

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

École Nationale Polytechnique



Département de Métallurgie

Centre de Recherche en Technologie Industrielle - Division DMM

Mémoire de projet de fin d'études

pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

Etude de la précipitation isotherme dans l'acier inoxydable austénitique 316Ti

Fella MAOUCHE
Djouher BAKDI

Sous la direction de :

Mr.Mabrouk BOUABDALLAH, Professeur ENP, ENCADREUR
Mr.Nabil KHERROUBA, Maître de recherche B CRTI, CO-ENCADREUR

Présentée et soutenue publiquement le (07/07/2020)

Composition du Jury :

Président
Examineur
Examineur

Mr.Kamel ABADLI, Chargé de Cours ENP
Mr.Merzak LARIBI, Professeur ENP
Mr.Mohamed DJEGHLAL, Professeur ENP

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

École Nationale Polytechnique



Département de Métallurgie

Centre de Recherche en Technologie Industrielle - Division DMM

Mémoire de projet de fin d'études

pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

Etude de la précipitation isotherme dans l'acier inoxydable austénitique 316Ti

Fella MAOUCHE
Djouher BAKDI

Sous la direction de :

Mr.Mabrouk BOUABDALLAH, Professeur ENP, ENCADREUR
Mr.Nabil KHERROUBA, Maître de recherche B CRTI, CO-ENCADREUR

Présentée et soutenue publiquement le (07/07/2020)

Composition du Jury :

Président
Examineur
Examineur

Mr.Kamel ABADLI, Chargé de Cours ENP
Mr.Merzak LARIBI, Professeur ENP
Mr.Mohamed DJEGHLAL, Professeur ENP

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة ترسب الأطوار، خصيصا الطور سيغما في حديد صلب غير قابل للأكسدة أوستينييتي من نوع 316 وموازن بالتيتان (316Ti). تعرض المعدن للتسخين عند درجة حرارة تبلغ 1140°C لمدة 30 دقيقة يليه تبريد سريع في الماء قبل أن تتم معالجته حراريا عند درجة حرارة تبلغ 800°C لفترات زمنية مختلفة. خلال هذه الدراسة سوف نتابع تشكل الطور سيغما من الطور الأوستينييتي و بعدها سوف نقوم بتتبع التغيرات التي تطرأ على كميتها من خلال إجراء محاكاة ببرنامج MatCalc بغاية دراسة حركية الطور سيغما. و في نهاية هذه المذكرة سنربط بين النتائج المتحصل عليها من أجل الخروج بنتيجة حول أثر تواجد التيتان في المعدن المدروس

كلمات مفتاحية

الطور سيغما، حديد صلب غير قابل للتأكسد أوستينييتي 316Ti، ترسب الأطوار، محاكاة، معالجة حرارية، MatCalc برنامج

ABSTRACT

The purpose of this work is to study phases precipitation; particularly the precipitation of sigma phase in an austenitic stainless steel 316 stabilized by titanium at a temperature of 800°C for an annealing treatment with a variety of maintain periods. This treatment was preceded by a heat treatment at 1140°C and then quenched after 30min. During this study; we will go after the formation of the sigma phase from the austenitic phase. After that; we will perform a simulation using the MatCalc program in order to pursue the rate of sigma phase and to study its kinetic. To end up; we will link all those results and conclude the effect of titanium presence in this type of steel.

KEY WORDS

sigma phase, austenitic stainless steel 316Ti, phase precipitation, MatCalc simulation, heat treatment.

RÉSUMÉ

L'objectif de ce travail de recherche est l'étude des précipitations de phases, particulièrement la précipitation de la phase sigma, dans l'acier inoxydable austénitique de type 316 stabilisé par le titane et porté à une température de 800°C pour des traitements de revenus de différents temps de maintien, après un traitement d'hypertrempe à 1140°C pendant 30 min. Ainsi, le long de cette étude, on va suivre la formation de la phase sigma à partir de la phase austénitique. Par la suite réalisera un suivi de l'évolution du taux de cette phase en fonction du temps à partir d'une simulation MatCalc pour étudier sa cinétique, puis finalement, relier ces résultats à l'effet de la présence du titane dans le matériau étudié.

MOTS CLÉS

phase sigma, acier inoxydable 316Ti, précipitation de phase, simulation MatCalc, Traitement thermique

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés aux sein du CRTI – Centre de Recherches en Technologies Industriel – en collaboration avec l’Ecole Nationale Polytechnique d’Alger. A ce titre, nous souhaitons exprimer notre immense reconnaissance envers notre encadreur du CRTI Nabil KHERROUBA que sans lui, ce travail n’aurait jamais aboutit, nous le remercions de nous avoir suivi au quotidien durant le déroulement de ces travaux, nous le remercions également pour tous les efforts qu’il a fournis, pour son soutien et sa disponibilité. Nous tenons également à adresser de très honorables remerciements au professeur Mabrouk BOUABDALLAH d’avoir encadrer ce travail.

