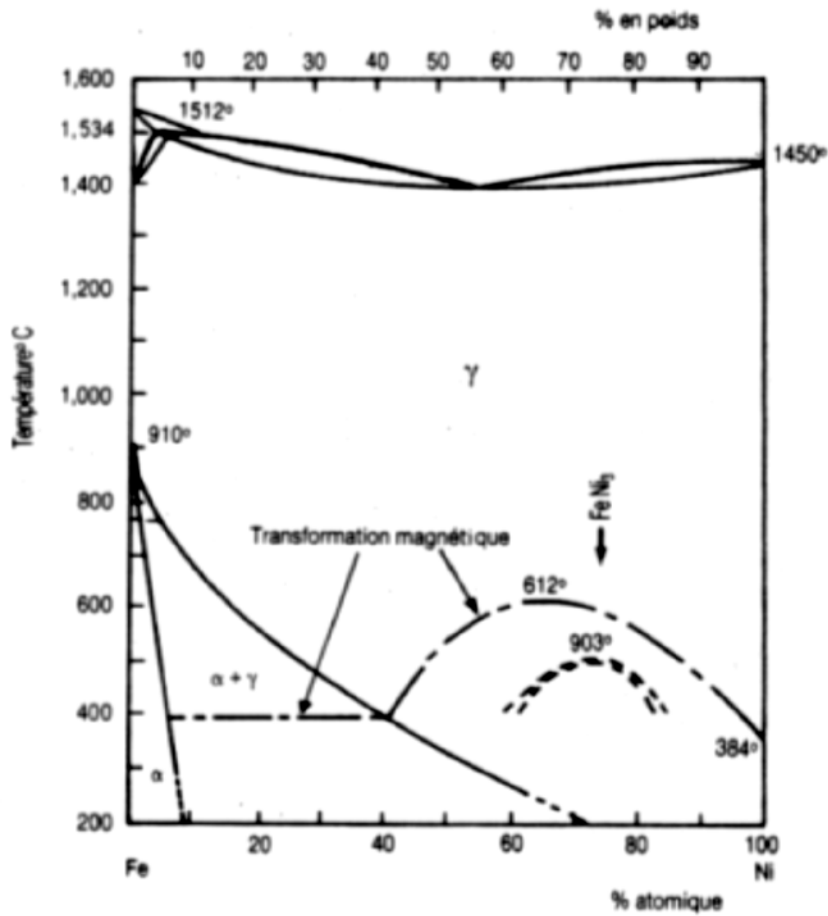


Figure I.3: Diagramme d'équilibre binaire Fe-Ni [3].

### I.1.4 Alliage ternaire Fer-Chrome-Carbone

La Figure I.4a représente schématiquement le domaine austénitique des alliages Fe-Cr-C. Le fait d'ajouter du Carbone à l'alliage Fe-Cr élargit en température et en concentration le domaine d'existence de la phase  $\gamma$ . Par projection du diagramme ternaire sur le plan (T-%Cr) (Figure I.4b), on constate que plus la teneur en Carbone est élevée, plus la boucle  $\gamma$  s'élargit. Ainsi, par exemple, pour un alliage Fe-Cr à 17% en Chrome, entièrement ferritique, on peut avoir apparition de la phase  $\gamma$  entre les deux températures  $T_1$  et  $T_2$  par ajout d'une quantité suffisante de Carbone.

### I.1.5 Alliage ternaire Fer-Chrome-Nickel

Le Nickel (tout comme le Carbone) élargit en température et en concentration le domaine austénitique des alliages Fe-Cr. Les coupes verticales parallèles au plan (T-%Cr) montrent que la boucle  $\gamma$  s'élargit pour des teneurs en Chrome croissantes avec le Nickel (Figure I.5a), tandis que des coupes verticales parallèles au plan (T-%Ni) montrent qu'un accroissement en %Cr élargit le domaine ferritique, comme illustré sur la Figure I.5b.

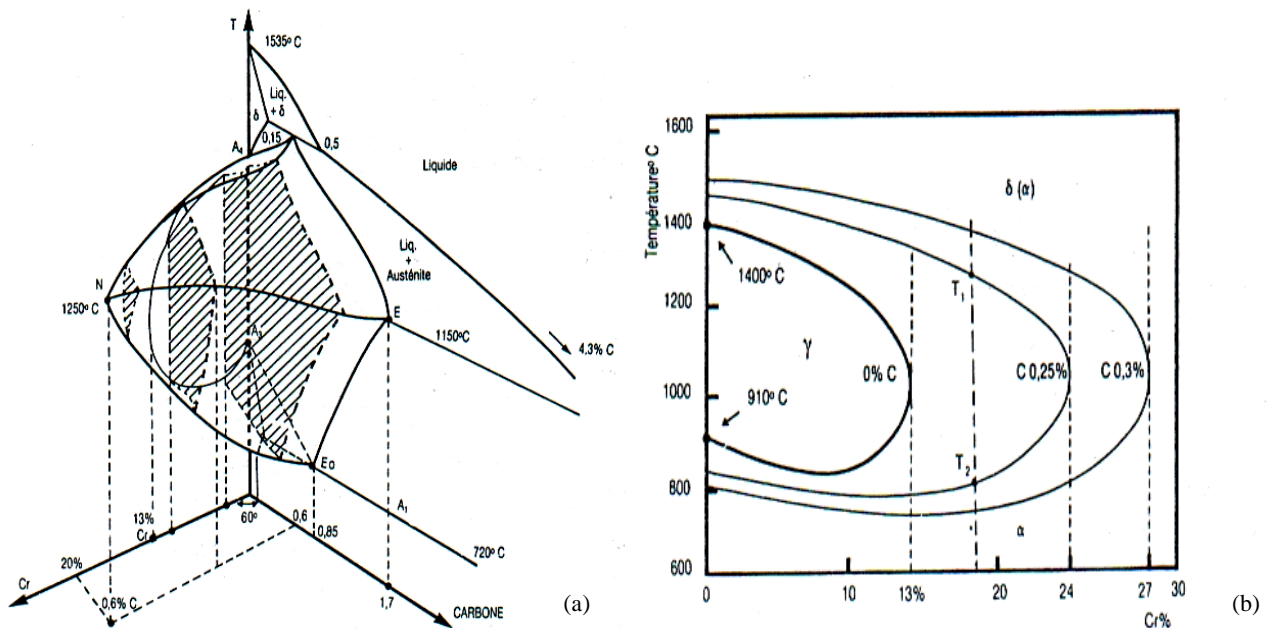


Figure I.4: (a) Diagramme d'équilibre ternaire Fe-Cr-C à trois dimensions (schématisé) ; (b) Projection sur le plan température/teneur en Chrome des coupes du diagramme Fe-Cr-C pour des teneurs croissantes en Carbone [3].

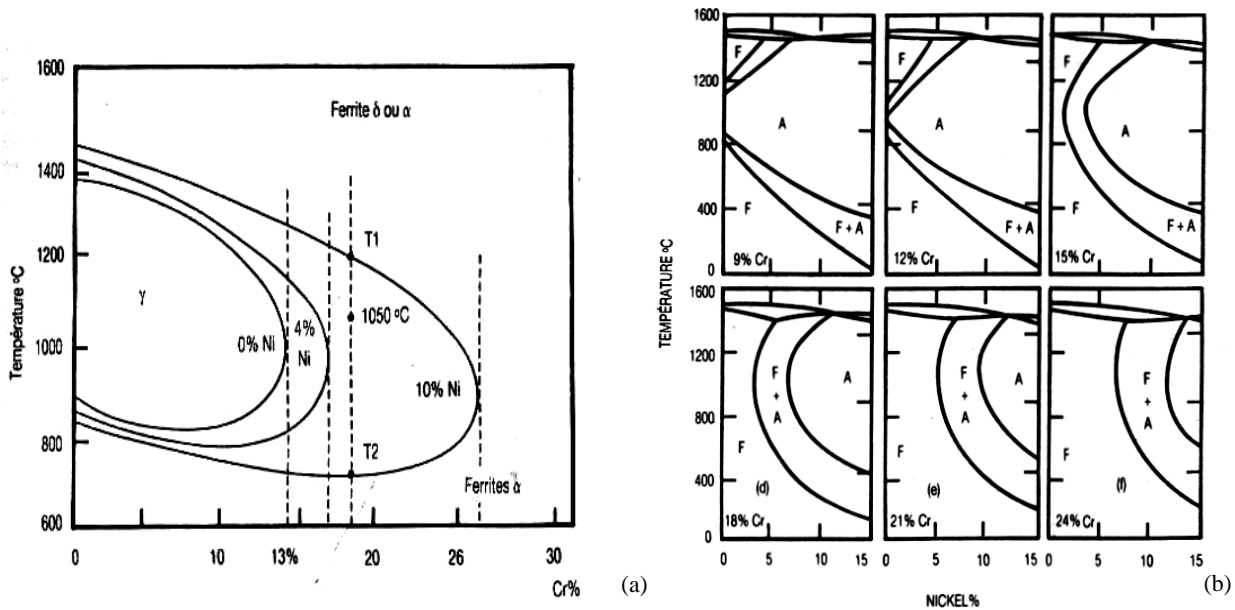


Figure I.5: (a) Influence du Nickel sur l'extension de la boucle  $\gamma$  des alliages ternaires Fe-Cr-Ni ; (b) Coupes verticales du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni pour des teneurs croissantes en Chrome [3].

Une petite comparaison entre les deux figures I.4b et I.5a démontre une nette différence entre l'effet du Carbone et du Nickel sur l'alliage Fe-Cr. En effet, on constate que le Carbone influe de manière plus significative sur le domaine  $\gamma$  que le Nickel. Ainsi, pour l'exemple, il faut ajouter au moins 8% de Nickel à un alliage à 18% de Chrome pour obtenir une structure austénitique, alors qu'il suffit d'ajouter 0.1 à 0.2% de Carbone pour obtenir une structure  $\gamma$  dans un alliage à 17% Chrome.

## I.2 Influence des éléments d'addition :

### a) Carbone (C)

Le Carbone est ajouté au Fer pour former l'acier, cette addition permet d'augmenter sa dureté et sa ténacité. La teneur en Carbone recommandée pour les aciers inoxydables austéno-ferritiques est limitée à 0.02 ou 0.03% à cause du risque de précipitation des carbures riches en Chrome qui peuvent servir comme sites favorables pour la corrosion intergranulaire et par piqûres.

### b) Manganèse (Mn)

Pour les nuances austénitiques, le Manganèse est classé comme élément  $\gamma$ -gène, mais pour les aciers duplex, des résultats mixtes ont été obtenus [1]. On peut expliquer cela par le fait que le Manganèse a un effet moindre sur l'équilibre des phases dans les aciers inoxydables duplex,

particulièrement à des teneurs que l'on rencontre souvent, il est aussi exclu des formules donnant le  $Cr_{eq}$  et le  $Ni_{eq}$  [9]. Néanmoins, il s'avère que le Manganèse peut accroître l'intervalle de température et la vitesse de formation de la phase sigma.

### c) Chrome (Cr)

L'avantage principal de l'ajout du Chrome aux aciers est l'amélioration de la résistance à la corrosion. La résistance est d'autant plus grande que la teneur en Chrome est élevée. Les aciers inoxydables contiennent au minimum 10.5% de Chrome. La résistance à la corrosion est due à la formation d'un film passif riche en Chrome à la surface de l'acier. D'un point de vue électrochimique ceci se traduit par l'extension du domaine passif (Figure I.6a) et la réduction de la vitesse de corrosion. Cependant, l'ajout du Chrome aux aciers inoxydables est limité à cause du risque de précipitation des carbures de Chrome et des phases intermétalliques (Figure I.6b). Ces phases provoquent souvent la réduction de la ductilité, la ténacité et la résistance à la corrosion. Aussi, le Chrome est un élément  $\alpha$ -gène qui stabilise la ferrite.

### d) Nickel (Ni)

Le Nickel est un élément  $\gamma$ -gène, il stabilise donc l'austénite et ce, afin d'obtenir un équilibre d'environ 40 à 60% de ferrite. C'est pour cette raison que les additions aux aciers inoxydables duplex dépendent principalement de la teneur en Chrome. Si le taux du Nickel est excessif, la fraction volumique de l'austénite peut atteindre des valeurs parfois supérieures à 0.5, provoquant l'enrichissement de la ferrite en Chrome et en Molybdène, favorisant ainsi la transformation de la ferrite en phases intermétalliques dans l'intervalle de température de 650 à 950°C de manière importante. De plus, les teneurs élevées en Nickel accélèrent la formation de la ferrite  $\alpha'$  [1]. Enfin, le Nickel influe sur la résistance à la corrosion comme illustré sur la Figure I.6a.

### e) Molybdène (Mo)

Le Molybdène améliore la résistance à la corrosion par piqûres et par crevasse dans les solutions chlorurées et sulfurées. Comme le Chrome, le Molybdène élargit le domaine passif et réduit la densité de courant de corrosion ( $i_{max}$ ) dans la zone active. Cependant, une limite supérieure de 4% Mo a été citée [1], cette limite provient du grand risque de formation de la phase sigma aux hautes températures.

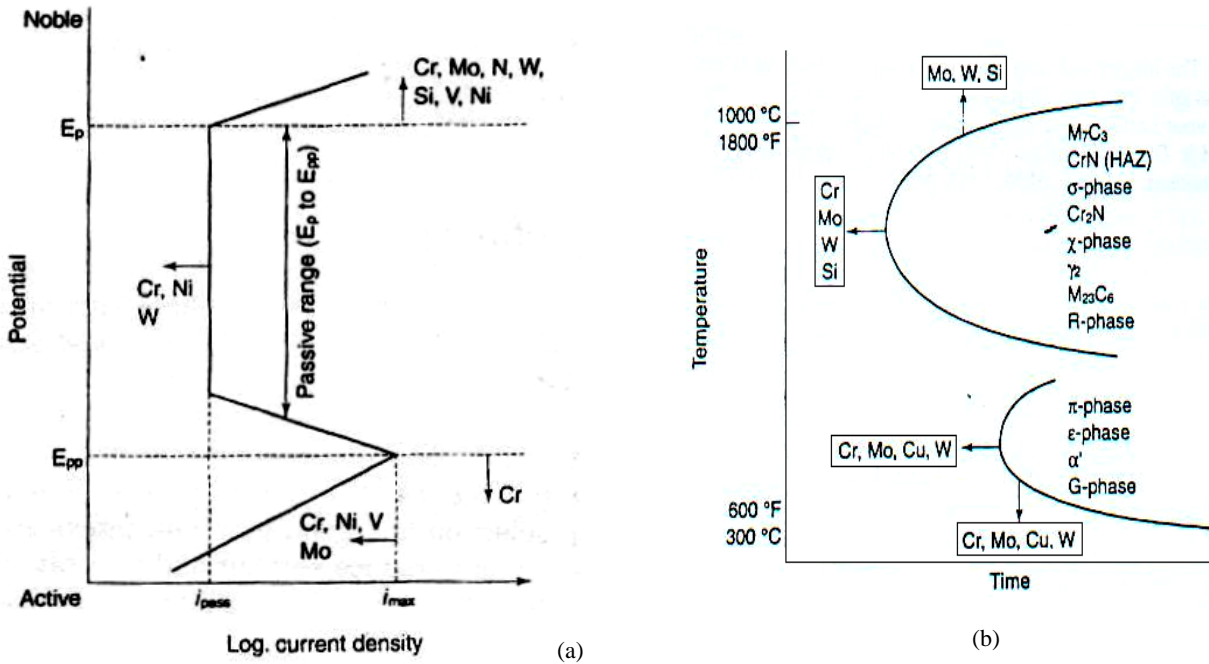


Figure I.6: (a) Effet des éléments d'alliage sur la courbe de polarisation anodique ; (b) Effet des éléments d'alliage sur la formation des différents précipités [10, 1].

#### f) Azote (N)

Les effets d'un ajout d'azote aux aciers inoxydables sont multiples : stabilisation de l'austénite et amélioration de la résistance à la corrosion par piqûres en déplaçant  $E_p$  dans la direction des éléments nobles (Figure I.6a) et en élargissant la zone passive. Les additions d'Azote aux nuances austéno-ferritiques retardent aussi la précipitation des phases intermétalliques en réduisant le partage du Chrome entre les différentes phases. Cet effet de l'Azote sur la formation des carbures et des composés intermétalliques retarde la perte de résilience au cours d'un recuit isotherme, en particulier dans le domaine des températures critiques.

#### g) Cuivre (Cu)

Le Cuivre est ajouté aux aciers inoxydables duplex pour augmenter la résistance à la corrosion dans les environnements non oxydants tels que l'acide sulfurique. Généralement, l'ajout du Cuivre aux aciers inoxydables duplex est limité à environ 2%, car des teneurs élevées engendrent la réduction de la ductilité aux hautes températures et provoquent le durcissement structural.

### **h) Tungstène (W)**

Le Tungstène est ajouté aux aciers inoxydables duplex pour améliorer la résistance à la corrosion par piqûres (Figure I.6a). Le Tungstène favorise la formation des phases intermétalliques dans l'intervalle de température entre 700 et 1000 °C (Figure I.6b), et encourage la formation de l'austénite secondaire dans les structures soudées. Concernant la formation de la phase sigma, le Tungstène est thermodynamiquement équivalent mais cinétiquement non équivalent au Molybdène [1]. Des additions en Tungstène entre 1% et 3% permettent de limiter la formation de la phase sigma.

### **i) Phosphore (P), Soufre(S) et Silicium (Si)**

Le Phosphore et le Soufre sont ajoutés pour améliorer l'usinabilité. Mais ils réduisent la résistance à la corrosion et augmentent le risque de fissuration durant le soudage. Le Silicium quant à lui est employé comme agent désoxydant durant l'élaboration de l'acier. Dans les aciers inoxydables duplex, le Silicium est ajouté pour améliorer davantage la résistance à la corrosion par piqûres et la corrosion sous tension. Cependant, du fait qu'il encourage la formation de la phase sigma (Figure I.6b), on limite son taux à 1%.

## **I.3 Principaux constituants des aciers inoxydables**

On peut diviser les constituants des aciers inoxydables en deux : la matrice et les constituants mineurs eux même partagés en phases interstitielles et phases intermétalliques. En plus des éléments principaux constituant les aciers inoxydables, à savoir le Fer, le Chrome et le Nickel, d'autres éléments y sont ajoutés comme éléments d'addition soit en insertion tels que le Carbone ou l'Azote, soit en substitution tel que le Molybdène et la structure des aciers inoxydables en dépend énormément. Ces éléments peuvent être divisés en :

- **Eléments  $\alpha$ -gènes** : ce sont des éléments qui favorise la formation de la phase  $\alpha$ , c'est le cas du Mo, Nb, V, Ta, Si et Al.
- **Eléments  $\gamma$ -gènes** : l'ajout de ces éléments conduit à l'élargissement du domaine austénitique, on peut citer C, N et Co.