Sans oublier d’émettre une pensée à l’ensemble du personnel du CRTI qui nous ont accompagné durant la période de notre stage de fin d’étude, et qu’ils l’ont rendu plus agréables en mettant à notre disposition tous le matériel nécessaire ainsi que les places des bureaux.

Ce travail ainsi que notre formation durant ces trois dernières années à l’Ecole Nationale Polytechnique d’Alger n’aurait pas été complète sans tous les professeurs du département de métallurgie qui nous ont accompagné et que nous souhaitons remercier également.

Nous voudrions aussi, présenter nos remerciements à l’ensemble des membres du jury à l’intérêt qu’ils ont porté à nos travaux et d’avoir accepter de les évaluer.

Enfin, comme ce travail marque la fin de 18 ans de parcours étudiantin, 18 ans de travail, 18 ans de tant d’efforts fournis, c’est avec une immense fierté que nous le partageons avec nos chers parents. Nous tenons également à adresser une pensée à nos familles ; frères et sœurs, nos proches et nos amis.

A nos parents

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale **12**

La partie théorique **14**

1 Généralités sur les aciers inoxydables **15**

1.1 Introduction 16

1.2 Définition des aciers inoxydables 16

1.3 Effet d'éléments d'addition [3-5] 16

1.4 Les différentes familles d'acier inoxydables 17

1.4.1 Le système fer-chrome (Fe-Cr) 18

1.4.2 Le système fer-nickel (Fe-Ni) 19

1.4.3 Le système fer-chrome-nickel (Fe-Cr-Ni) 19

1.4.4 Les aciers inoxydables martensitiques 20

1.4.5 Les aciers inoxydables ferritiques 20

1.4.6 Les aciers inoxydables austénitiques 20

1.4.7 Les aciers inoxydables austéno-ferritiques 20

1.5 Les aciers inoxydables austénitiques, acier 316Ti 20

1.5.1 L'acier inoxydable austénitique type 316Ti 21

1.5.2 La microstructure des aciers austénitiques 316Ti 22

1.5.3 Les carbures, nitrures et les phases intermétalliques 22

1.5.4 Diagramme TTT des aciers inoxydable 316Ti 23

1.5.5 L'état d'art 24

1.6 Conclusion 27

2 La modélisation et la simulation **28**

2.1 Introduction 29

2.2 Les transformations de phases 29

2.2.1 Transformations de phases par diffusion 29

2.2.2 transformation de phase sans diffusion 29

2.3 Germination, croissance et coalescence 29

2.3.1 Germination 29

2.3.2 La croissance 33

2.3.3 La coalescence 35

2.4 Le modèle de Mirkin-Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (MK-JMA) 35

2.4.1 L'influence de k et n sur la cinétique 36

2.5 La simulation 38

2.6	Les logiciels de la simulation thermocinétique	38
2.6.1	Matcalc	38
2.7	Conclusion	39
La partie pratique		40
3	Techniques expérimentales	41
3.1	Introduction	42
3.2	La composition chimique	42
3.3	Les traitements thermiques	43
3.4	Préparation métallographique des échantillons	44
3.4.1	Le découpage des échantillons	44
3.4.2	l'enrobage	44
3.4.3	Le polissage	45
3.4.4	L'attaque chimique ou électrolytique	46
3.5	Analyse métallographique	46
3.5.1	Microscope optique	46
3.5.2	Microscope électronique à balayage MEB	47
3.5.3	Spectromètre à fluorescence X à dispersion d'énergie (EDAX)	48
3.6	Caractérisation	48
3.6.1	Traitement d'image par Image J	48
3.6.2	La micro dureté	49
3.7	Logiciels de simulation MatCalc	50
3.8	Conclusion	51
4	Interprétation des résultats et simulation	52
4.1	Introduction	53
4.2	Microscopie optique	53
4.2.1	Etat de réception	53
4.2.2	Etat de mise en solution	53
4.2.3	Traitement de revenu pendant 20min et 1h30	55
4.2.4	Traitement de revenu pendant 8h, 16h et 24h	55
4.3	Microscope électronique à balayage MEB	58
4.4	Les résultats de l'EDX	60
4.4.1	Analyse de la composition chimique	60
4.4.2	l'analyse linéaire	62
4.5	La micro dureté	64
4.6	La taille des grains	64
4.7	résultats de la simulation	66
4.8	Les fractions molaires des phases à l'équilibre	66
4.9	Cinétique de précipitation	67
4.9.1	Détermination des paramètres de la cinétique	68
4.10	Conclusion	73
Conclusion générale		75
Bibliographie		77

Liste des tableaux

1.1	Les différentes compositions chimiques des variantes de l'acier inoxydable austénitique type 316 selon la norme EN 10088-2 : 2005 [3]	21
2.1	Les conditions de germinations et de croissance avec les valeurs de l'indice d'Avrami associé [24]	37
3.1	La composition chimique	42
4.1	Pourcentage atomique du Ti et N dans les TiN	61
4.2	La composition chimique de σ	62
4.3	Comparaison entre acier Duplex 2205 [26] et 316Ti	73

Table des figures

1.1	Diagramme d'équilibre binaire fer-chrome[4]	18
1.2	Diagramme d'équilibre binaire Fe-Ni [26]	19
1.3	Le diagramme pseudo binaire Fe-Cr-Ni [3]	19
1.4	Positionnement de l'acier austénitique 316Ti sur le diagramme de Pyrce et Andrew en équivalent chrome/équivalent nickel [5]	22
1.5	Effet de la composition en carbone sur précipitation des carbures dans l'acier inoxydable austénitique[5]	22
1.6	Diagramme TTT d'un acier inoxydable austénitique de type 316Ti[7]	23
1.7	Aspect de la précipitation dans un échantillon recuit pendant 2000 h à 800°C : a) les précipités intragranulaires sont essentiellement du carbure M ₂₃ C ₆ , tandis que ceux de σ et χ se trouvent être localisés aux joints de grains (analyse par diffraction électronique sur lames minces); b) plaquette du composé α localisée à un point triple[8]	24
1.8	Diagramme TTT de :(a) acier inoxydable type 316Ti non laminé, (b) acier inoxydable type 321, (c) acier inoxydable type 316Ti avec une réduction de 10% [7]	25
1.9	Diagramme de diffraction des rayons X obtenu à partir des résidus d'extraction électrolytique provenant d'un échantillon d'acier inoxydable type 316Ti recuit 2000 h à 800°C. Les phases dominantes sont le carbure M ₂₃ C ₆ et le composé intermétallique χ [8]	26
2.1	La variation de ΔG homogène en fonction de r [29]	31
2.2	La formation d'un germe de la nouvelle phase β à partir de la phase mère α [29]	32
2.3	Différentes formes d'interfaces rencontrées entre deux phases : (a) cohérente, (b) semi-cohérente, (c) incohérente	34
2.4	L'effet de la constante k sur la courbe de MK-JMA [24]	36
2.5	L'effet de la constante n sur la courbe de MK-JMA [24]	37
3.1	Spectromètre à étincelle de type FOUNDRY-MASTER Pro [3]	42
3.2	Cycle thermique des traitements thermiques appliqués	43
3.3	(a) Tronçonneuse Struers Discotom-6. (b) Disque de découpage Struers 40A25	44
3.4	(a) Enrobeuse de type Struers Labopress-1, (b) Echantillon enrobé	45
3.5	Appareil d'attaque électrolytique	46
3.6	Microscope optique Nikon Eclipse LV100ND du CRTI [3]	47
3.7	Microscope électronique à balayage MEB "MEB ZEISS Gemini SEM 300"	47
3.8	Interface d'utilisateur du logiciel de traitement d'image Image J	48
3.9	Etapes de calculs de la taille des grains avec Image J	49
3.10	Microduromètre Wilson VH3300 [3]	49
3.11	L'interface graphique du logiciel MatCalc	50
3.12	L'interface d'utilisateur du logiciel MatCalc	51
4.1	Microstructure à l'état de réception obtenue avec microscopie optique (a) : x1000, (b) : x1500	53
4.2	Microstructure avec microscope optique de l'alliage à l'état de mise en solution	54
4.3	Microstructure de l'alliage à l'état de mise en solution avec présence de macles	54
4.4	Mise en évidence de la particule jaunâtre (nitrure de titane) de l'acier à l'état de mise en solution par microscopie optique	54