### I.3.1 Matrice

La structure des aciers inoxydables dépend exclusivement des transformations allotropiques du Fer. Ajoutons à cela l'effet stabilisateur des éléments d'additions des phases  $\alpha$  ou  $\gamma$ . C'est ainsi que la matrice peut être ferritique ou austénitique tenant compte de ces paramètres.

### I.3.2 Phases interstitielles

La grande affinité du Carbone au Chrome fait que cet élément interstitiel forme avec le Chrome des carbures, le type de carbure le plus courant est le  $Cr_{23}C_6$  qui précipite au niveau des joints de grains et des dislocations. D'autres éléments interstitiels peuvent se substituer au Carbone comme le Bore qui peut former avec le Chrome un carbo-borure du type  $Cr_{23}(B, C)_6$ . D'autres carbures de Chrome du type  $M_7C_6$  (Hexagonal ou Orthorhombique) ou  $M_6C$  (CFC) peuvent exister ainsi que des nitrures du type  $CrN$  et  $Cr_2N$ .

### I.3.3 Phases intermétalliques

On assiste aussi dans les aciers inoxydables à la précipitation de phases intermétalliques. On distingue notamment les composés suivants :

- La phase sigma ( $\sigma$ )
- La phase de Laves ( $R$ )
- Les phases intermétalliques à caractère électronique du type Hume-Rothery [11] telles que la phase chi ( $\chi$ )

## I.4 Les familles d'aciers inoxydables

Les aciers inoxydables peuvent être classés de diverses manières selon les critères de classification que l'on considère (la composition chimique, les méthodes d'élaboration, la structure du demi-produit final avant utilisation), mais la classification qui de loin est la plus utilisée est celle tenant compte de la structure qui, associée à la composition chimique, permet de définir le plus complètement les grandes familles d'aciers inoxydables. Ces familles apparaissent dans le diagramme de Schaeffler qui se base sur le calcul de l'équivalent en Nickel (respectivement en Chrome) qui est la somme des teneurs pondérales  $\gamma$ -gènes (respectivement  $\alpha$ -gènes) affectées de coefficients correcteurs compte tenu du pouvoir  $\gamma$ -gène (respectivement  $\alpha$ -gène) qui diffère d'un élément à un autre. Nous avons donc [3]:

$$Cr_{eq} = \%Cr + 2\%Mo + 1.5\%Si + 0.5\%Nb \quad (I.1)$$

$$Ni_{eq} = 30\%C + 0.5\%Mn + 30\%N \quad (I.2)$$

#### I.4.1 Les aciers inoxydables ferritiques

Ce sont des alliages Fer-Chrome ou Fer-Chrome-Molybdène dont la teneur en Chrome varie de 11 à 30% [12]. Ces aciers ne contiennent en général pas de Nickel. Ils sont ferromagnétiques et sont caractérisés par le fait que leur structure reste entièrement ferritique dans tout l'intervalle de température. Avec ces aciers, plus la teneur en Chrome est élevée, plus le risque de fragilisation à 475 °C sera grand. Ce phénomène se caractérise par une augmentation de la dureté par suite d'un maintien durant plusieurs centaines d'heures à des températures comprises entre 400 et 500 °C.

#### I.4.2 Les aciers inoxydables martensitiques

Pour obtenir un acier inoxydable martensitique, deux conditions doivent être satisfaites :

- Présence d'une teneur en Chrome supérieure à 10.5%, pour assurer l'inoxidabilité.
- Existence d'un domaine de température où l'acier prend la structure austénitique.

L'obtention d'une structure entièrement martensitique, après trempe, confère à ces aciers inoxydables une limite d'élasticité, une résistance à la rupture et une dureté élevées.

#### I.4.3 Les aciers inoxydables austénitiques

Ce sont, de loin, les plus connus et les plus employés parmi les aciers inoxydables : ils contiennent, outre une teneur en Chrome minimale de l'ordre de 17%, du Nickel (généralement 7% et plus) et des additions éventuelles de Molybdène, Titane, Niobium, ... etc. Leurs caractéristiques mécaniques en traction sont généralement moyennes mais peuvent être, pour certaines nuances, considérablement accrues par écrouissage. Ils sont par contre très indiqués, de par leur absence de fragilité à basse température, pour les emplois cryogéniques.

#### I.4.4 Les aciers inoxydables duplex

Depuis leur apparition en 1931, les aciers inoxydables austéno-ferritiques n'ont pas cessé d'évoluer [4,8]. La nuance CD4MCu moulée dans les années 50 était connue par sa forte fragilité. Vers la fin des années 60 et le début des années 70, l'utilisation des aciers

inoxydables duplex a connu un grand développement grâce aux améliorations apportées aux procédés d'élaboration, avec l'introduction des techniques VOD (Vacuum Oxygen decarburisation) et AOD (Argon Oxygen Decarburisation) permettant, d'une part, de développer des nuances à bas Carbone avec des teneurs faibles en Soufre et en Oxygène, et d'autre part, de mieux contrôler la composition afin d'optimiser l'équilibre des phases  $\alpha$  et  $\gamma$  [9]. Au début des années 70, l'acier inoxydable duplex à 22% Cr a été développé en Allemagne et en Suède. Cette nouvelle nuance présentait une bonne tenue à la corrosion intergranulaire. Durant les années 80, des nuances austénoferritiques fortement alliées ont été développées pour résister à des environnements plus agressifs. Ces aciers, appelés « superduplex » contiennent environ 25% de Cr, 6 à 7% de Ni, 3 à 4% de Mo, 0.3% de N, 0.2% de Cu et 0.2% de W et ont un  $PRE_N$  (Pitting Resistance Equivalent Number) supérieur à 40, la formule du PREN étant [10] :

$$PREN = \% Cr + 3.3\% Mo + 16\% N \quad (I. 3)$$

Les bonnes propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion de ces aciers proviennent de leur structure biphasée : la présence de la ferrite assure une bonne résistance mécanique et une excellente résistance à la corrosion et l'austénite améliore la ductilité et augmente la résistance à la corrosion uniforme [1-5].

Dans la pratique, les aciers inoxydables duplex existent sous plusieurs formes, entre autres :

- Les aciers inoxydables duplex moulés.
- Les aciers inoxydables laminés.

*Les aciers inoxydables moulés* : Ils sont en général classés selon la dénomination américaine « CFX », x représentant la teneur maximale en carbone multipliée par 100. Les nuances contenant du molybdène se présentent sous la forme « CFXM ».

Dans ces aciers la proportion de ferrite est minoritaire : elle excède rarement 30%. Après moulage, ils subissent un traitement thermique d'homogénéisation aux environs de 1100°C pendant plusieurs heures, puis une trempe à l'eau [12].

*Les aciers inoxydables duplex laminés* : Le processus de fabrication de ces aciers suit les étapes de moulage, écrouissage à chaud suivi d'une remise en solution et d'une trempe à l'eau. Les différentes étapes de ce processus de fabrication sont présentées à la figure I.7. On note que l'acier est parfois de nouveau laminé à froid.

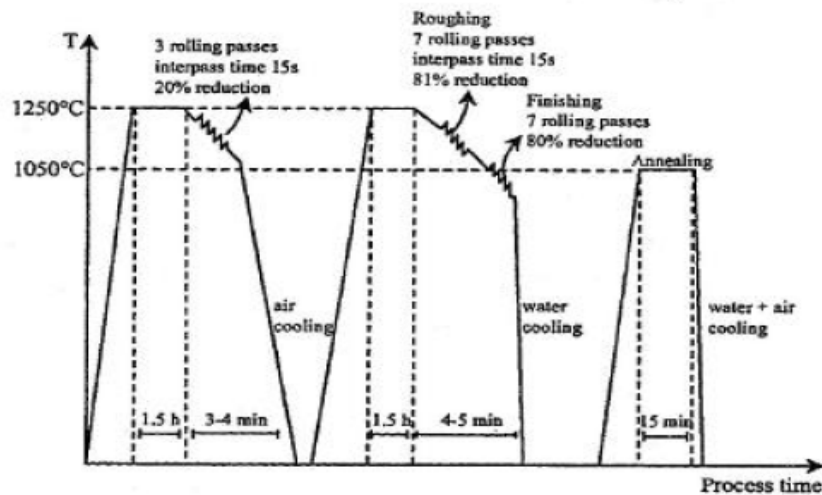


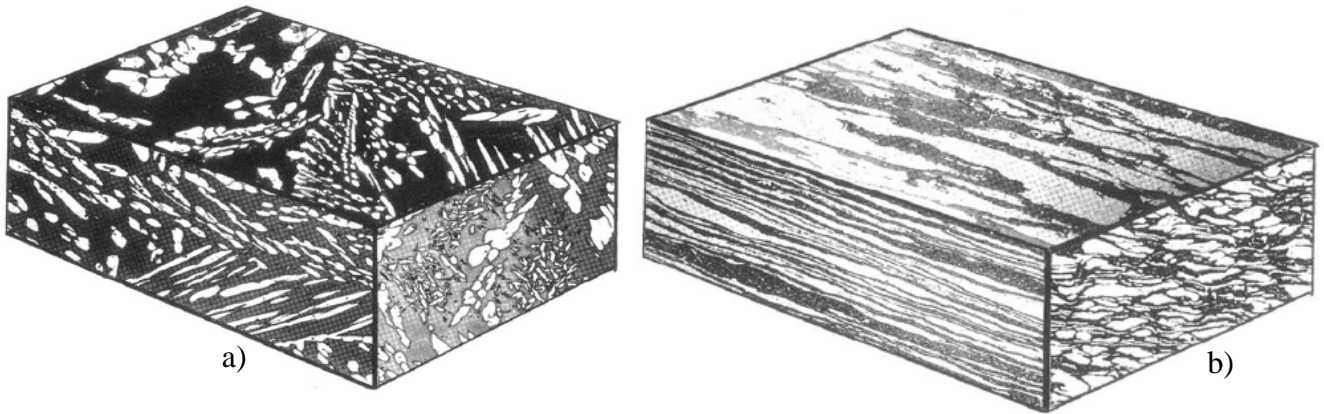
Figure I.7. Processus de fabrication de l'acier inoxydable duplex 2205 par laminage à chaud [13]

Les aciers austéno-ferritiques laminés peuvent être classés en trois grandes nuances [8] :

- Les aciers laminés à faible teneur en molybdène de type UNS S 32304 (ou Z3 CN 2304 AZ) qui peuvent être utilisés pour remplacer les aciers austénitiques AISI 304 ou 316.
- Les aciers laminés standards de type UNS S 31803 (ou Z3 CND 2205 AZ) présentés largement dans la littérature. Ils sont également connus par leur appellation commerciale SAF 2205.
- Les aciers laminés fortement alliés spécialement conçus pour les applications maritimes, chimiques ou pétrolières. Ce sont des aciers de type UNS S 32760 (ou Z3 CNDU 2506) plus connus sous leur nom commercial Zéron 100. Ils présentent des résistances mécaniques et à la corrosion très élevées ; leur résistance à la corrosion estimée par le PREN (Pitting Resistance Index =  $Cr + 3.3 Mo + 16 N$ ) est supérieure à 40, ce qui leur vaut la dénomination de « super duplex ».

Les aciers laminés ont en général, des teneurs en ferrite et en austénite presque égales. Leur microstructure est très différente de celle des aciers moulés : les deux phases se présentent sous forme de lattes allongées dans la direction de laminage. En raison de cette structure, le matériau possède une forte anisotropie qui se répercute sur les propriétés mécaniques.

Les microstructures typiques caractérisant les états de moulage et de laminage des aciers inoxydables duplex sont présentées dans la figure I.8.



**Figure I.8. Microstructure typique d'un acier inoxydable duplex  
a) Moulé, b) laminé [1]**

# **Chapitre II**

## **Les phénomènes de précipitation**

# Chapitre II

## Les Aciers Inoxydables Duplex

---

1. Partage des éléments d'alliage
  2. Evolution structurale
  3. Transformation structurales au-dessus de 1050 °C
  4. Décomposition de la ferrite entre 600 et 1000°C
  5. Transformation aux températures inférieures à 600 °C
-

## II.1. Partage des éléments d'alliage

Le partage d'éléments d'alliages entre l'austénite et la ferrite dans un acier inoxydable duplex est souvent défini par un coefficient appelé coefficient de partage K, tel que

$$K_i = \frac{X_i^\delta}{X_i^\gamma} \quad (\text{II. 1})$$

Où :  $X_i^\delta$  et  $X_i^\gamma$  correspondent aux teneurs de l'élément i respectivement dans la ferrite et l'austénite. Les différents travaux de recherche, réalisés pour étudier la composition des phases et les coefficients de partage des éléments constituant l'acier après mise en solution [14-17], ont montré qu'à l'exception de l'Azote le coefficient de partage d'un élément donné ne varie pas de manière significative avec la composition de l'acier. Ceci est dû au fait que les teneurs de ces éléments n'excèdent pas leur limite de solubilité prévue par les diagrammes d'équilibre aux températures et concentrations utilisées. Il a été démontré aussi que la ferrite est riche en P, W, Mo, Si et Cr et l'austénite est riche en N, Ni, Cu et Mn (Figure II.1.a).

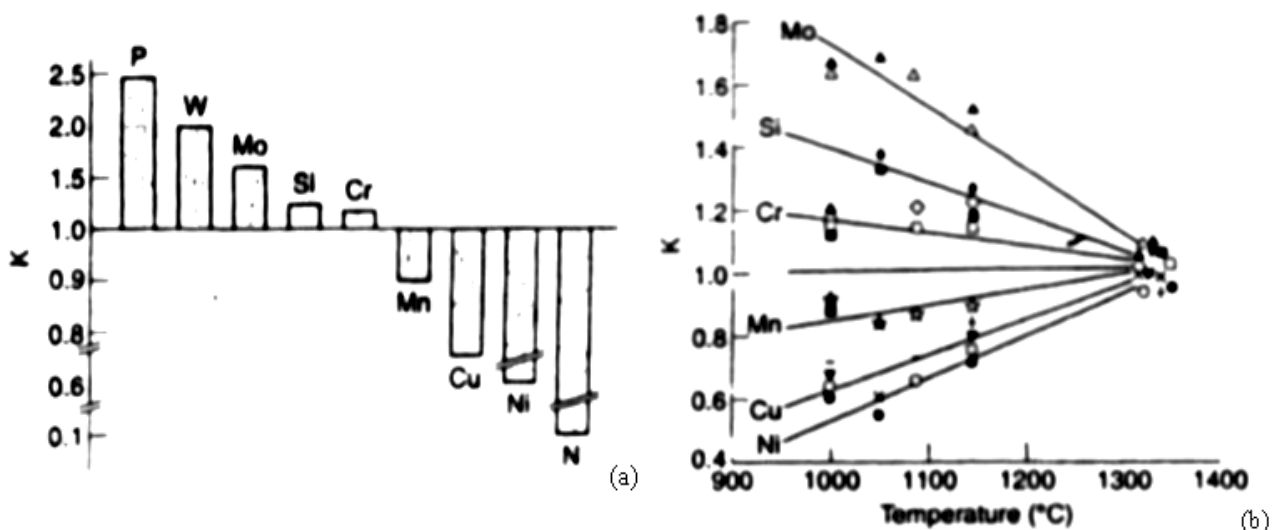


Figure II.1. a) coefficient de partage des aciers hypotremés à l'eau.  
b) évolution du coefficient de partage en fonction de la température. [1, 2]

La figure II.1.b montre l'évolution des coefficients de partage de différents éléments d'addition avec la température. On remarque qu'aux hautes températures les coefficients de partage tendent vers l'unité ; Ce qui signifie une répartition identique de la teneur de chaque élément entre l'austénite et la ferrite à ces températures.



Le coefficient de partage de l'azote varie considérablement avec la composition des aciers. Dans la figure I.6.a on remarque que la solubilité de l'azote augmente avec les teneurs de la plupart des éléments d'alliage, en particulier le chrome et le manganèse. Il faut cependant noter que ce coefficient est aussi dépendant de la température. Bien que la solubilité de l'azote dans la ferrite d'un alliage Fe-18% Cr-8% Ni liquide augmente légèrement durant une mise en solution, la fraction volumique de l'austénite diminue sensiblement ; ce qui conduit donc à un enrichissement de l'austénite résiduelle en Azote (Figure II.2.b) et par conséquent une croissance du coefficient de partage  $K$  (qui s'éloigne de l'unité), alors que durant le refroidissement il y a formation de l'austénite et la ferrite devient rapidement saturée en Azote.

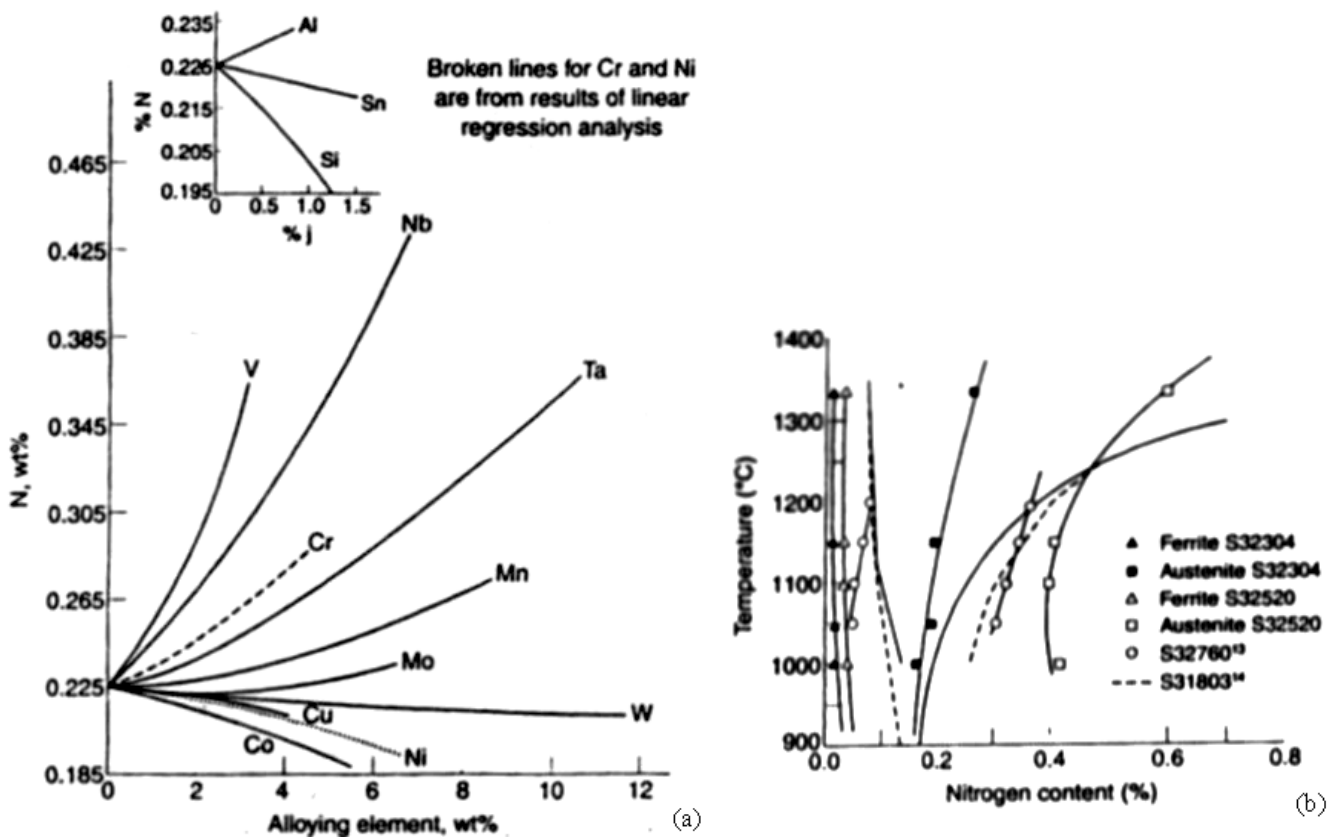


Figure II.2. a) Effet des éléments d'alliage sur la solubilité de l'Azote dans un alliage Fe-18% Cr-8% Ni liquide à 1600°C sous une pression de 1 atmN<sup>2</sup> ; b) Teneur en Azote de la ferrite et de l'austénite pour différentes nuances d'aciers inoxydables duplex [1, 2].

### II.2. Evolution structurale

L'étude de la structure des aciers inoxydables duplex est basée sur le digramme ternaire Fe-Cr-Ni de la figure I.4. Une coupe à 70 % Fe (figure II.3) permet de prédire la

structure de l'acier à la température ambiante, pour une composition chimique donnée, une température de traitement thermique et un mode de refroidissement précis.

Divers changements structuraux peuvent se produire dans les aciers inoxydables duplex durant les traitements thermiques isothermes ou anisothermes. La plupart de ces transformations concernent la ferrite pour deux raisons principales :

- d'une part des vitesses de diffusion élevées qui sont approximativement 100 fois les vitesses de diffusion dans les nuances austénitiques ; ceci est dû à la faible compacité de la ferrite (réseau c.c) par rapport à l'austénite (réseau c.f.c) et à la forte concentration de la ferrite en chrome et molybdène qui sont les principaux constituants des phases et précipités intermétalliques [19-21],
- D'autre part, la solubilité des éléments  $\alpha$ -gènes décroît lorsque la température diminue, augmentant par conséquent la probabilité de la précipitation pendant les traitements thermiques.

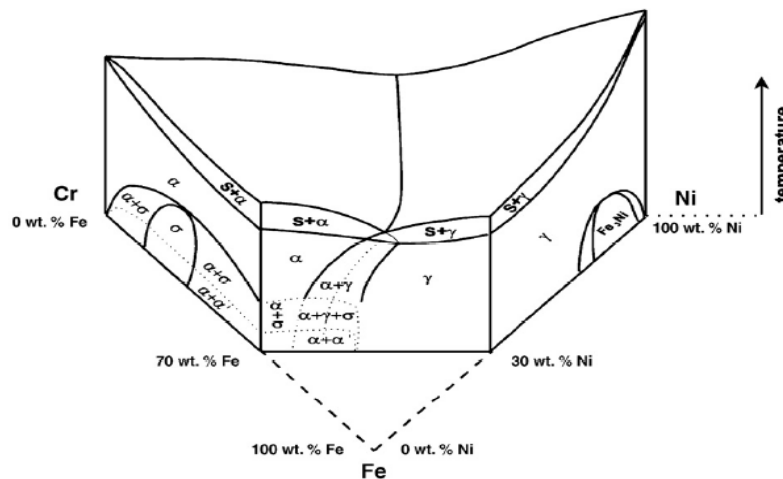


Figure II.3. Diagramme d'équilibre ternaire Fe-Cr-Ni [18]

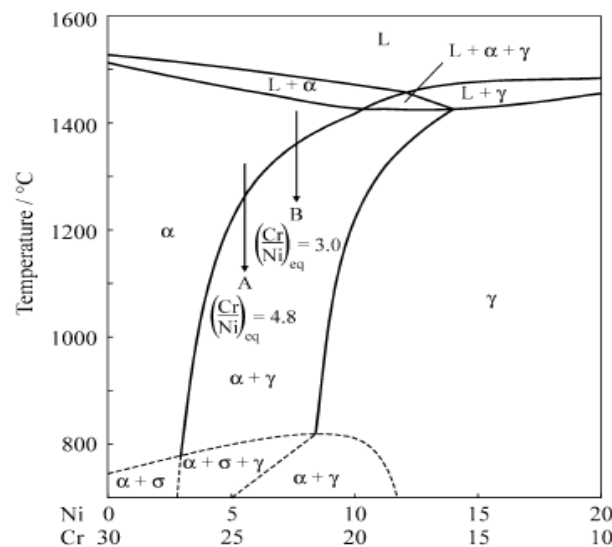


Figure II.4. Coupe du diagramme Fe-Cr-Ni à 70 % Fe. [4]

### II.3. Transformation structurales au-dessus de 1050 °C

Suite aux opérations de soudage ou de coulée, les aciers inoxydables duplex se solidifient en mode ferritique (ferrite  $\delta$ ), l'austénite se forme par une transformation ultérieure à l'état solide. Cette transformation est réversible, une augmentation de la température au-dessus de 1050°C entraîne une augmentation de la quantité de ferrite dans l'acier. Par conséquent, la concentration en ferrite des alliages austénoferritiques dépend de la température d'hypertrempe et augmente avec cette dernière comme le montre la figure II.4.

L'élévation des températures conduit à une réduction de la répartition des éléments entre les deux phases ; le facteur K qui représente le rapport entre la quantité de l'élément dans la phase ferritique et sa quantité dans la phase austénitique tend vers l'unité (figure 1.5.b) Dans ce cas, la ferrite devient plus riche en éléments interstitiels comme le carbone et l'azote. Pour les teneurs en azote comprises entre 0.25 et 0.4%, les proportions de la ferrite et de l'austénite sont relativement proches à 1250°C. Pour une teneur en cet élément inférieure à 0.2%, la proportion de ferrite peut atteindre 80 à 85%. Les grains peuvent devenir équiaxes avec le prolongement du traitement à haute température, ou peuvent devenir aciculaires avec la structure Widmenstätten lors d'un refroidissement intermédiaire.

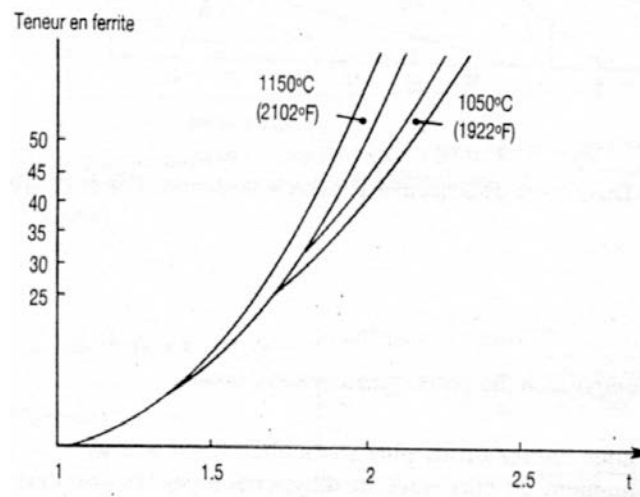


Figure II.5. Evolution de la teneur en ferrite fonction de la composition de l'alliage et les températures d'hypertrempe de 1050°C et 1150°C [1, 2].

### II.4. Décomposition de la ferrite entre 600 et 1000°C

Le maintien isotherme des aciers inoxydables duplex entre 600 et 900 °C provoque des réactions métallurgiques complexes dans la ferrite donnant lieu à la formation d'un certain nombre de précipités et phases intermétalliques. La plupart de ces précipités fragilisent l'acier

et leur formation est donc à éviter. Dans l'intervalle de température 600-1000 °C, la décomposition de la ferrite  $\delta$  est caractérisée principalement par la précipitation de la phase  $\sigma$ , des carbures de chrome de types  $M_7C_3$  ou  $M_{23}C_6$ , de la phase  $\chi$  et de l'austénite secondaire  $\gamma_2$ . Le diagramme de la figure II.5 récapitule les différents précipités qui peuvent se former lors des traitements thermiques des aciers inoxydables duplex dans différentes plages de températures. Dans cette étude, seule la précipitation de la phase  $\sigma$ , des carbures de chrome  $M_{23}C_6$  et de l'austénite secondaire  $\gamma_2$ , est prise en considération.

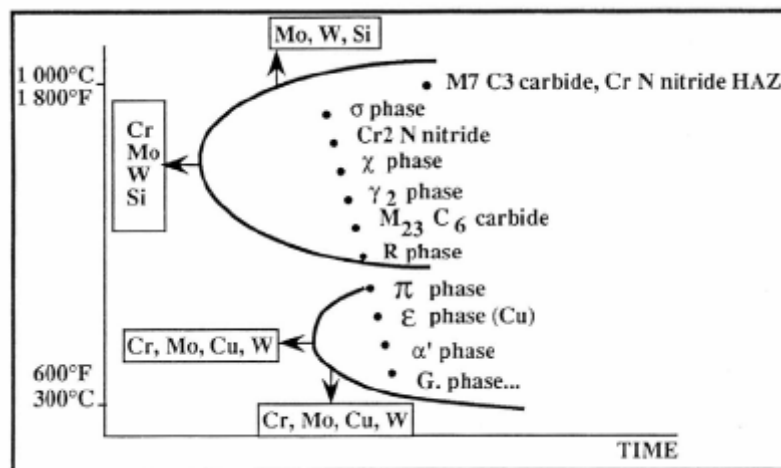


Figure II.6. Différents précipités rencontrés dans les aciers inoxydables duplex [4]

#### II.4.1. Phase $\sigma$

Découverte en 1927 par Bain et Griffith,  $\sigma$  est une phase intermétallique, amagnétique, dure et fragile ; son réseau tétragonal contient 30 atomes par maille (figure II.6.a). Cette phase précipite généralement dans un large domaine de température allant de 600 à 950 °C. Outre le fer, la phase sigma contient du chrome et du molybdène; elle peut aussi contenir du silicium et du tungstène [20, 21].

La précipitation de la phase  $\sigma$  dans l'acier duplex 2205 s'amorce préférentiellement dans les interfaces  $\gamma/\delta$  dès les premières minutes de vieillissement, les interfaces  $\delta/\delta$  peuvent aussi être le siège d'une telle précipitation. Ce phénomène se caractérise par la diffusion des atomes d'éléments alphasènes Cr et Mo, du grain ferritique vers les interfaces comme le schématise les figures I.6.b et I.6.c. L'absence de toute précipitation intragranulaire de cette phase prouve le caractère hétérogène de cette précipitation [22]. La phase  $\sigma$  peut aussi précipiter dans les interfaces ferrite/carbures  $M_{23}C_6$ , et co-précipite avec l'austénite secondaire  $\gamma_2$  [19, 23].

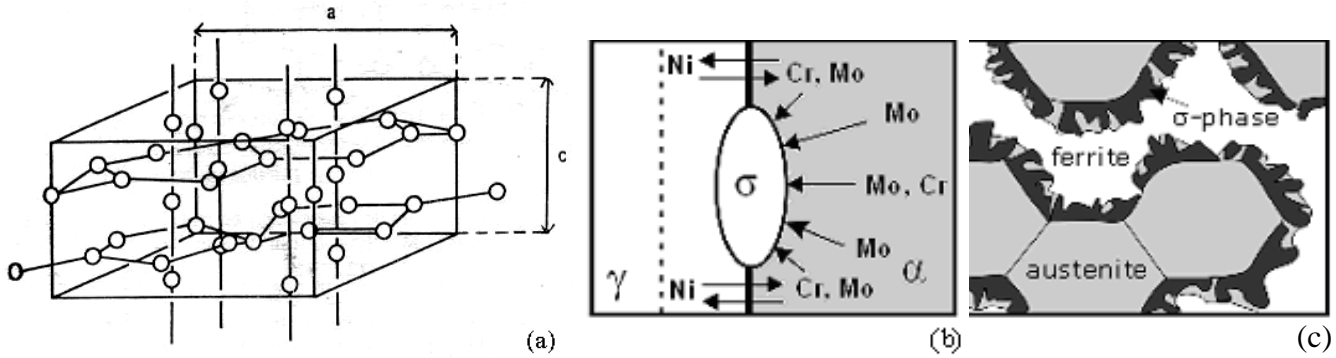


Figure II.7. a) Maille quadratique de la phase  $\sigma$  de paramètres  $a = 8.790 \text{ \AA}$  et  $c = 4.558 \text{ \AA}$  ; b) diffusion des atomes d'éléments alphas du grain ferritique vers un germe  $\sigma$  ; c) Schéma illustratif de la germination de la phase sigma au niveau de l'interface  $\gamma/\alpha$ et sa croissance à l'intérieur de la ferrite [2, 14].

L'augmentation de la température d'hypertrempe préalable au traitement de vieillissement favorise la dilution et peut donc retarder la précipitation de la phase  $\sigma$  [16, 17]. La précipitation de la phase  $\sigma$  dans l'acier duplex 2205 entraîne une forte détérioration de ses propriétés mécaniques (figure II.7). Dans le cas des métaux d'apports, la formation de cette phase est d'autant plus rapide que les teneurs en chrome et molybdène sont élevées et l'apport de chaleur est important. [26, 27].

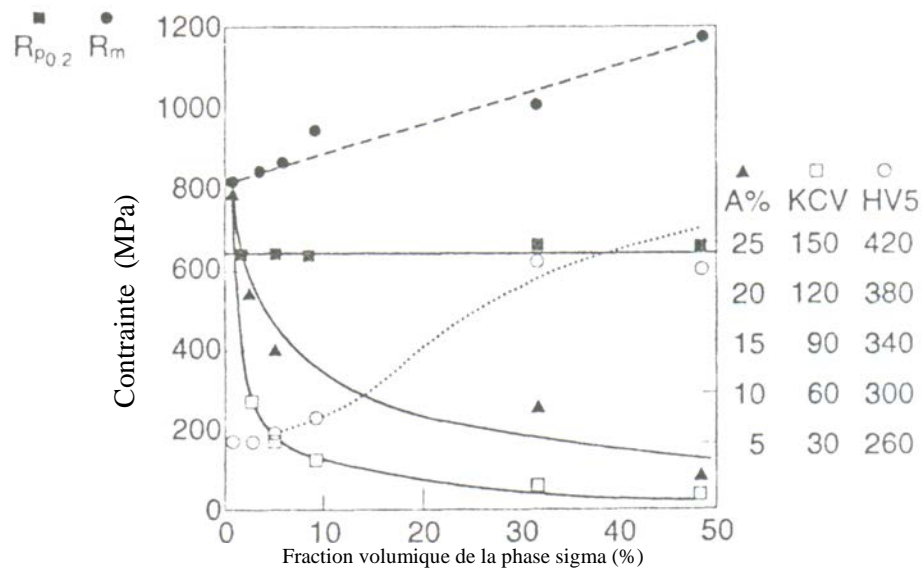


Figure II.8. Propriétés mécaniques de l'alliage duplex S32550 en fonction de la fraction volumique de la phase  $\sigma$ , précipité par traitement thermique de vieillissement [1].

### II.4.2. Carbures de chrome

Lors des traitements thermiques entre 700°C et 950°C, le carbone forme un précipité avec le chrome, il s'agit d'un carbure de formule général  $M_23C_6$  où M représente des atomes métalliques, en particulier chrome et fer. Les carbures précipitent préférentiellement aux joints de grains ferrite/austénite. Le carbure est un précipité très riche en chrome, sa formation appauvrit fortement les zones qui l'entourent en cet élément ; la résistance à la corrosion de l'acier se trouve ainsi affectée car le chrome n'est plus libre dans la matrice pour assurer son rôle protecteur. La précipitation des carbures de chrome dans les aciers inoxydables duplex se fait d'une manière discontinue ; la croissance de ces carbures s'accompagne d'une migration de l'interface  $\delta/\gamma$  de sa position initiale vers l'intérieur du grain ferritique [19]. La précipitation des carbures est favorisée par la diminution de la solubilité du carbone dans l'austénite à des températures inférieures à celles de mise en solution. Les carbures de chrome  $M_23C_6$  ont été observés dans les soudures de l'acier duplex 2205, leur formation est favorisée par la présence de fortes teneurs en chrome et en carbone [19,28]

### II.4.3. Austénite secondaire

L'azote est généralement introduit dans les aciers inoxydables duplex pour renforcer la stabilité de l'austénite et améliorer la résistance à la corrosion et la résistance mécanique de l'acier. Grâce à sa solubilité élevée, cet élément est maintenu en solution solide lors du chauffage de l'acier à des températures supérieures à 1100°C [29]. Lors du refroidissement depuis ces températures, la ferrite devient sursaturée en cet élément ; une précipitation compétitive de l'austénite secondaire et des nitrures de chrome est ainsi déclenchée. La composition chimique de l'acier, la taille des grains et la vitesse de refroidissement sont des facteurs déterminants du type de précipité qui domine la microstructure de l'acier. Deux types d'austénite secondaire sont en général rencontrés dans l'acier duplex 2205 :

- $\gamma_2$  intergranulaire: précipite aux interfaces  $\delta/\gamma$ .
- $\gamma_2$  intragranulaire : précipite dans les grains ferritiques. Celle-ci se forme par un mécanisme de germination et de croissance contrôlé par diffusion

L'austénite intragranulaire peut prendre deux aspects différents à savoir celle de type Widmanstätten ou de type aciculaire. [30]

### II.5. Transformation aux températures inférieures à 600 °C

A des températures inférieures à 600°C, les aciers austéno-ferritiques peuvent présenter une fragilisation de la ferrite par transformation localisée de cette dernière en phase  $\alpha'$ . La phase  $\alpha'$  est très riche en chrome, jusqu'à 80%, et possède une structure cubique centrée cohérente avec la structure de la ferrite. Elle se forme par décomposition spinodale ou par germination et croissance selon la teneur en chrome et la température. Dans les références [17] et [31] on trouvera plus de détails sur la fragilisation des aciers duplex par formation de la phase  $\alpha'$ .