4.5	Microstructure avec microscope optique de l'alliage après traitement de revenu à 800°C (a) : 20 min (b) : 1h30	55
4.6	Microstructures après traitements à 800° pendant (a) : 20 min (b) : 8h (c) : 24h	56
4.7	Microstructure obtenu à partir du microscope optique de l'échantillon traité à 800°C pendant : (a) 8h, (b) 24h	57
4.8	Précipitation de sigma au niveau des joints de grains	57
4.9	Précipitation le long des joints de grains doublés et sur les points triples de la phase sigma par microscopie optique	58
4.10	Images obtenues à partir du microscope électronique à balayage MEB par amplification et analyse des électrons secondaire : (a) précipitation des nitrures de titanes, (b) précipitation de la phase sigma à 8h	59
4.11	Images obtenues à partir du microscope électronique à balayage MEB par amplification et analyse d'électrons secondaire : (a) précipitation des nitrures de titanes, (b) précipitation de la phase sigma aux joints de grains à 24h	59
4.12	Agrandissement de la phase sigma précipité au niveau des joints de grains	60
4.13	Les endroits des spots pour la détermination de la composition chimique	60
4.14	La composition chimique du nitrure de titane par analyse ponctuelle d'EDAX	61
4.15	Les endroits des spots de la composition chimique	61
4.16	L'analyse linéaire : (a) à 8h , (b) à 24h	62
4.17	L'évolution des éléments d'additions en fonction de la distance à 8h	62
4.18	L'évolution des éléments d'additions en fonction de la distance à 24h	63
4.19	Evolution de la microdureté en fonction du temps de maintien du traitement de revenu	64
4.20	Evolution de la taille des grains en fonction du temps de revenu	65
4.21	Diagramme d'évolution des fractions molaires des phases en fonction de la température	66
4.22	Evolution du taux de sigma en fonction du temps	67
4.23	Evolution du degré de transformation en fonction du temps	68
4.24	Application du modèle de MK-JMA à la précipitation de la phase sigma après une MS à 1140°C et un traitement de revenu à 800°C.	69
4.25	Courbe d'évolution de la fraction transformée de sigma en fonction du temps calculée à partir de n et k	70
4.26	Comparaison entre la courbe d'évolution de la fraction sigma en fonction du temps obtenue par simulation et celle calculée à partir de l'équation KM-JMA	70
4.27	Evolution de la vitesse de précipitation de la phase sigma en fonction du temps	71

Liste des abréviations

α : la phase alpha ferritique

δ : la phase delta ferritique

γ : la phase gamma austénitique

σ : la phase sigma

χ : la phase Chi

C_{req} : le chrome équivalent

MK-JMA : Mirkin-Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami

y : le degré de transformation

n : la constante d'Avrami dans l'équation MK-JMA

k : la constante de vitesse dans l'équation de MK-JMA

t_m : temps correspondant à la cinétique maximale de précipitation

y_m : fraction transformée correspondante à la cinétique maximale de précipitation

MatCalc : logiciel de simulation Materials Calculator

MS : mise en solution

Introduction générale

Introduction générale

Malgré l'immense développement dans le domaine des matériaux et les nouveaux matériaux utilisés, les aciers ont toujours leur place dans l'industrie dans de nombreux domaines que l'industrie ne peut cesser de s'en servir.

Parmi les nombreux types d'aciers qui existent, on trouve les aciers inoxydables austénitiques qui sont largement utilisés dans différents domaines tels que le domaine pétrolier à cause de leur bonne résistance à la corrosion, l'industrie chimique, nucléaire, énergétique, ainsi que plusieurs autres domaines notamment ceux qui exigent une résistance aux hautes températures. Grâce aux éléments d'addition, les propriétés de ces aciers sont améliorées et leur utilisation est élargie. L'acier sujet de notre travail est celui stabilisé par le titane, 316Ti. Ce type d'acier est extraordinaire à cause de nombreuses propriétés qu'il possède par rapport aux autres aciers plus particulièrement son unique résistance à la corrosion intergranulaire, une propriété acquise par le chrome en premier lieu et par l'ajout du titane également. Cependant, cet acier possède de nombreux désavantages également qui l'ont rendu sujet de plusieurs recherches.

Après une longue durée d'exposition aux hautes températures, les aciers inoxydables généralement et ceux de la famille 316Ti particulièrement subissent une fragilisation dans l'intervalle de température de 700°C à 900°C. Cette fragilisation est causée par la précipitation des phases intermétalliques et des carbures qui rendent l'acier fragile en augmentant sa dureté d'une façon remarquable comme la phase sigma σ par exemple.

Dans le but de mieux maîtriser les mécanismes de formation de la phase sigma et de comprendre son évolution ainsi que ses caractéristiques, plusieurs recherches dans plusieurs types d'aciers ont été réalisées. Il a été constaté par Blenkinsop et Nutting [1] que cette phase précipite à partir de l'austénite directement tandis que d'autres chercheurs comme Singhal et Martin [2] ont trouvé que σ se forme à partir de la ferrite par une réaction eutectoïde.

Notre travail va porter sur l'étude de cette phase pour pouvoir mieux comprendre son comportement ainsi que les conditions de son apparition et la contribution des éléments d'addition à sa formation. Plusieurs essais expérimentaux et une simulation ont été réalisés pour mettre en évidence ce phénomène de précipitation.

En premier lieu, une recherche bibliographique sera présentée dans laquelle on va aborder en détails les différents types de familles des aciers inoxydables ainsi que les effets des éléments d'addition. De plus, on va définir chaque phase métallique qui a tendance à apparaître aux hautes températures.