D'autres précipités, à base de carbone, d'azote ou de chrome principalement, et d'autres phases intermétalliques, telles que les phases  $\pi$ ,  $\chi$ ,  $\varepsilon$ , G ou R peuvent se former par maintien en température (Figure II.5). Des informations supplémentaires sur ces précipités peuvent être obtenues en consultant la référence [32].

## **Chapitre III**

# **Rappels sur la cinétique de Précipitation à l'état solide**



# Chapitre III

## Rappels sur la cinétique de Précipitation à l'état solide

---

1. Introduction
  2. Transformations de phase à l'état solide
  3. Théorie de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA)
  4. Cinétique de croissance des précipités
  5. Modification des équations de KJM
  6. Phénomène d'empiètement et modification des équations de KJMA
  7. Détermination des paramètres de la transformation
-

### III.1. Introduction

Les propriétés des matériaux dépendent de leur composition chimique et de leur microstructure. Ainsi, la manière la plus efficace d'améliorer les propriétés des matériaux est la maîtrise des changements de composition et/ou de microstructure lors de leur fabrication par divers processus industriels. Dans l'histoire des sciences des matériaux, la compréhension et la maîtrise des transformations de phase menaient progressivement à l'amélioration de leurs différentes propriétés vis-à-vis des utilisations dictées par l'industrie. En métallurgie physique, la cristallisation, la croissance des grains et le durcissement des différents alliages métalliques suite à des transformations de phase continuent de faire l'objet de nombreux travaux scientifiques. Les procédures expérimentales adoptées pendant toutes ces évolutions concernent deux modes de transformation de phase:

- les transformations non isothermes qui se produisent durant le refroidissement à vitesse constante et qui ont conduit à l'élaboration des diagrammes de transformation en refroidissement continu (TRC). Lorsque la microstructure à l'ambiante est métastable, on assiste aussi à des transformations durant un chauffage continu.
- Les transformations de phase en conditions isothermes où un traitement thermique est appliqué à une température fixe. Cette température  $T_i$  est atteinte soit après homogénéisation puis trempe rapide, soit après trempe et revenu. L'étude des transformations structurales d'un matériau à différents niveaux de température conduit à l'établissement des diagrammes de transformation en conditions isothermes (TTT).

Pour chacune de ces deux méthodes, un modèle empirique approprié est nécessaire pour évaluer les paramètres cinétiques et thermodynamiques et établir les liens existant avec les mécanismes mis en jeu lors de la transformation. Les premiers travaux ont été entamés par Kolmogorov [33], Johnson et Mehl en 1939 [34] puis poursuivis par Avrami en 1940 [35, 36]. Cette approche, baptisée depuis la théorie de Kolmogorov-Johnson-Mehl et Avrami (KJMA), traduit la cinétique globale de transformation au cours du temps au sein d'un matériau solide. Basée sur le calcul statistique du volume transformé au cours du temps, la théorie de KJMA devient encore plus performante lorsque les données intrinsèques de la nouvelle phase formée sont intégrées, entendu les données de la théorie de la germination et de la croissance classique.

L'emploi du modèle de KJMA s'est vu fortement généralisé par le développement des techniques d'analyse thermique. De nombreux travaux de recherche ont été effectués pour élargir le champ de cette théorie aux transformations non isothermes. Cette évolution a nécessité cependant de prendre en compte l'ensemble des hypothèses énoncées par KJMA.

### III.2. Transformations de phase à l'état solide:

Le terme général "transformation de phase" désigne des réarrangements locaux de la structure atomique d'un matériau sous une action thermique et/ou mécanique. La force motrice nécessaire pour déclencher une transformation de phase est la différence dans l'énergie libre (enthalpie de Gibbs) entre l'état initial et final du matériau. Pour chaque phase stable formée, cette énergie doit être réduite au minimum possible. A l'échelle microscopique, le stade intermédiaire d'un système est en général caractérisé par l'existence de régions distinctes où certaines d'entre elles sont transformées et d'autres non. Ceci attribue le caractère hétérogène à la plupart des transformations de phase dans les matériaux. Dans ce travail nous nous intéressons uniquement aux transformations qui se produisent par « *germination et croissance* » du fait qu'elles représentent la plus grande partie de transformations à l'état solide.

L'objectif de cette partie est de présenter brièvement le modèle de (KJMA), d'énoncer ces limites, et de présenter les modifications récentes qui lui ont été apportées afin d'élargir son domaine d'application.

### III.3. Théorie de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA)

L'application de cette théorie à une transformation donnée nécessite le regroupement de trois phénomènes physiques qui sont la germination, la croissance et la coalescence des précipités jusqu'à leur empiètement. Les travaux de Kolmogorov [33], Johnson et Mehl [34] et Avrami [35-37] ont concerné le suivi des mécanismes des transformations hétérogènes qui se produisent à la suite de la variation d'un paramètre tel que la température, le temps, la concentration ... etc. Le succès de la méthode réside dans la possibilité de mesurer, au cours de la réaction, la fraction volumique transformée à partir des connaissances apportées par la théorie de la germination classique.

### III.4. Cinétique de croissance des précipités

Afin de mieux comprendre la cinétique de la formation des germes et leur croissance, nous rappelons brièvement les principes de calcul qui permettent d'aboutir à l'approximation de KJMA pour les différents mécanismes simples de transformation de phase.

La précipitation peut être contrôlée soit par germination soit par croissance. Prenons le cas où la cinétique de croissance est contrôlée par diffusion. Ce cas se présente lorsque la vitesse de diffusion des atomes du soluté est très lente de sorte qu'il existe un

gradient de concentration au voisinage immédiat du précipité. Considérons le cas d'une particule isolée en croissance selon une direction  $x$ . Dans une première approximation, deux suppositions peuvent être faites :

- les précipités se forment à partir d'une solution solide faiblement sursaturée,
- la diffusion du soluté maintient une concentration d'équilibre  $C_e$  à l'interface entre le précipité de concentration  $C_\beta$  et la matrice de concentration  $C_0$  [38] (figure III. 1).

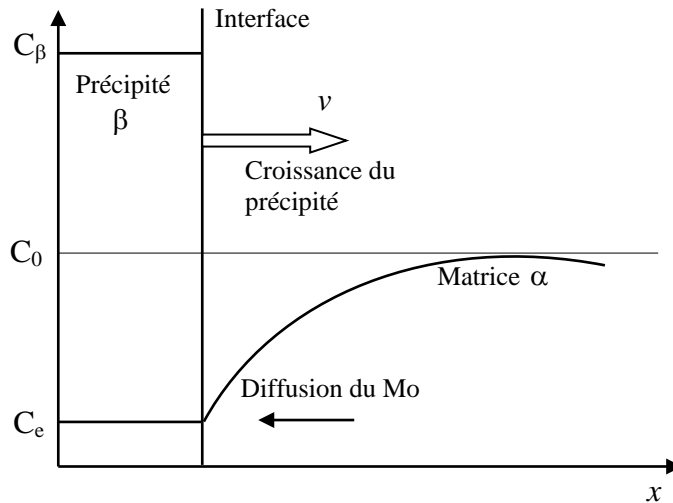


Figure III. 1 Représentation schématique de la croissance d'une plaquette de précipité, contrôlée par diffusion.

Lorsque l'interface avance d'une distance  $dx$ , le précipité capte  $C_\beta dx$  atomes par unité de surface. Le flux net d'atomes apportés par diffusion à l'interface est donc :

$$J = (C_\beta - C_e) dx/dt . \quad (\text{III. 3})$$

D'où la vitesse de croissance :

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{J}{C_\beta - C_e} = \frac{D}{C_\beta - C_e} \frac{dC}{dx} . \quad (\text{III. 4})$$

Avec  $D$  : coefficient de diffusion supposé indépendant de la concentration.

$$J : \text{flux donné par la loi de fick ; } J = D \frac{dC}{dx}$$

En approximant  $\frac{dC}{dx}$  à  $(C(t) - C_e)/x$  l'équation (III. 4) devient après séparation des variables :

$$x \frac{dx}{dt} = D \frac{C(t) - C_e}{C_\beta - C_e} . \quad (\text{III. 5})$$

On définit la fraction d'atomes transformés à un instant  $t$  par unité de volume, par le rapport du nombre d'atomes transformés à celui d'atomes susceptibles de se transformer :

$$y = \frac{C_0 - C(t)}{C_0 - C_e} \Rightarrow 1 - y = \frac{C(t) - C_e}{C_0 - C_e} \quad (\text{III. 6})$$

En remplaçant dans l'équation (III. 5) on obtient :

$$x \frac{dx}{dt} = D \frac{C_0 - C_e}{C_\beta - C_e} (1 - y) \quad (\text{III. 7})$$

Le facteur  $(1 - y)$  de l'équation (III. 7) rend compte de la compétition entre particules voisines au cours de la croissance. Dans l'approximation de Johnson-Mehl-Avrami, le facteur  $(1 - y)$  peut être négligé au début de la croissance. Cette hypothèse est justifiée par le fait qu'au début de la transformation, la fraction de soluté formée par diffusion est faible. Dans ce cas, la vitesse de croissance d'un précipité peut s'écrire sous la forme :

$$v = \sqrt{\frac{D}{2t}} \left( \frac{C_0 - C_e}{C_\beta - C_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 8})$$

En supposant qu'à l'amorce de la croissance le nombre de germes stables est  $N$  et qu'aucun autre germe ne se forme, la fraction totale d'atomes qui ont été captés par le précipité à l'interface au temps  $t$  est donc:  $VN (C_\beta - C_e)$  où  $V$  est le volume du précipité au temps  $t$ . On peut donc exprimer la fraction transformée en fonction du volume  $V$  des précipités, ou par leur taille. Cette dernière s'écrit sous la forme :

$$y = \frac{4}{3} \pi x^3 N \frac{C_\beta - C_e}{C_0 - C_e} \quad (\text{III. 9})$$

La combinaison des équations (III. 8) et (III. 9) donne

$$\frac{dy}{dt} = 4\sqrt{2} \pi N D \left( \frac{C_0 - C_e}{C_\beta - C_e} \right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{Dt} \quad (\text{III. 10})$$

L'expression (III. 10) n'est valable qu'aux tout premiers instants de la transformation lorsque la compétition entre particules voisines est faible. Lorsque le taux de transformation est important, des corrections sont introduites à cette relation. La multiplication de l'expression (III. 10) par le facteur  $(1 - y)$  permet de respecter les conditions aux limites particulièrement à la fin de la transformation :

$dy/dt = 0$  lorsque  $y = 1$ .

La séparation des variables donne :

$$\frac{dy}{1-y} = 4\sqrt{2} \pi N D \left( \frac{C_0 - C_e}{C_\beta - C_e} \right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{Dt} dt \quad (\text{III. 11})$$

Après intégration on obtient l'équation caractérisant le modèle classique de Johnson-Mehl-Avrami qui donne la fraction transformée  $y$  en fonction du temps par :

$$y = 1 - \exp\left[-(kt)^n\right] \quad (\text{III. 12}) \quad \text{où :}$$

- $n$  désigne l'indice d'Avrami.
- $K$  est une constante de vitesse exprimée par l'équation d'Arrhenius en fonction de la température par :

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \text{ avec :}$$

- $K_0$  est une constante.
- $R$  est la constante des gaz.
- $Q$  : énergie d'activation de la transformation.

En dérivant l'équation de KJMA (équation III. 12), l'expression de la vitesse de transformation s'écrit :

$$v = \frac{dy}{dt} = KnK^n t^{(n-1)} \exp(-kt)^n. \quad (\text{III. 13})$$

Le développement de cette équation donne :

$$\ln \ln \left( \frac{1}{1-y} \right) = n \ln K + n \ln t \quad (\text{III. 14})$$

Ainsi, une transformation de phase suit le modèle classique de KJMA, si la fonction

$\ln \ln \left( \frac{1}{1-y} \right) = f(\ln t)$  présente une forme linéaire de pente  $n$ . Le paramètre  $n$  est caractéristique

du mécanisme de transformation qui contrôle la précipitation ; il est alors caractéristique de la croissance.

Dans le cas où la croissance est le processus dominant dans la transformation, la croissance d'un précipité peut être gouvernée soit par une réaction d'interface soit par la diffusion. On observe généralement que pour les petits germes, la diffusion se fait plus vite que la traversée de l'interface. Lorsque la taille des précipités devient assez grande l'inverse peut se produire.

Dans le cas où la transformation est gouvernée par une réaction d'interface, la fraction volumique transformée augmente proportionnellement à  $t^{1/3}$ . Compte tenu d'une interaction faible entre précipités, un coefficient KJMA situé autour de  $n = 3$  est généralement observé. Les réactions contrôlées par la diffusion présentent quant à elles des coefficients variant de 1 à 2 selon la morphologie des précipités qui se développent.

Si toutefois la germination se poursuit au cours de l'avancement de la transformation, l'exposant n'est plus élevé ; d'une unité si le taux de germination reste constant pendant un temps appréciable [39].

### III.5. Modification des équations de KJMA

Le domaine de validité du modèle de KJMA est toujours d'actualité dans l'étude des cinétiques de transformation de phase ; cependant, les anomalies observées lors de l'utilisation de ce modèle dans certains cas de cristallisation et de transformation, justifient les modifications qui lui ont été introduites. Partant du fait que la constante de vitesse  $k(T)$  est généralement un paramètre stable, le point le plus critique dans la validité de la théorie de KJMA est l'interprétation de l'exposant  $n$ . Il est couramment constaté [40, 42] qu'en début de transformation, les résultats expérimentaux présentent un bon accord avec la droite théorique du modèle, cependant, à partir d'un certain taux de transformation (60%), des écarts sont souvent observés entre les deux courbes. Les causes de ces écarts sont nombreuses ; elles peuvent être dues à :

- une distribution hétérogène des germes préexistants [43],
- l'effet de la morphologie des particules précipitées [44]
- l'effet de l'empiètement dû au contact des précipités qui croissent. [42, 45].

Il s'avère donc que plusieurs systèmes présentant des transformations à l'état solide ne suivent pas exactement le modèle classique de KJMA, d'où la nécessité d'y apporter des modifications afin qu'il puisse décrire des cas spécifiques de transformation de phase. La bibliographie scientifique présente en détail les différentes modifications qui ont été apportées à ce modèle. On cite à titre d'exemple son extension à la cristallisation surfacique proposée par Kelton et *al.* [46] puis Weinberg et *al.* [47] et son application à la cristallisation de particule non isotrope par Weinberg [48] ; le modèle a été modifié aussi par Shepilov et *al.* [44] pour traiter la cristallisation des particules ayant des morphologies particulières et par Lee et *al.* [49] pour traiter le problème d'empiètement résultant du contact mutuel des germes en croissance.

### III.6. Phénomène d'empiètement et modification des équations de KJMA

Pour obtenir une équation générale de cinétique de transformation dans un matériau donné, l'interface mutuelle des régions qui croissent à partir des germes séparés doit être prise en considération. Le problème est donc en premier lieu géométrique, il doit être séparé ainsi des lois de cinétique concernant la germination et la croissance.

Pour exprimer la cinétique de transformation dans ce cas, reprenons l'équation (III.13) et remplaçons  $\exp(-kt)^n$  par  $(1-y)$ , on obtient :

$$\frac{dy}{dt} = Kn(1-y)(kt)^{n-1} \quad (\text{III. 15})$$

Les modifications apportées par Austin-Rickett [50] et plus tard par Lee et *al.*[49] portent sur l'exposant d'empiètement  $c$  de la fraction non transformée  $(1-y)$ . Ce paramètre est introduit afin de corriger certains effets morphologiques ou chimiques de la transformation qui peuvent être :

- Une déplétion du soluté dans la matrice non transformée due à la croissance compétitive des produits de la transformation.
- Une collision directe de deux germes en croissance.
- Un épuisement en sites de germination [51]

En généralisant le facteur d'empiètement, Lee et *al.* [49] ont développé un modèle de cinétique de transformation isotherme. La corrélation avec le modèle de KJMA est expliquée à partir de la différence dans les valeurs du coefficient  $c$ .

Ainsi, l'équation I.15 s'écrit sous la forme :

$$\frac{dy}{dt} = Kn(1-y)^{c+1}(kt)^{n-1} \quad (\text{III. 16})$$

En choisissant une valeur convenable du paramètre  $c$ , les résultats expérimentaux de la cinétique se rapprochent le mieux possible à la droite théorique du modèle de KJMA. L'intégration de l'expression (III. 16) donne finalement:

$$y = \left[ \frac{1}{1 + c (kt)^n} \right]^{\frac{1}{c}} \quad (\text{III. 17})$$



**III.7. Détermination des paramètres de la transformation:**

Etudions maintenant les cas où  $c = 0$  (modèle classique de KJMA) et  $c \neq 0$  (modèle modifié).

En transformant les équations (III. 12) et (III. 17) on obtient:

$$(kt)^n = \begin{cases} \ln \frac{1}{1-y} & c=0 \\ \frac{1}{c} \left[ \frac{1}{(1-y)^c} - 1 \right] & c \neq 0 \end{cases} \quad (\text{III. 18})$$

$$\text{d'où : } n \ln k + n \ln t = \begin{cases} \ln \ln \frac{1}{1-y} & c=0 \\ \ln \left[ \frac{(1-y)^{-c} - 1}{c} \right] & c \neq 0 \end{cases} \quad (\text{III. 19})$$

Ainsi, lorsqu'une transformation isotherme suit le modèle modifié de KJMA, les paramètres cinétiques  $n$ ,  $k$  et  $c$  peuvent être déterminés à partir de l'équation (III. 19) ; le graphe de la

fonction  $\ln \left[ \frac{(1-y)^{-c} - 1}{c} \right] = f(\ln t)$  présente une forme linéaire de pente  $n$ .

# **Chapitre IV**

## **Techniques expérimentales**

# Chapitre IV

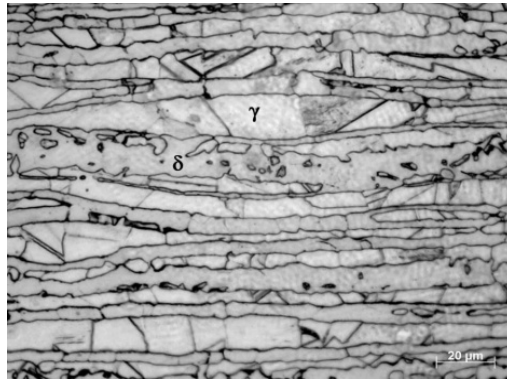
## Techniques expérimentales

---

1. Matériaux utilisés
  2. Traitements de mise en solution et de revenu
  3. Caractérisation microstructurale
  4. Attaque
  5. Microscopie optique et traitement d'images
  6. Traitement et analyse d'image
-

## IV.1. Matériaux utilisés

L'alliage que nous avons utilisé pour la réalisation de ce travail est un acier inoxydable austéno-ferritique (duplex) de nuance 2205. Son état initial est caractérisé par la présence d'une structure biphasée constituée de deux phases, l'austénite  $\gamma$  de structure C.F.C et la ferrite  $\delta$  de structure C.C. Dans cet état, les proportions des deux phases sont respectivement de 52% et 48 %. Un examen au microscope optique de l'état initial de l'acier a permis d'obtenir la micrographie ci-contre :



*Figure IV.1. Micrographie optique de l'acier inoxydable duplex 2205 à l'état initial*

L'analyse de la composition chimique de l'acier inoxydable duplex 2205 par spectroscopie à fluorescence X a permis d'obtenir les pourcentages massiques des différents éléments d'alliage le constituant. Ces quantités sont données dans le tableau IV.1. On remarque que les teneurs de tous les éléments sont dans les limites recommandées pour les aciers inoxydables duplex.