Pour continuer notre étude bibliographique, on va rappeler la théorie de germination-croissance et décrire le modèle Mirkin-Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (MK-JMA) qui sera utilisé pour étudier la cinétique de précipitation de la phase sigma et déterminer les paramètres de cinétique.

La dernière partie de l'étude bibliographique est consacrée à la simulation qui est un outil puissant et nécessaire pour une meilleure compréhension du phénomène. On va présenter le logiciel MatCalc dont on s'est servi pour simuler nos résultats expérimentaux.

En deuxième lieu on va présenter tous les essais qu'on avait réalisés dans le cadre de notre étude avec une description de chaque appareil utilisé pour la caractérisation de la phase sigma ainsi que la microstructure obtenue après un traitement thermique d'hypertrempe à 1140°C et de revenu à 800°C.

Pour finir, on va exposer nos résultats et les discuter pour aboutir à une explication qui décrit la précipitation de la phase sigma, une deuxième partie de ce dernier chapitre sera consacrée à l'étude de la cinétique pour mieux définir ce phénomène.

Une conclusion générale va conclure ce travail et va regrouper tous les constats qu'on va déduire le long de notre étude.

La partie théorique

Chapitre 1

Généralités sur les aciers inoxydables

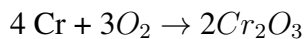
1.1 Introduction

Ce premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique de notre travail sur les aciers inoxydables où nous allons essayer d'aborder quelques définitions et généralités plus précisément sur les aciers inoxydables austénitiques types 316 ainsi que la précipitation de la phase intermétallique "sigma" dans ce type d'aciers, sujet de la présente recherche.

1.2 Définition des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables consistent en l'ensemble des alliages ferreux, fortement alliés et basés sur les systèmes Fe-Cr, Fe-Cr-Ni et Fe-Cr-C. Les alliages appartenant à ce groupe d'aciers ont, en commun, la particularité de résister à l'oxydation. Cette propriété est assurée grâce à la présence du chrome dans l'alliage à une teneur généralement supérieure à 10.5% en pourcentage massique [1,26].

Le chrome réagit avec le dioxygène de l'air et forme une couche d'oxyde de chrome Cr_2O_3 sous forme d'un film très mince (2-3 nanomètres) [3]



Cette couche superficielle et compacte dite « couche passive » ou « couche limite » constitue une barrière séparant l'acier de son milieu le protégeant ainsi contre un grand nombre de milieux corrosifs, dans des limites étendues de températures. L'amélioration de la résistance à la corrosion dans les aciers inoxydables peut être, parfois, apportée par l'ajout d'autres éléments d'addition tels que le nickel et le molybdène.

1.3 Effet d'éléments d'addition [3-5]

Dans n'importe quel type d'alliage, chaque élément le constituant a son importance et son rôle à jouer car c'est la composition chimique qui prédéfinit la microstructure, le traitement thermique adéquat ainsi que le procédé d'élaboration du matériau. Les éléments d'addition sont choisis essentiellement pour les propriétés avantageuses qu'ils peuvent apporter à l'alliage, même s'ils peuvent provoquer, certaines fois, quelques effets indésirables et parfois, ils sont ajoutés à la composition pour des raisons économiques.

Dans l'acier inoxydable, les éléments d'additions majoritaires, en plus du Fe bien évidemment, sont le chrome et le nickel tel que :

- **Le Chrome** : est l'élément indispensable pour l'amélioration de la résistance à la corrosion, les propriétés mécaniques ainsi que la trempabilité. En outre, le chrome contribue à l'élévation de la température de fusion, formation de carbures et de nitrures comme le Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$, CrN, Cr_2N et formation de composés intermétalliques tel que la phase sigma.
- **Le nickel** : permet essentiellement de garder la phase austénitique à des températures relativement basses. En plus de l'amélioration de la ductilité, la ténacité et la trempabilité du matériau ainsi que la formation de précipités durcissant Ni_3X , avec la présence du molybdène, le titane et l'aluminium.

A des fins économiques, le nickel est très souvent remplacé par le manganèse car celui-ci permet, et à l'égale du nickel, de conserver la structure austénitique de l'acier. Néanmoins, il diminue la résistance à la corrosion et provoque sa fragilisation en facilitant la

solubilité de l'azote [26].