*Tableau IV.1: Composition chimique de l'alliage*

Element	C	Si	Mn	Ni	Mo	Cr	P	S	Cu	N
2205 steel (Wt %)	0.03	0.36	1.77	5.70	2.258	22.05	0.018	0.015	0.2	0.14

Nous avons découpé des échantillons sous forme rectangulaire de sorte que la plus grande dimension soit parallèle à la direction du laminage. Ces échantillons ont subi deux types de traitements thermiques :

## IV.2. Traitements de mise en solution et de revenu

Ce traitement a été réalisé dans un four à résistance électrique au (CSC) consiste à porter les échantillons à très haute température (1050°C, 1150°C et 1250°C), ce qui nous permet de varier le taux de ferrite et la taille des grains, de les maintenir à cette température au four pendant une heure. Ensuite, ils sont refroidis rapidement à l'eau (hypertrempe). Consécutif au

traitement d'hypertrempe, le revenu consiste à chauffer les échantillons jusqu'à des températures données (750°C et 800°C respectivement) et de les maintenir à ces températures pendant un temps donné (15min, 25min, 30min, 45min, 1h, 1h 30min, 2h, 3 h, 7h, 30h et 72 h). Ces temps de maintien, ajoutés au taux de ferrite et à la taille des grains conditionnent la précipitation de la phase sigma.

### IV.3. Caractérisation microstructurale

Les échantillons destinés à la caractérisation microstructurale ont été découpés à l'aide d'une micro-tronçonneuse à partir des barreaux traités. Cette caractérisation met en évidence les différentes phases qui apparaissent, ainsi que leurs taux dans la structure. C'est donc une approche qualitative et quantitative des phases existantes

### IV.4. Attaque

Après préparation, enrobage et polissage des échantillons, ces derniers ont subi deux types d'attaque. La première est chimique (le réactif d'attaque est le Glycérégia) où l'on met en évidence les joints de grains ferritiques et austénitiques, les interfaces, les joints de macles, la précipitation des phases intermétalliques et la morphologie de la structure[26]. La seconde est électrolytique (à l'aide d'une solution de KOH et d'un dispositif électrique) où l'on met en évidence les différentes phases existantes dans la structure (la ferrite en jaune, la phase sigma en noir et l'austénite en blanche).

**Tableau IV.2: Description des solutions d'attaques utilisée.**

Type de solution		Composition et paramètres
Chimique	Glyceregia	10 ml HNO3 20-50 ml HCl 30 ml Glycerol
Electrolytique	KOH	Concentration : 10 N  Tension : 3 V  Temps : quelques secondes

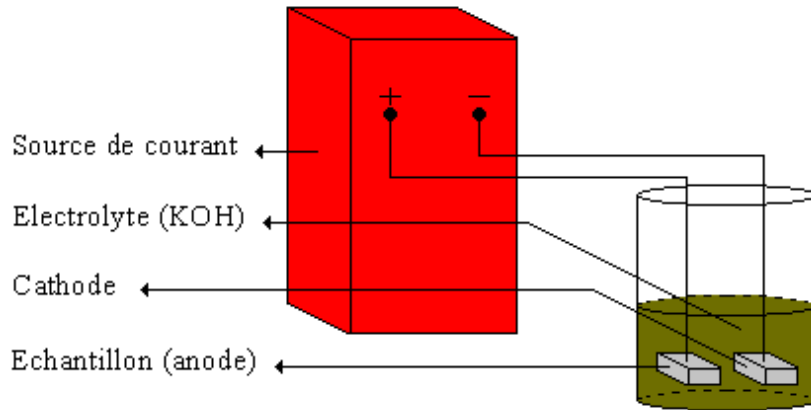


Figure IV.2: Schéma illustratif du dispositif d'attaque électrolytique.

## IV.5. Microscopie optique et traitement d'images

L'observation des microstructures a été réalisée au CREDEG à l'aide d'un microscope optique type ZEISS Axio Plan muni d'une caméra numérique avec logiciel (AXIO Cam MRc), ce qui facilite la sauvegarde et le traitement des micrographies obtenues. La technique de traitement d'image a pour but de quantifier la phase sigma qui précipite. Pour cela nous avons prélevé aléatoirement dix micrographies. Nous avons utilisé pour quantifier la phase sigma qui précipite, les micrographies obtenues à partir de l'attaque électrolytique car cette attaque permet de colorer différemment les phases existantes. Ainsi, dans l'image initiale les trois phases ( $\delta$ ,  $\gamma$  et  $\sigma$ ) apparaissent en couleurs différentes, ensuite, après transformations, elles apparaissent en nuances de gris, enfin et en ajustant la luminosité et le contraste de l'image transformée, on obtient une image finale binaire où apparaît la phase sigma en une couleur qu'on choisit et le reste en blanc. Nous avons calculé le taux de la phase sigma qui précipite en fonction du temps de maintien, de la température d'hypertrempe et donc en fonction du taux de ferrite et de la surface spécifique des joints de grains.

## IV.6. Traitement et analyse d'images :

Pour le traitement et l'analyse des micrographies obtenues par microscope optique, nous avons utilisé le logiciel ImageJ. Ce dernier est un logiciel écrit en Java par le National Institute of Health qui permet d'effectuer plusieurs tâches.

Les étapes suivies pour l'analyse des images sont :

1. La lecture des images qui représentent les micrographies d'un même échantillon pour cela on clique sur la commande **Import** puis **Image Sequence**.

2. Sélectionner toutes les micrographies choisies
3. Binariser les micrographies en utilisant la commande *Process* puis choisir la commande *Binary* ensuite *MakeBinary*
4. Sélectionner les mesures voulues en allant vers la commande *Analyze* puis *Set Measurements* ensuite choisir les mesures, pour notre cas on choisit *Area Fraction*.
5. Mesurer le taux de ferrite delta en cliquant sur la commande *Analyze* puis *Mesure*.

Après avoir les mesures de chaque micrographie, on calcule la moyenne des résultats obtenus.

# **Chapitre V**

## **Résultats et interprétations**



# Chapitre V

## Résultats et interprétations

---

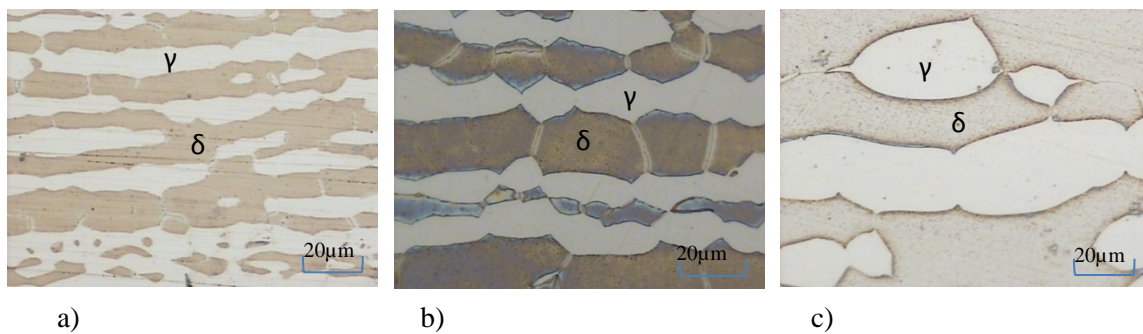
1. Effet du traitement d'hypertrempe sur la microstructure de l'acier duplex 2205
  2. Effet du traitement de revenu sur la précipitation de la phase sigma
  3. Caractérisation par rayons X et microanalyse
  4. Etude de la cinétique de précipitation
-

**Introduction**

Les échantillons étudiés présentent communément une structure en bande constituée de grains d'austénite et de ferrite. Les grains semblent allongés dans la direction du laminage. La ferrite (phase alpha) apparaît en couleur foncée, tandis que l'austénite (phase sigma) apparaît en clair.

**1. Effet du traitement d'hypertrempe sur la microstructure de l'acier duplex 2205**

L'évolution de la microstructure en fonction de la température d'hypertrempe est illustrée dans les Figures V.1.a, b et c. Les micrographies représente la microstructure de trois échantillons ayant subi respectivement des hypertrempes de 1050°C, 1150°C et 1250°C. L'effet de l'hypertrempe paraît évident sur l'aspect morphologique et structurale des trois structures. En effet, nous constatons ce qui suit :



**Figure V.1: Effet du traitement d'hypertrempe sur la microstructure (même température de revenu 750°C) : a)1050 °C, b) 1150 °C, c) 1250 °C (×500)**

- En premier lieu, une homogénéisation de la structure
- Un grossissement des grains qui est d'autant plus important avec l'augmentation de la température. En effet, la fig.V.1.(a) présente des grains fins, dans la fig.V.1.(b) la taille des grains commence à prendre de l'ampleur et à la fig.V.1.(c) la taille des grains devient beaucoup plus importante. En fait, si on appelle  $d$  la taille de grain et  $d_0$  la taille initiale, alors la croissance du grain en fonction du temps et de la température s'écrit :

$$(d - d_0) = [B.t.exp(-Q/RT)]^m \dots\dots\dots(V.1)$$

avec :

$R$  : 8.314 JK-1mol-1

$Q$  : l'énergie d'activation de grossissement de grain

$B$  : une constante tenant compte de la mobilité atomique et de l'énergie d'interface.

$m$  : un paramètre qui évolue avec la température en fonction du type de l'acier

- Le grossissement des grains est moins significatif à 1150 °C mais devient plus important à 1250 °C (Figure V.1.c), et il concerne plutôt la phase ferritique, le grossissement des grains austénitiques étant d'un degré moindre. On remarque aussi la diminution de la densité des grains, ainsi qu'une coalescence des grains austénitiques.
- L'évolution de la structure en bande. En effet, avec l'augmentation de la température d'hypertrempe, la structure laminée tend à disparaître, les grains retrouvent quasiment la forme équiaxe et on arrive, par exemple, à distinguer aisément les joints de grains.

Ainsi, l'hypertrempe permet de dissoudre tous les précipités. Elle engendre, toutefois, une augmentation du taux de ferrite et un grossissement des grains (donc une diminution de la surface spécifique des joints de grains). On observe aussi que plus la température d'hypertrempe est élevée, plus les grains ferritiques et austénitiques préalablement laminés tendent à retrouver la forme équiaxe.

- L'effet du laminage est de moins en moins apparent avec l'augmentation de la température d'hypertrempe ; il paraît clair que les grains des échantillons traités à 1050°C sont de forme allongée dans le sens du laminage (fig.V.1.(a)), tandis que dans les échantillons traités à 1150°C on observe une forme qui tend à l'équiaxe (fig.V.1.(b)) et enfin les échantillons traités à 1250°C présentent une forme pratiquement équiaxe (fig.V.1.(C));

## 2. Effet du traitement de revenu sur la précipitation de la phase sigma

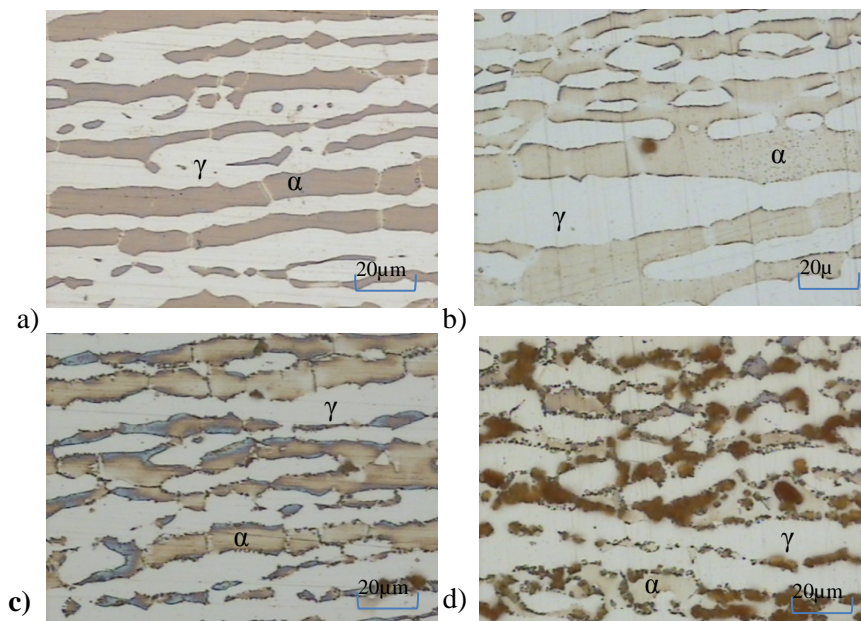
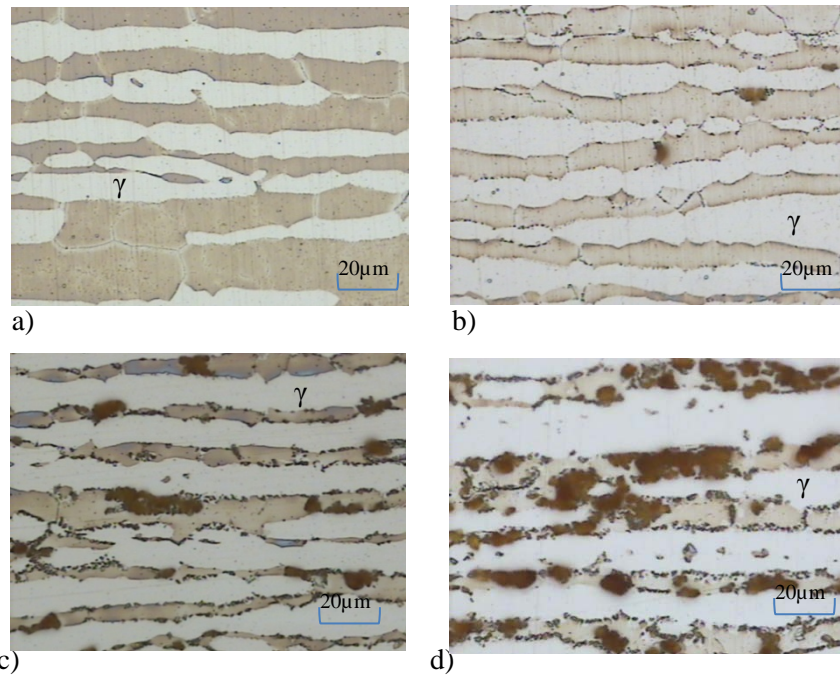


Figure V.2: effet du revenu à 750 °C sur la précipitation de la phase sigma (même température d'hypertrempe : 1050°C) : a)t=15 min ; b)t=01 h ; c)t=03 h ; d) t=07 h



**Figure V.3: effet du revenu à 800 °C sur la précipitation de la phase sigma (à T=1050°C) : a) t=15 min ; b) t=01 h ; c) t=03 h ; d) t=07 h**

- Dans les Figures V.2 et V.3 sont exposés les micrographies obtenues après le traitement de revenu à 750°C et 800°C respectivement pour les échantillons hypereutectiques à partir de 1050 °C. On remarque en premier lieu l'apparition d'une nouvelle phase (sigma) qui sera identifiée par la suite (résultats de la diffraction X et de l'EDX).
- Dans les Figures présentées, la ferrite apparaît en jaune foncée, l'austénite en gris clair et la phase sigma en marron foncé. Cette phase précipite au niveau des interfaces  $\gamma/\delta$  et  $\delta/\delta$ . Ces interfaces sont en grande partie à grand angle de désorientation, et sont donc considérées comme étant des sites préférentiels de précipitation [32]. La formation de la phase sigma a lieu par germination hétérogène selon un processus de germination et croissance par diffusion.
- En suivant l'évolution de la microstructure avec le temps de vieillissement, on remarque qu'après sa germination, la phase sigma croît à l'intérieur de la ferrite.
- Plus le temps de maintien est important, plus le taux et la taille de la phase sigma qui précipite sont élevés, et au bout de 7 h de maintien on constate que la ferrite est presque entièrement concernée par la précipitation.
- Les transformations ont lieu exclusivement dans la ferrite ; l'austénite ne subit aucun changement durant le traitement de revenu.

- La structure en bande évolue avec les temps de maintien ; au fur et à mesure que le temps de maintien augmente, la structure en bande tend à disparaître en particulier dans la phase austénitique.
- Durant sa croissance, la teneur de la phase sigma augmente au détriment de celle de la ferrite, les petits grains de ferrite seront alors éliminés cédant la place aux précipités de la phase sigma.
- On observe aussi la précipitation de fines particules dispersées le long des joints de grains. Ces particules seront identifiées par la suite pour être des carbures de Chrome type  $Cr_{23}C_6$ .
- L'alignement des particules de carbures de Chrome le long du joint est interrompu au niveau de quelques précipités de la phase sigma (Figures V.2.d et V.3.d), on peut alors supposer que les particules de carbures de Chrome servent de sites favorables pour la formation de la phase sigma puisque selon le diagramme TTT, les carbures de Chrome apparaissent bien avant la phase sigma.
- Conformément au diagramme TTT de l'acier inoxydable duplex 2205, une précipitation discontinue des carbures de chrome se produit au niveau des joint de grains  $\delta/\gamma$  (fig.V.2.b et fig.V.3.b). Cette précipitation précède celle de la phase sigma. on constate également qu'à ce temps de maintien le taux de sigma qui précipite à 800°C est visiblement supérieur qu'à 750°C ;
- A t=03 h, la précipitation de sigma est plus importante à 800°C qu'à 750°C (fig.V.3.c et fig.V.2.c respectivement) ;
- Le taux de la phase sigma formé est d'autant plus important avec l'augmentation de la température de revenu ( $d > c > b > a$ ).
- A t=07 h, le taux de la phase sigma précipité à 800°C (fig.V.3.d) est beaucoup plus important que celui de 750°C (fig.V.2.d) ;
- La décomposition de la phase  $\alpha$  a lieu comme suit :  $\delta \rightarrow Cr_{23}C_6 + \sigma + \gamma_2$

Les micrographies issues de la Microscopie Electronique à Balayage et présentées dans les figures V.4, V.5 et V.6 confirment bien les résultats de la Microscopie Optique, à savoir la précipitation de la phase sigma et des carbures de Chromes au niveau des interfaces  $\gamma/\delta$  et  $\delta/\delta$ .