Par contre, certains éléments d'alliage comme le molybdène, le carbone, le tungstène et le silicium sont introduits dans l'acier en quantités minoritaires car ils permettent d'améliorer ou de diminuer certaines propriétés, telles que :

- **Le molybdène** : est un élément alpha-gène, qui permet d'améliorer les propriétés en fluage par durcissement structurelle des aciers ainsi qu'également la résistance à la corrosion par piqûres et la corrosion en milieux confinés. D'un autre côté, il améliore le comportement mécanique en facilitant la précipitation des carbures comme Mo_2C , Mo_3Fe_3C . Cependant, il favorise la précipitation de la phase sigma et des phases de laves aux hautes températures.
- **Le carbone** : c'est l'élément essentiel pour la formation d'un acier avec le fer. Il favorise la formation de la phase austénitique (élément gamma-gène) tout en améliorant ainsi remarquablement la résistance mécanique de l'alliage. Cependant, il est introduit à de faibles teneurs dans les nouvelles nuances d'aciers pour éviter la diminution de la résistance à la corrosion intergranulaire contrairement aux anciens aciers inoxydables qui souffraient de ce type de corrosion. Ceci, par formation de carbures très stables(carbures de chrome) qui provoque un appauvrissement de chrome aux alentours de ces carbures produisant ainsi la perte du caractère d'inoxidabilité dans ces zones.
- **Le silicium** : est présent dans l'acier en tant qu'impureté mais il peut être ajouté afin d'améliorer la résistance à l'oxydation, et possède aussi une influence sur la résistance au fluage de l'alliage. Cependant sa teneur est limitée à moins de 1% car il aide à la formation de la phase sigma.
- **Le tungstène** : améliore la résistance à la corrosion par piqûre et la tenue mécanique aux températures élevées des aciers inoxydables austénitiques.
- **L'azote** : est ajouté pour la stabilisation de l'austénite et l'amélioration de la résistance à la corrosion par piqûres
- **Le titane** : est un élément alphas-gène et carbure-gène, il améliore la stabilité de l'alliage pour des températures autres que l'ambiante et il rend meilleure la résistance à la corrosion intergranulaire.

D'autres éléments tels que le niobium et le vanadium participent à l'augmentation de la résistance mécanique des aciers inoxydables austénitiques en plus, de jouer le rôle de la stabilisation de la phase austénitique comme le titane.

1.4 Les différentes familles d'acier inoxydables

La proportion des taux des éléments d'alliage majoritaires, le chrome, le nickel et le fer détermine la structure finale de l'acier et définit ainsi son type. Donc, pour pouvoir classer les différentes familles des aciers inoxydables on se doit de bien étudier et comprendre les diagrammes de phase des différents systèmes suivants :

1.4.1 Le système fer-chrome (Fe-Cr)

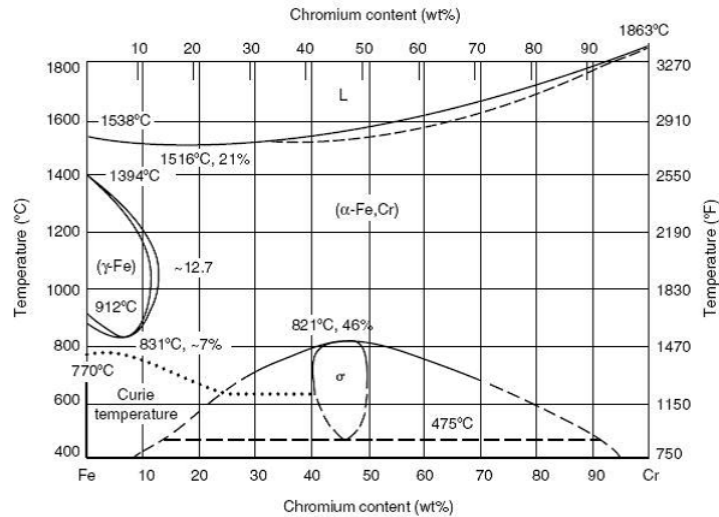


FIGURE 1.1: Diagramme d'équilibre binaire fer-chrome[4]

La plupart des alliages Fe-Cr se solidifient en mode ferritique. La phase austénitique apparaît dans une boucle à l'extrême gauche du diagramme (figure 1.1) pour des teneurs faibles en chrome dans le domaine de température 912 – 1394°C en séparant ainsi le diagramme d'équilibre en trois parties :

- Au-dessous de 11% de Cr, les alliages subissent une transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ au chauffage et l'inverse au refroidissement, ces alliages peuvent subir des traitements thermiques de chauffage suivis de trempe donnant ainsi des microstructures martensitiques hors équilibre ;
- Au-dessus de 12.7% de Cr, les alliages ne subissent aucune transformation et restent entièrement ferritiques ;
- Entre 11 et 13% de Cr, les deux phases α et γ coexistent en équilibre.