Le relief de ces figures donne l'impression que la phase sigma apparaît au-dessus de la ferrite qui elle-même est au-dessus de l'austénite. On peut attribuer cela à l'attaque chimique puisque la phase sigma qui est la plus riche parmi ces trois phases en Chrome et

en Molybdène serait la moins attaquée alors que l'austénite qui en est la moins riche sera la plus attaquée.

On observe aussi le déplacement des joints de grains au niveau des interfaces  $\gamma/\delta$  conformément à la relation de Thomson [22] (Equation V.2) qui stipule que la tension de vapeur est fonction du rayon de courbure du joint tel que la tension de vapeur au joint du grain de forme convexe est supérieure à celle du joint de forme concave de manière à ce que les atomes se déplacent du joint convexe vers le joint concave et le joint de grain dans le sens inverse. Ainsi, les grains dont les joints sont concaves (qui dans notre cas sont les grains ferritiques) ont tendance à s'éliminer, tandis que les grains dont les joints sont convexes (qui dans notre cas sont les grains austénitiques) tendent à grossir.

$$\log \frac{p}{p_0} = \frac{\tau V}{RT} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \dots \dots \dots (V.2)$$

$P, P_0$  : pressions aux extrémités du joint de grain.

$\tau$  : tension superficielle.

$V$  : volume d'un atome.

$R$  : constante des gaz parfaits.

$T$  : température.

$r_1, r_2$  : rayons de courbure des deux grains adjacents.

En observant de plus près les carbures de Chrome qui précipitent (Figure V.4) on constate que leur forme n'est pas sphérique mais sont plutôt sous forme de bâtonnets minces orientés dans une direction privilégiée perpendiculaire au joint de grain  $\gamma/\delta$ .

Suite au déplacement des joints de grains, les carbures de Chrome se retrouvent enveloppés à l'intérieur de l'austénite (Figure V.5).

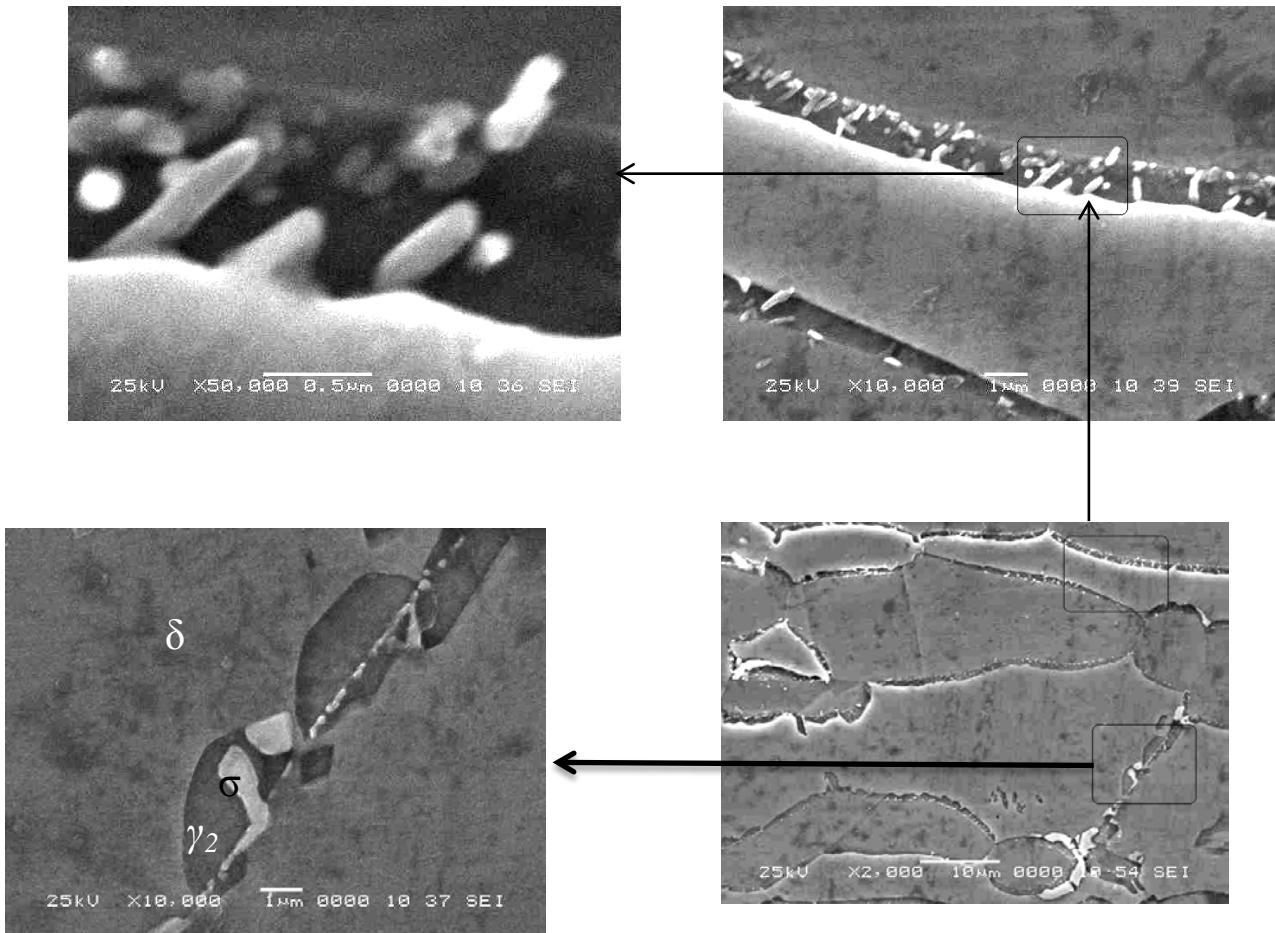


Figure V.4 : Résultats de la Microscopie Electronique à Balayage illustrant la précipitation de la phase sigma et l'orientation privilégiée des carbures de Chrome au niveau des joint de grains

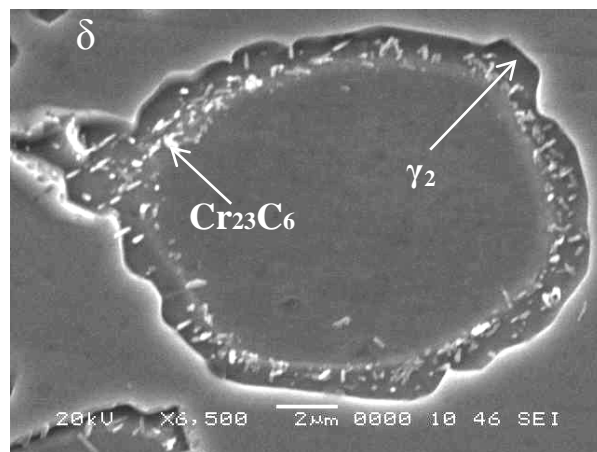
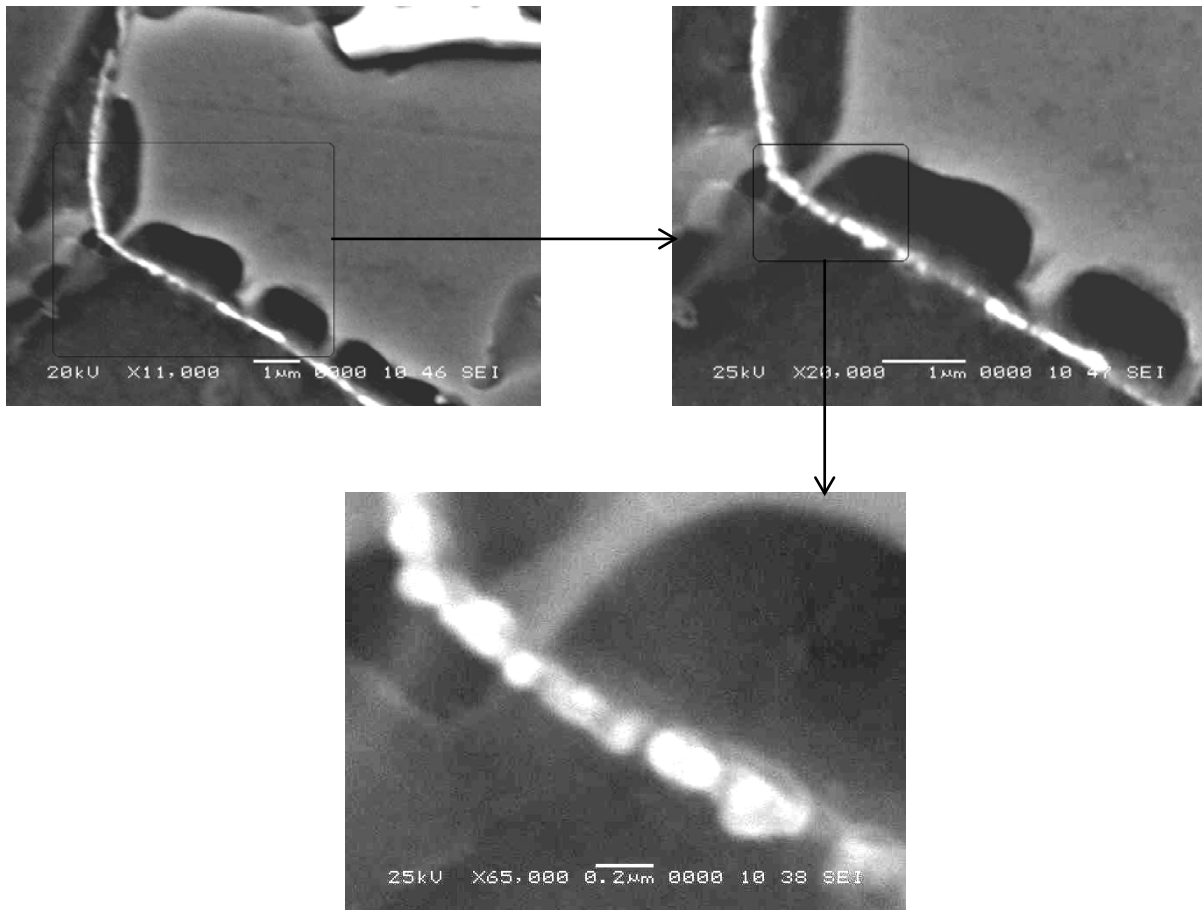


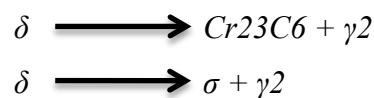
Figure V.5 : Enveloppement des carbures de Chrome à l'intérieur de l'austénite





**Figure V.6 : Résultats de la Microscopie Electronique à Balayage indiquant le déplacement des joints de grains et la discontinuité de la précipitation des carbures de Chrome**

Ceci dit, après l’hypertrempe, la ferrite qui en résulte est métastable, au cours du chauffage elle se décompose suivant une transformation discontinue en austénite secondaire, en carbures de Chrome type  $Cr_{23}C_6$  et en phase sigma selon les réactions suivantes :



En fait, lors du chauffage, l’austénite secondaire en se formant absorbe le Nickel qu’elle puise dans la ferrite et rejette le Chrome et le Molybdène. Ainsi, les régions ferritiques avoisinantes s’enrichissent en Molybdène et en Chrome et s’appauvrissent en Nickel ce qui engendre, en premier lieu, l’apparition des carbures de Chrome qui peuvent servir comme sites favorables pour la précipitation de la phase sigma qui apparaît en seconde position.



### 3. Caractérisation par rayons X et microanalyse

Un exemple des résultats de la diffraction des rayons X est donné dans la Figure V.7. Dans l'échantillon ayant subi le revenu pendant 15 min, on remarque principalement la présence des pics relatifs aux deux phases ferritique et austénitique. L'évolution des intensités des pics est telle que les intensités des pics de ferrite diminuent lorsque le temps de maintiens augmente, alors que les intensités des pics d'austénite augmentent légèrement. On remarque aussi l'apparition de nouveaux pics représentant de nouvelles phases et dont l'intensité augmente au fur et à mesure que le temps de maintien augmente. Ces observations révèlent qu'au cours des traitements thermiques qu'ont subi les échantillons, la ferrite se décompose en austénite secondaire ( $\gamma_2$ ) et en phases secondaires ( $Cr_{23}C_6$  et phase sigma).

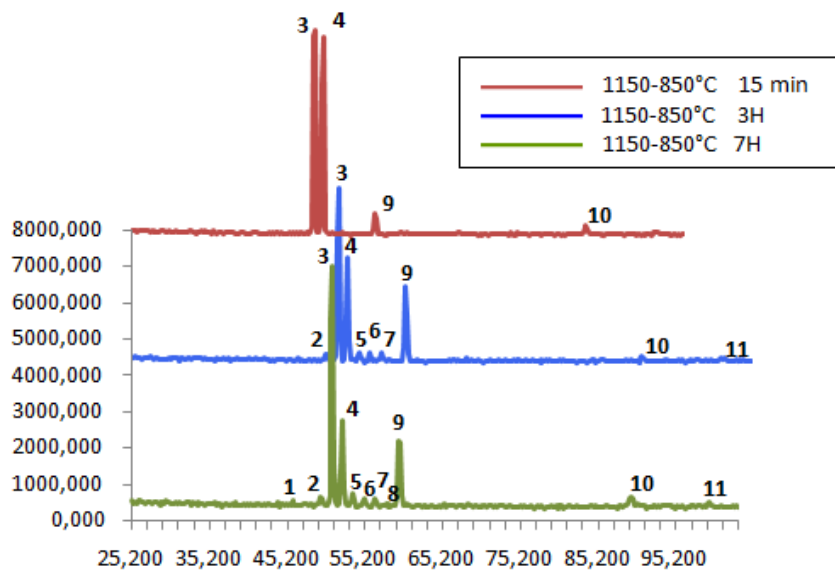


Figure V. 7 : Résultats de la diffraction des rayons X pour l'échantillon hypertrempe à partir de 1150 °C et revenu à 800°C

Dans la Figure V.7 nous avons :

pic	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Indice (hkl)	(420)	(410)	(111)	(100)	(202)	(411)	(440)	(331)	(200)	(220)	(211)
Phase	$Cr_{23}C_6$	$\sigma$	$\gamma$	$\alpha$	$\sigma$	$\sigma$	$Cr_{23}C_6$	$\sigma$	$\gamma$	$\gamma$	$\alpha$

Les résultats de la microanalyse EDX sont donnés dans la Figure V.8, le Tableau V.1 regroupe les compositions chimiques de la ferrite, de l'austénite et de la phase sigma.

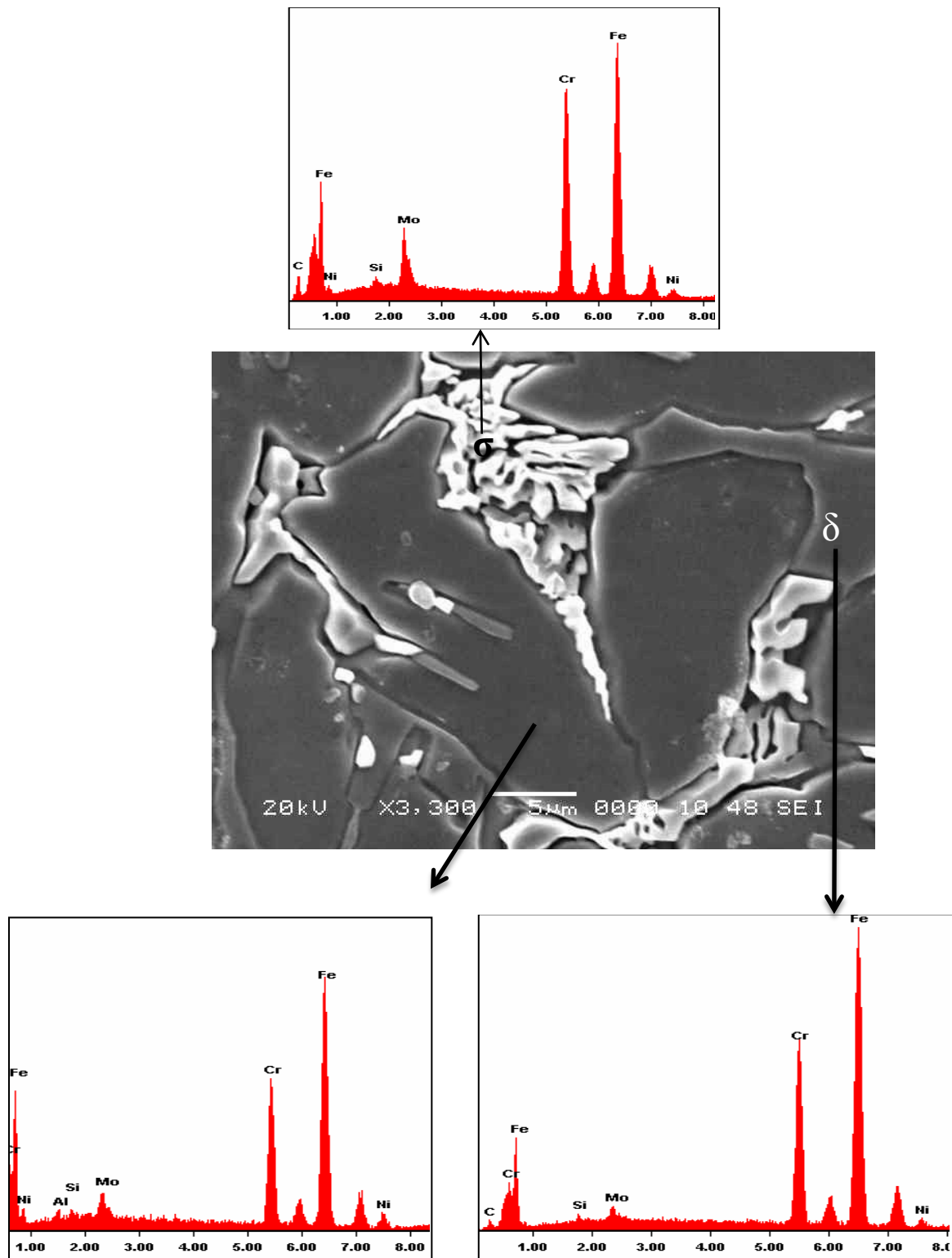


Figure V.8 : Résultats de la microanalyse pour l'échantillon hypotempéré à partir de 1050 °C puis revenu à 800 °C pendant 07h.

**Tableau V.1 : Compositions chimiques des trois phases austénite, ferrite et phase sigma.**

	Si		Mo		Cr		Fe		Ni	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
Austénite	0.47	0.92	2.92	1.69	21.77	23.27	66.53	66.24	8.32	7.88
Ferrite	0.40	0.78	2.09	1.21	25.70	27.26	67.81	66.99	4.00	3.76
Sigma	0.93	1.86	8.94	5.25	29.42	31.87	56.51	56.99	4.21	4.03

#### 4. Etude de la cinétique de précipitation

Pour étudier la cinétique de précipitation de la phase sigma, nous avons utilisé l'équation de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) modifiée qui tient compte du facteur d'empiètement  $c$  ( $c \neq 0$ ) entre différents cristaux à la fin de la transformation.

Pour cela, nous avons tracé la courbe donnant :

$$\ln \left[ \frac{(1-y)^{-c}-1}{c} \right] = n \ln k + n \ln t = f(\ln t) \dots \dots \dots (V.3)$$

qui présente une forme linéaire type  $z = Ax + b$  de pente  $n$ .

avec  $n = A$  et  $k = \exp(b/n)$

$n$  : indice d'Avrami calculé à partir de la pente

le paramètre  $n$  est caractéristique du mécanisme de transformation qui contrôle la précipitation

$k$  : constante de vitesse de la réaction calculé à l'aide du point d'intersection avec l'axe  $\ln(t)$

Dans ce nouveau modèle il est nécessaire d'ajuster en premier lieu le paramètre d'empiètement de sorte que la corrélation avec la droite de régression soit optimale. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure V.9. On constate qu'après modification et prise en compte de l'effet de l'empiètement, on obtient un bon accord entre les résultats expérimentaux et la droite théorique de régression. Dans le cas présent le paramètre  $c$  donnant la meilleure corrélation est de 0,24.

On obtient ainsi la fraction transformée :

$$\rightarrow y = 1 - \left[ \frac{1}{1 + c(kt)^n} \right]^{\frac{1}{c}} \dots \dots \dots (V.4)$$

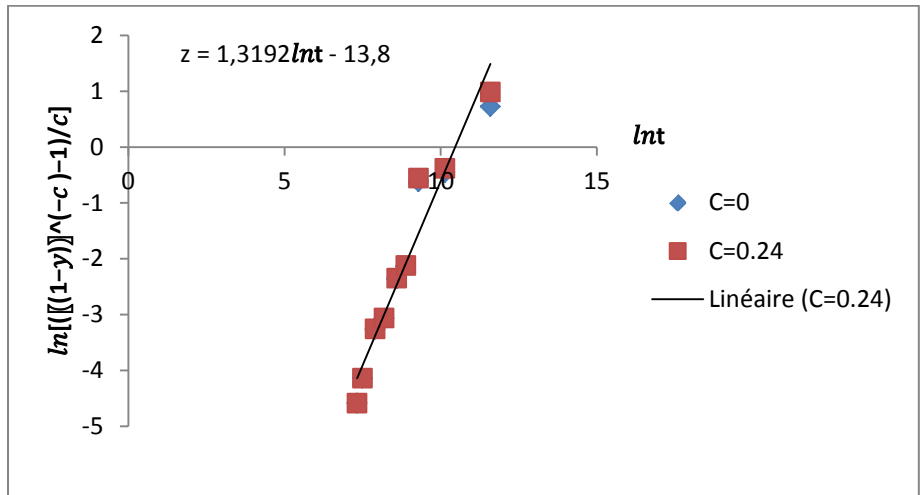


Fig. V.9: Courbe représentant l'évolution de  $\ln\left(\frac{[(1-y)^{-c}-1]}{c}\right)$  en fonction de  $lnt$  pour les échantillons hypertrempe à partir de 1250°C puis revenus à 750°C

On détermine ainsi expérimentalement les paramètres  $k$  et  $n$  de l'équation (V.3) que nous présentons ci-dessous :

Tableau V.2 : illustration des valeurs expérimentales de  $n$  et  $k$  pour différentes températures d'hypertrempe et de revenu

Hypertrempe	1050°C		1150°C		1250°C	
Revenu	750°C	800°C	750°C	800°C	750°C	800°C
$K \times 10^{-5}$	2,63421	2,48969	2,60677	3,32381	2,86349	2,6957
$N$	0,9077	0,8882	0,8839	1,2283	1,3192	1,034

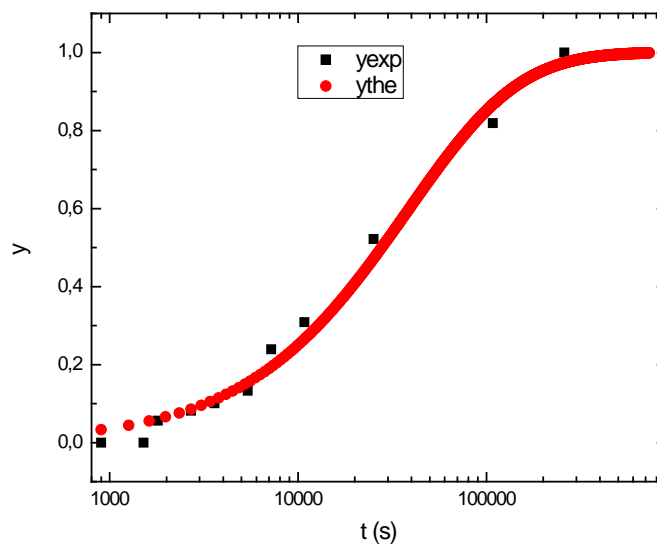
On aura finalement la fraction transformée de l'équation (V.4) qui évolue avec le temps de maintien pour les différents échantillons hypertrempe à partir de 1050°C, 1150°C et 1250°C puis revenus à 750°C et 800°C selon les équations suivantes :

$$y = \begin{cases} 1 - \left[ \frac{1}{1 + 0.24(2,63421E - 5 t)^{0.9077}} \right]^{\frac{1}{0.24}} & (1050^\circ\text{C} - 750^\circ\text{C}) \dots \dots \dots (v.5) \\ 1 - \left[ \frac{1}{1 + 0.24(2,48969E - 5 t)^{0.8882}} \right]^{\frac{1}{0.24}} & (1050^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}) \dots \dots \dots (v.6) \end{cases}$$

$$y = \begin{cases} 1 - \left[ \frac{1}{1 + 0.24(2,60677E - 5 t)^{0.8839}} \right]^{\frac{1}{0.24}} & (1150^{\circ}\text{C} - 750^{\circ}\text{C}) \dots \dots \dots (v. 7) \\ 1 - \left[ \frac{1}{1 + 0.24(3,32381E - 5 t)^{1.2283}} \right]^{\frac{1}{0.24}} & (1150^{\circ}\text{C} - 800^{\circ}\text{C}) \dots \dots \dots (v. 8) \end{cases}$$

$$y = \begin{cases} 1 - \left[ \frac{1}{1 + 0.24(2,86349E - 5 t)^{1.3192}} \right]^{\frac{1}{0.24}} & (1250^{\circ}\text{C} - 750^{\circ}\text{C}) \dots \dots \dots (v. 9) \\ 1 - \left[ \frac{1}{1 + 0.24(2,6957E - 5 t)^{1.034}} \right]^{\frac{1}{0.24}} & (1250^{\circ}\text{C} - 800^{\circ}\text{C}) \dots \dots \dots (v. 10) \end{cases}$$

Les cinétiques de précipitation de la phase sigma obtenues ainsi sont illustrées dans les six courbes donnant les fractions transformées y de la phase sigma en fonction du temps de maintien pour les différents traitements réalisés.



**Figure V.10 :** Evolution de la fraction transformée de sigma en fonction du temps après un traitement d’hypertrempe à partir de 1050 °C suivi d’un revenu à 750 °C

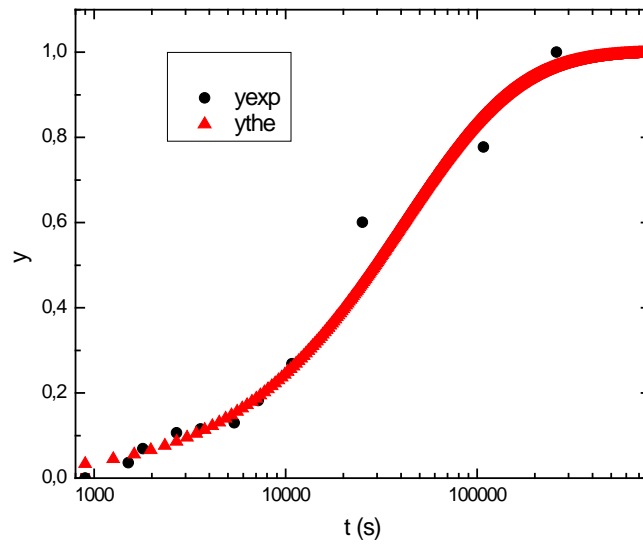


Figure V.11 : Evolution de la fraction transformée de sigma en fonction du temps après un traitement d'hypertrempe à partir de 1050 °C suivi d'un revenu à 800 °C

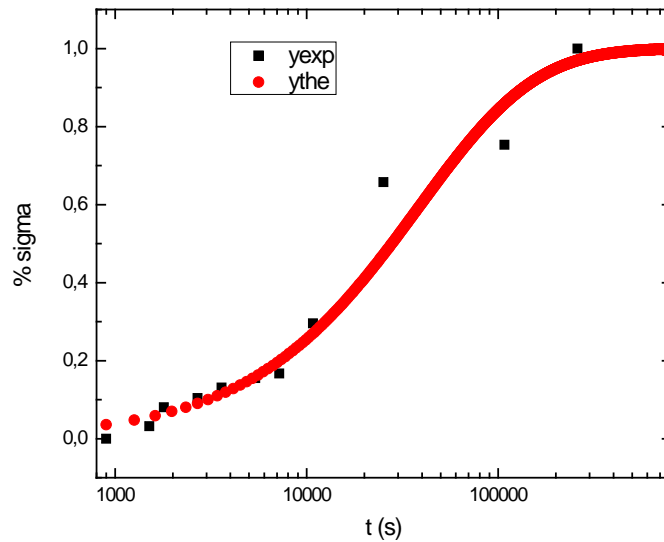


Figure V.12 : Evolution de la fraction transformée de sigma en fonction du temps après un traitement d'hypertrempe à partir de 1150 °C suivi d'un revenu à 750 °C

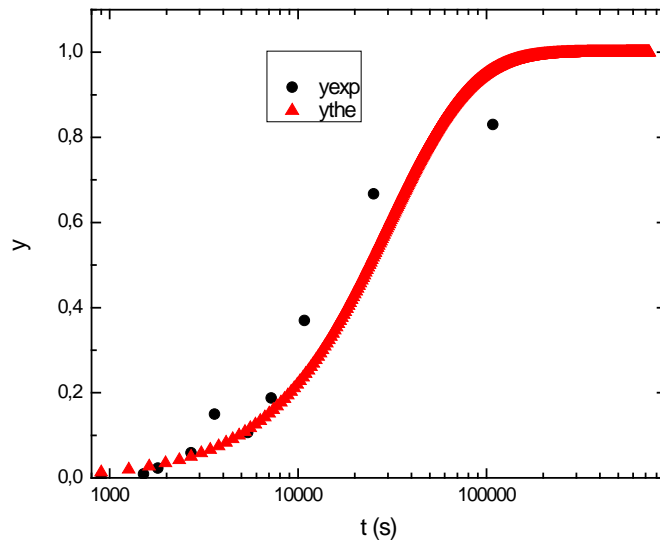


Figure V.13 : Evolution de la fraction transformée de sigma en fonction du temps après un traitement d’hypertrempe à partir de 1150 °C suivi d’un revenu à 800 °C

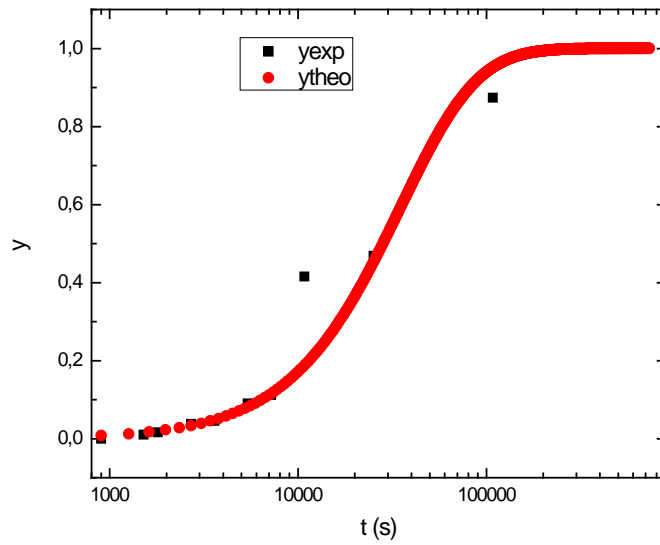


Figure V.14 : Evolution de la fraction transformée de sigma en fonction du temps après un traitement d’hypertrempe à partir de 1250 °C suivi d’un revenu à 750 °C

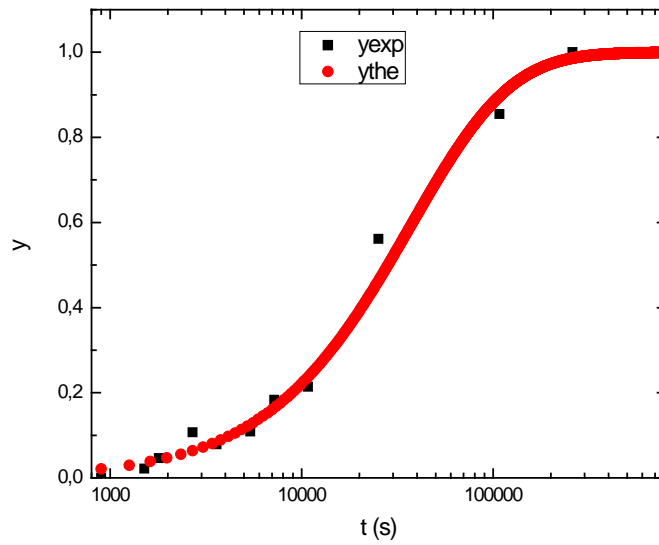


Figure V.15 : Evolution de la fraction transformée de sigma en fonction du temps après un traitement d'hypertrempe à partir de 1250 °C suivi d'un revenu à 800 °C

L'allure de la courbe est sigmoïdale conformément à celle proposée par JMA. Les résultats expérimentaux et théoriques sont concordants.

**Comparaison des cinétiques des 3 hypertrempes :**

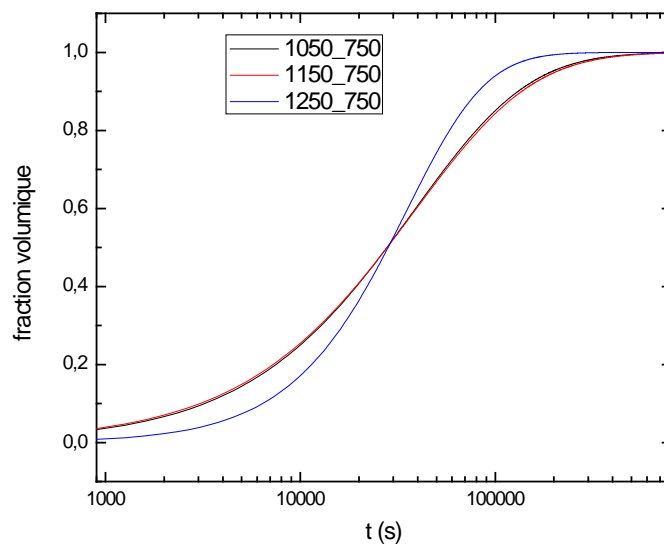


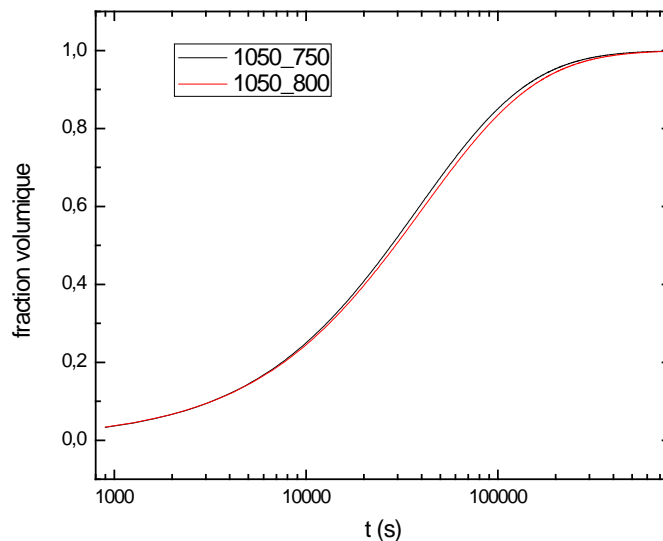
Figure V.16 : Comparaison entre cinétique de la précipitation de la phase sigma pour les 3 hypertrempes 1050°C, 1150°C et 1250°C pour le même revenu 750°C.



Il a été constaté une superposition entre les courbes de cinétique des hypertrempe 1050°C et 1150°C, tandis que celle de 1250°C présente un léger décalage. Cet état de fait est dû :

- Les deux courbes de 1050°C et 1150°C présente pratiquement les mêmes valeurs de l'index d'Avrami  $n$  ( $\approx 0,9$ ) et presque les mêmes valeurs de la constante  $k$  ( $\approx 2,6 \times 10^{-5}$ ) ce qui traduit l'allure et la position identiques des deux courbes.
- La courbe de 1250°C présente des valeurs de  $n$  ( $1,3192 > 0,9$ ) et de  $k$  ( $2,86 > 2,6$ ) différentes de celles de 1150°C et 1050°C, d'où la différence de l'allure et le décalage de la courbe de 1250°C par rapport à celles de 1050°C et 1150°C. donc les échantillons ayant subi un traitement d'hypertrempe de 1250°C à 750°C suivent un mécanisme de transformation différents de ceux de 1050°C et 1150°C.

#### Comparaison des cinétiques des 2 revenus :



**Figure V.17: Comparaison entre cinétique de la précipitation de la phase sigma pour les 2 revenus 750°C et 800°C pour la même hypertrempe 1050°C.**

Il a été constaté une superposition entre les 2 courbes de cinétique particulièrement à la phase de précipitation. Ceci est dû au fait que les valeurs respectives de  $n$  et  $k$  se rapprochent, d'où même mécanisme de transformation et presque même vitesse de transformation.