Autre que les deux phases conventionnelles, l'austénite et la ferrite, on remarque l'existence de la phase sigma pour des teneurs de chrome supérieures à 20% et qui sera étudiée plus profondément dans la suite de ce travail. La ligne horizontale à la limite inférieure du domaine ($\alpha + \sigma$) marque la présence d'un phénomène appelé phénomène de « fragilisation à 475°C ». Ce phénomène est caractérisé par la formation d'un précipité très riche en chrome appelé phase α' , dans la matrice ferritique, et dont l'effet fragilisant devient de plus en plus important lorsque la teneur en Cr passe au-delà de 14% [26].

1.4.2 Le système fer-nickel (Fe-Ni)

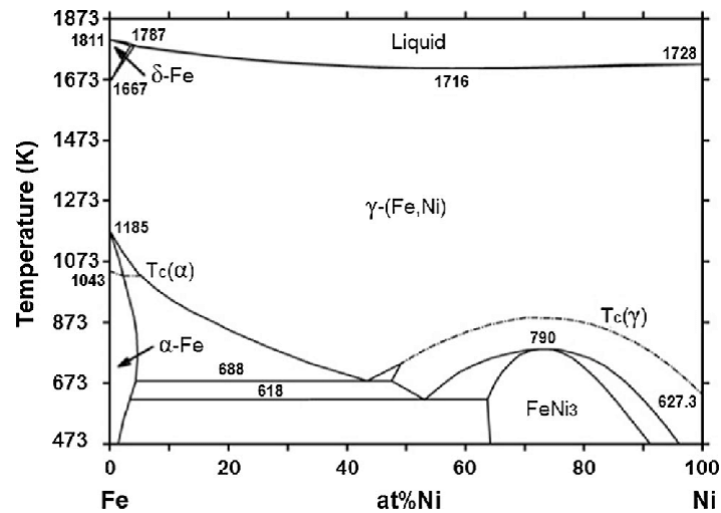


FIGURE 1.2: Diagramme d'équilibre binaire Fe-Ni [26]

Le nickel qui est de structure cubique à faces centrées favorise de par sa nature la formation de l'austénite et permet de la garder même à la température ambiante. Le diagramme d'équilibre Fe-Ni de la figure 1.2 montre clairement qu'à de fortes teneurs en nickel, la structure est entièrement austénitique tandis qu'à de faibles teneurs en nickel, la microstructure est ferritique en plus de la présence du composé FeNi₃ qui ne présente aucun intérêt pour les aciers inoxydables.

1.4.3 Le système fer-chrome-nickel (Fe-Cr-Ni)

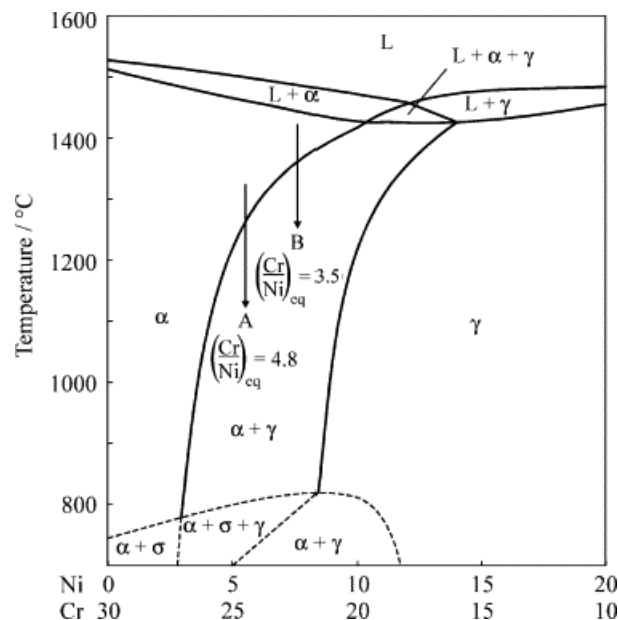


FIGURE 1.3: Le diagramme pseudo binaire Fe-Cr-Ni [3]

La zone qui se trouve entre les deux lignes du liquidus et du solidus est divisée en trois parties :

- Zone du liquide + ferrite
- Zone du liquide + ferrite + austénite
- Zone de l'austénite

Dans le domaine de température entre 1400 et 800°C, pour de fortes teneurs en chrome et en nickel (à partir de 15%) la microstructure des alliages est complètement austénitique, tandis qu'à de faibles teneurs de ceux-là la microstructure est ferritique. Entre ces deux domaines, l'alliage est biphasé (ferrite + austénite).

A partir de 800°C jusqu'à température ambiante, une boucle délimitant la présence de la phase sigma apparaît en interférence avec les domaines α et $\alpha+\gamma$. En comparant les deux diagrammes de la figure 1.2 et de la figure 1.3, on peut conclure que l'addition du nickel au système Fe-Cr élargit le domaine d'existence de la phase austénitique et augmente sa stabilité à la température ambiante. Le système Fe-Cr-Ni constitue donc la base de l'étude des aciers inoxydables austénitiques. D'après l'étude de ces différents systèmes d'équilibre on constate que les aciers inoxydables peuvent être martensitiques, ferritiques, austénitiques ou encore austéno-ferritiques.