# Conclusion Générale

## Conclusion Générale

Suite aux résultats obtenus et aux phénomènes constatés, il en ressort ce qui suit :

- Les traitements thermiques d'hypertrempe permettent de dissoudre tous les précipités. Ils provoquent, toutefois, une augmentation du taux de ferrite et un grossissement des grains (donc une diminution de la surface spécifique des joints de grains), alors que le revenu à 750 °C et 800°C conduit à l'apparition de la phase sigma et des carbures de Chrome.
- La microscopie optique et électronique à balayage (MEB) révèlent une décomposition discontinue de la ferrite en phase sigma, en carbures de Chrome type  $Cr_{23}C_6$  et en austénite secondaire ( $\gamma_2$ ) après maintien à 750°C et 800 °C, résultat que confirme la diffraction des rayons X. La microanalyse montre que la phase sigma, comme la ferrite, est riche en Molybdène et en Chrome tandis que l'austénite est riche en Nickel. La précipitation de la phase sigma a eu lieu sur des sites préférentiels tels que les interfaces  $\gamma/\delta$ ,  $\gamma/\gamma$  et les carbures de Chrome qui apparaissent avant. Les précipités de phase sigma qui germent initialement au niveau des interfaces croient par la suite à l'intérieur de la ferrite.
- Le grossissement des grains implique la diminution des sites préférentiels de la précipitation et donc une diminution du taux de la phase sigma et de carbures de Chrome qui précipitent, c'est donc un facteur défavorable pour la précipitation.
- Bien que le taux de ferrite soit à priori favorable à la précipitation, son effet reste conditionné par la répartition des éléments, en particulier le Chrome et le Molybdène, entre l'austénite et la ferrite. Ainsi, même si le taux de ferrite est important lorsque la température d'hypertrempe est élevée, le fait que les coefficients de partage des éléments convergent vers l'unité au fur et à mesure que la température augmente et en tenant compte du grossissement des grains (et donc de la diminution de la densité des joints de grains), la teneur de la phase sigma et des carbures de Chromes type  $Cr_{23}C_6$  qui précipitent diminue.
- Nous assistons aussi durant les traitements thermiques qu'ont subi les échantillons à une évolution de la structure en bande typique des aciers inoxydables duplex laminés

qui tend à disparaître lorsque la température d'hypertrempe augmente et quand le temps de maintien à 750 °C et 800°C augmentent.

- La précipitation de la phase sigma et des carbures de Chrome conduit à la fragilisation de l'acier inoxydable duplex 2205 qui perd sa ductilité dès les premiers instants de maintien à 750 °C et 800°C, la phase sigma est donc une phase fragile.

Toutefois, il nous paraît utile de proposer quelques recommandations, à savoir :

- Réduire le grossissement du microscope optique à X200, pour une meilleure représentativité de chaque échantillon étudié et par conséquent minimiser les erreurs lors du calcul des taux des phases.
- Augmenter le nombre de maintien lors des traitements de revenu, particulièrement entre  $t=03h$  et  $t=30h$  pour mieux suivre l'évolution de la transformation de la phase sigma, ce qui permettra de faire une comparaison fidèle par rapport aux courbes théoriques de JMA.

**Perspectives :**

- Réaliser plusieurs maintiens pour pouvoir estimer l'énergie d'activation de la précipitation de la phase sigma.

# Références bibliographiques

# Bibliographie

- [1] R. N. GUNN. Duplex Stainless Steels. 2000.
- [2] Stainless Steel – Introduction. Aalco. The Hershman Centre. Amari Metals Ltd.
- [3] P. LACOMBE, B. BAROUX, G. BERANGER. Les aciers inoxydables. Les éditions de physique.1990.
- [4] P. J. CUNAT. Aciers Inoxydables. Fabrication. Traités Des Matériaux. Techniques de l'Ingénieur. M4543. 2002.
- [5] S. L. F. GARFIAS-MESIAS, J. M. SYKES, C. D. S. TUCK. The Effect of Phase Compositions on the Pitting Corrosion of 25Cr Duplex Stainless Steel in Chloride Solution. Corrosion Science, Vol.38, No.8, 1996. pp. 1319-1330.
- [6] Consommables pour le Soudage des Aciers Duplex. LEXAL. SAF
- [7] G. MURRY. Aciers, Généralités. Traités Des Matériaux. Techniques de l'Ingénieur. M300. 2002.
- [8] P. J. CUNAT. Aciers inoxydables : Critères de choix et structure. Techniques de l'Ingénieur. M4540. Traité Des Matériaux. 2002.
- [9] J. M. VITEK, S A. DAVID, C. R HINMAN. Improved Ferrite Number Prediction Model that accounts for cooling Rate Effects–Part 1: Model Development. Welding Journal. January 2003.
- [10] J. SEDRIKS. Corrosion of Stainless Steels. John Wiley & sons, Inc. 1979.
- [11] A. ROOS, B. MILLET. Précis de métallurgie appliquée. Technique et documentation-Lavoisier. 1982.
- [12] R. G. NOUNING, Jr. Effect of Stabilizing Elements on The Precipitation Behaviour and Phase Stability of Type 409 Ferritic Stainless Steels. Master of Science. University of Pittsburgh. 1999.
- [13] K. L. WENG, T. H. CHEN, J. R. YANG. The High-Temperature and Low-Temperature Aging Embrittlement in a 2205 Duplex Stainless Steel. Bulletin of The College of Engineering. NTU, No.89, October 2003. pp. 45-61.
- [14] W. Curtis. Kovach. High Performance Stainless Steels. Technical marketing Ressources, Inc. Pittsburg. PA. USA.
- [15] R. A. RERRENT, T. SUTER, C. SOLENTHALER, G. GULLO, P. J. UGGOWITZER, H. BOHNI, M. O. SPEIDEL. Corrosion Resistance of Super Duplex Stainless Steels in Chloride Ion Containing Environments: Investigations by Means of a New Microelectrochemical Method II. Influence of Precipitates. Corrosion Science 43. 2001. pp. 727-745.
- [16] D. Y. KUBAYASHI, S. WOLYNEC. Evaluation of The Low Corrosion Resistant Phase Founed During The Sigma Phase Precipitation in Duplex Stainless Steel. Materials Research, Vol.2, No.4. 1999. pp. 239-247.

- [17] I. ZUCATO, M. C. MOREIRA, I. F. MACHADO, S. M. GIAMPIETRI LEBAO. Microstructural Characterization and The Effect of Phase Transformations on Toughness of The UNS S31803 Duplex Stainless steel Aged treated at 850 °C. *Materials Research*, Vol.5, No3. 2002. pp. 385-389.
- [18] S. S. M. TAVARES, M. R. da Silva, J. M. NETO Magnetic Property Changes During Embrittlement of a Duplex Stainless Steel.. *Journal of Alloys and Compounds* 313. 2000. pp. 168-173.
- [19] I. F. MACHADO, A. F. PADILHA. Aging Behaviour of 25Cr-17Mn High Nitrogen Duplex Stainless Steel. *ISIJ International*, Vol.40, No.7. 2000. pp. 719-724.
- [20] H. GRANJON. Bases Métallurgiques du soudage. Publications de la Soudure Autogène.
- [21] L. DEPRADEUX. Simulation numérique du Soudage. Thèse de Doctorat. INSA LYON. Mars 2004.
- [22] M. BOUABDALLAH. Microstructure et Propriétés aux Interfaces Métalliques. 2004.
- [23] J. Burke. La cinétique des changements de phases dans les métaux. Masson et Cie éditeurs. 1968.
- [24] M. L. SUMPTER. Johnson-Mehl-Avrami Kinetics of Intracellular Ice Formation in Confluent Tissue Constructs. Master of Science. Georgia Institute of Technology. 2004.
- [25] Welding of Stainless Steels. Euroinox.
- [26] K. BETTAHAR. Etude de la Précipitation de la Phase Sigma et des Carbures de Chrome dans l'Acier Inoxydable Duplex 2205. Mémoire de Magister. Université de BLIDA. 2005.
- [27] J. P. EBERHART. Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides. Doin éditeurs. 1976.
- [28] <http://www.materiaux.ecam.fr/savoirplus/mebanglais/indeex.html>.
- [29] [http : //w.w.w.loic.portelette.free.fr/CV/GraziellaMarc.htm](http://w.w.w.loic.portelette.free.fr/CV/GraziellaMarc.htm).
- [30] J. Barralis. G. MAEDER. Précis de Métallurgie : Elaboration, structure – propriétés et normalisation. Editions F. Nathan. 1990.
- [31] C. DEMULE THENON, J. DEVALLOIR. Instrumentation d'un Choc Charpy. Ecole des Mines de Donai. 2002.
- [32] K. BETTAHAR, R. BADJI, B. BELKESSA, H. MAZZA, M. HADJI, M. BOUABDALLAH, Y. BELLAROUSI. Effet de la Précipitation des Carbures de Chrome et de la Phase Sigma sur le Comportement Mécanique de l'Acier Inoxydable Duplex 2205. *AJOT* 2005. pp. 149-155.
- [33] N. KHERROUBA. précipitation de la phase sigma et des carbures de Chrome dans les soudures d'acier inoxydables duplex 2205. 2006

- [34] A. M Johnson, R. F. Mehl, Reaction kinetics in processes of nucleation and growth, Trans. Am. Inst. Min. Engrs. 135 (1939) 416
- [35] M. Avrami, Kinetics of phase change I, J. Chem. Phys. 7 (1939) 1103
- [36] M. Avrami. Kinetics of phase change. II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei. J. Chem. Phys. 8, (1940) 212-224.
- [37] M. Avrami. Kinetics of phase change III. Granulation, phase change and microstructure. J. Chem. Phys. 9, (1941) 177-184.
- [38] M. Bouabdallah. Microstructure et propriétés aux interfaces métalliques. E.N.P.Alger
- [39] F. Prima. Etude métallurgique d'un nouvel alliage de titane  $\beta$ -métastable. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Rennes, 2000.
- [40] J. Farjas, P. Roura. Modification of the Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami rate equation for non-isothermal experiments and its analytical solution. Acta Materialia 54 (2006) 5573–5579.
- [41] F. Liu, G. Yang, effect of anisotropic growth on the deviations from Johnson-Mehl-Avrami kinetics. Acta Materialia 55 (2007) 1629–1639.
- [42] J. Vazquez, R. G. Palma, P. L. Alemany, P. Villares, R. J. Garay. Impingement effect on the glass–crystal transformation kinetics by using DSC under non-isothermal regime. Application to the crystallization of the several semiconducting alloys of the Sb-As-Se and Ge–Sb–Se glassy systems. Journal of Physics and Chemistry of Solids 66 (2005) 1264-1273
- [43] G. Ghosh, M. Chandrasekaran, L. Delaey, Isothermal crystallisation kinetics of Ni<sub>24</sub>Zr<sub>76</sub> and Ni<sub>24</sub>(Zr-X)<sub>76</sub> amorphous alloys, Acta Metall. 39 (1991) 925.
- [44] M. P. Shepilov and D. S. Baik Computer simulation of crystallization kinetics for the model with simultaneous nucleation of randomly oriented ellipsoidal crystals. J. Non-Cryst. Solids 171 (1994) 141-156.
- [45] J. C. Holzer, K. F. Kelton, Kinetics of the amorphous to icosahedral phase transformation in Al-Cu-V alloys, Acta Metall. 39 (1991) 1833.
- [46] K. F. Kelton, F. Speapen. A study of the devitrification of Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> over a wide temperature range. Acta Metall. 33 (1985) 455.
- [47] M. C. Weinberg, D. P. Birniell, and V. A. Shneidman. Crystallization kinetics and the JMAK equation. J. Non-Cryst. Solids, 219 (1997) 89-99.
- [48] M. C. Weinberg. Avrami exponents for transformations and producing anisotropic particles, J. Non-Cryst. Solids 202 (1996) 290.



- [49] E. S. Lee, Y. G. Kim. A transformation kinetic model and its application to Cu-Zn-Al shape memory alloys. I- Isothermal conditions. *Acta metall mater.* 38 (9) (1990) 1669- 1676.
- [50] J. B. Austin, R. L. Ricket. Kinetics of the decomposition of austenite at elevated temperatures. *Trans. Am. Inst. Min. Engrs.* 135 (1939) 396.
- [51] B. S. Lement and Morris Cohen. A dislocation-attraction model for the first stage of tempering. *Acta metallurgica*, volume 4, issue5, 1956, 469-476.

# Annexes

## I Les phases secondaires

Phase	Symbole	Type	Formule	Intervalle de température (°C)	Réseau cristallin	Paramètres cristallins
Carbure de Chrome	—	$M_7C_3$	$(Cr,Fe,Mo)_7C_3$	950 – 1050	Orthorhombique	a=4.52, b=6.69, c=12.11
Carbure de Chrome	—	$M_{23}C_6$	$(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$	600 – 950	Cubique	a=10.59 – 10.68
Carbure de Chrome	—	$M_6C$	$(Cr,Fe,Mo)_6C$	700 – 950	Cubique	a=10.93 – 11.28
Nitride de Chrome	—	$M_2N$	$(Cr,Fe)_2N$	650 – 950	Hexagonal	a=2.77, c=4.46
Nitride de Chrome	—	MN	CrN	—	Cubique	—
Nitride de Chrome	—	$M_2N$	$Fe_7Mo_{13}N_4$	550 – 600	—	a=6.47
Sigma	$\sigma$	AB	$(Fe,Cr,Mo,Ni)$	550 – 1050	Tétragonal	a=8.79, c=4.54
Chi	$\chi$	$A_{48}B_{10}$	$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ $(FeNi)_{36}Cr_{18}(TiMo)_4$	600 – 900	Cubique	a=8.86 – 8.92
Alpha prime	$\alpha'$	—	CrFe	350 – 550	Cubique	a=2.877
Laves	$\eta$	$A_2B$	$(FeCr)_2(Mo,Nb,Ti,Si)$	550 – 900	Hexagonal	a=4.73 – 4.82, c=7.26 – 7.85
R	R	—	$(Fe,Mo,Cr,Ni)$	550 – 650	Rhombohedral	a=10.903, c=19.347
Tau	$\tau$	—	—	550 – 650	Orthorhombique	a=4.05, b=4.84, c=2.86
G	G	—	$\geq 14\% Si$	300 – 400	—	—
Austénite secondaire	$\gamma_2$	—	Type1 Type2 Type3	< 650 650 – 850 700 – 900	CFC — —	— — —
Pi	$\pi$	—	$Fe_7Mo_{13}N_4$	550 – 600	Cubique	a=6.47
Epsilon	$\epsilon$	—	—	—	—	—

31-619 AUSTENITE  
 JCPDS-ICDD Copyright 1995  
 6 reflections in pattern. Page 1 of 1. Radiation= 1.79020

QM=0

2-theta	Int.	h	k	l	2-theta	Int.	h	k	l
50.978	100	1	1	1					
59.640	80	2	0	0					
89.627	50	2	2	0					
111.482	80	3	1	1					
119.347	50	2	2	2					
168.037	30	4	0	0					

Press: PgUp Home End ESC F2 (print PDF Card) D21SQFV to convert

36-1248  
 41 reflections in pattern. Page 1 of 2. Radiation= 1.79020

CHI

JCPDS-ICDD Copyright 1995

QM=C

2-theta	Int.	h	k	l	2-theta	Int.	h	k	l
31.261	<1	1	1	-1	53.419	13	2	2	-1
35.565	<1	3	1	0	53.699	18	5	1	-1
36.405	2	4	0	0	55.521	25	2	2	1
39.448	10	3	1	-1	55.901	5	6	0	0
41.849	10	0	0	2	58.863	17	5	1	1
43.331	10	3	1	1	59.103	21	3	1	2
43.451	6	2	0	-2	60.104	2	4	2	0
46.093	22	0	2	0	60.665	15	4	0	2
47.854	34	1	1	-2	62.326	12	4	2	-1
48.234	27	2	0	2	63.988	3	0	2	2
50.116	19	1	1	2	64.028	8	5	1	-2
50.977	6	0	2	1	65.189	3	2	2	-2
51.797	100	5	1	0	66.130	1	4	2	1
52.458	26	4	0	-2	66.711	8	6	0	-2
52.898	35	3	1	-2	68.913	21	2	2	2, 1 1 -3

Press: PgDn PgUp Home End ESC F2(print Card) D21SQFV to convert

35-783 CR23C6  
 JCPDS-ICDD Copyright 1995  
 28 reflections in pattern. Page 1 of 1. Radiation= 1.79020

QM=\*

2-theta	Int.	h	k	l	2-theta	Int.	h	k	l
16.743	1	1	1	1	74.501	<1	6	4	0
32.345	1	3	1	1	84.391	2	8	0	0
33.821	1	2	2	2	87.638	2	8	2	0
39.239	4	4	0	0	90.901	12	8	2	2
42.945	1	3	3	1	93.314	6	7	5	1
44.124	23	4	2	0	94.115	15	6	6	2
48.576	24	4	2	2	97.342	2	8	4	0
51.725	100	5	1	1	99.841	4	9	1	1
56.732	20	4	4	0	106.462	1	9	3	1
59.580	22	5	3	1	110.731	6	8	4	4
60.505	12	6	0	0	113.356	3	7	7	1
64.145	2	6	2	0	117.818	<1	10	2	0
66.798	2	5	3	3	121.491	1	10	2	2
67.714	6	6	2	2					
73.672	<1	5	5	1					

Press: PgUp Home End ESC F2 (print PDF Card) D21SQFV to convert

6- 696 FERRITE  
 JCPDS-ICDD Copyright 1995  
 6 reflections in pattern. Page 1 of 1. Radiation= 1.79020

QM=\*

2-theta	Int.	h	k	l	2-theta	Int.	h	k	l
52.416	100	1	1	0					
77.298	20	2	0	0					
99.798	30	2	1	1					
124.077	10	2	2	0					
161.887	12	3	1	0					
	6	2	2	2					

Press: PgUp Home End ESC F2 (print PDF Card) D21SQFV to convert

5- 708  
 41 reflections in pattern. Page 1 of 2. Radiation= 1.79020

SIGMA  
 JCPDS-ICDD Copyright 1995

QM=

2-theta	Int.	h	k	l	2-theta	Int.	h	k	l
46.643	10	0	0	2	92.032	10	5	5	0
49.749	100	4	1	0	92.803	40	4	1	3
51.428	80	3	3	0	93.989	20	3	3	3
52.747	60	2	0	2	95.525	40	7	2	0
54.227	80	4	2	0	96.583	10	5	5	1
55.325	100	4	1	1	98.002	10	6	2	2
56.963	80	3	3	1	99.015	10	5	4	2
58.566	10	2	2	2	99.938	40	7	2	1
61.331	10	4	3	0	103.730	40	5	1	3
65.084	1	3	2	2	126.133	20	8	3	1
66.249	1	4	3	1	129.172*	5	6	3	3
67.507	1	5	1	1	131.171*	20	8	4	0
80.175	1	6	2	0	137.012*	10	5	5	3
84.835	1	5	2	2	146.811*	5	7	6	1
90.718	10	5	3	2	*	1	6	2	4

Press: PgDn PgUp Home End ESC F2(print Card) D21SQFV to convert