1.4.4 Les aciers inoxydables martensitiques

Ce sont des alliages basés sur le système Fe-Cr contenant de 11 à 18% de chrome avec ou sans ajout de nickel. Ils sont obtenus par trempe de l'austénite. Ce sont des alliages magnétiques et durcissables par traitement thermique [26].

1.4.5 Les aciers inoxydables ferritiques

Ce sont des alliages à base Fe-Cr ne subissant pas de transformation austénitique et contenant de 11 à 27% de chrome. Contrairement aux aciers inoxydables martensitiques, ils ne peuvent pas être durcis par traitement thermique. Ce sont des alliages magnétiques, fragiles aux hautes températures et possèdent une ductilité et une résistance à l'oxydation moyenne par rapport aux autres types d'aciers.

1.4.6 Les aciers inoxydables austénitiques

Ce sont des alliages de base Fe-Cr-Ni, telles que leur structure soit totalement austénitique à haute température (1050-1150°C). Cette structure est ensuite maintenue à l'état métastable par hypertrempe à l'ambiante ($M_s \leq 20$ C) [26].

1.4.7 Les aciers inoxydables austéno-ferritiques

Ceux-là sont différents des précédents par le seul fait que leur équilibre en éléments alphas et gammas est tel que la structure à haute température (1050-1150°C) est mixte ($\alpha+\gamma$). Elle est de même maintenue métastable à la température ambiante par hypertrempe; ce qui nécessite que la stabilité de la phase austénitique soit suffisante. Dans le cas contraire on obtient une structure ferrite + martensite [26].

1.5 Les aciers inoxydables austénitiques, acier 316Ti

Les aciers inoxydables austénitiques sont une famille d'aciers inoxydables ayant une résistance exceptionnelle à la corrosion, par rapport aux autres familles d'aciers, et des propriétés mécaniques tout aussi impressionnantes. Ils ont une résistance mécanique, une ténacité et une

formabilité inégales parmi les alliages commercialement utilisés à des températures élevées. Ils sont également appréciés esthétiquement et sont respectueux de l'environnement. Les aciers inoxydables austénitiques contiennent tous au moins 15% de chrome avec lequel nickel, manganèse, le carbone et l'azote sont combinés pour stabiliser la structure cubique à faces centrées de l'austénite. Les grades d'aciers de types 316 se différencient des autres types par le fait qu'ils contiennent du molybdène, ce qui les rend encore plus résistants à la corrosion, plus spécialement dans des milieux de chlorures. Les différentes variantes de l'acier inoxydable type 316 sont illustrées dans le tableau ci-dessous :

TABLE 1.1: Les différentes compositions chimiques des variantes de l'acier inoxydable austénitique type 316 selon la norme EN 10088-2 : 2005 [3]

Acier	C	Si	Mn	P(max)	S	N	Cr	Mo	Ni	Ti
316 (1.4401)	≤ 0.07	≤ 1.00	≤ 2.00	0.045	≤ 0.015	≤ 0.11	16.5 à 18.5	2 à 2.5	10 à 13	-
316L (1.4404)	≤ 0.030	≤ 1.00	≤ 2.00	0.045	≤ 0.015	≤ 0.11	16.5 à 18.5	2 à 2.5	10 à 13	-
316L.N (1.4406)	≤ 0.030	≤ 1.00	≤ 2.00	0.045	≤ 0.015	0.12 à 0.22	16.5 à 18.5	2 à 2.5	10 à 12.5	-
316 (1.4436)	≤ 0.05	≤ 1.00	≤ 2.00	0.045	≤ 0.015	≤ 0.11	16.5 à 18.5	2.5 à 3	10.5 à 13	-
316L (1.4432)	≤ 0.030	≤ 1.00	≤ 2.00	0.045	≤ 0.015	≤ 0.11	17 à 19	2.5 à 3	10.5 à 13	-
316L (1.4435)	≤ 0.030	≤ 1.00	≤ 2.00	0.045	≤ 0.015	≤ 0.11	17 à 19	2.5 à 3	10.5 à 13	-
316L.N (1.4429)	≤ 0.030	≤ 1.00	≤ 2.00	0.045	≤ 0.015	0.12 à 0.22	16.5 à 18.5	2.5 à 3	10.5 à 15	-
316Ti (1.4571)	≤ 0.08	≤ 1.00	≤ 2.00	0.045	≤ 0.015	-	16.5 à 18.5	2 à 2.5	10.5 à 13	5xC à 0.7

1.5.1 L'acier inoxydable austénitique type 316Ti

C'est la variante d'acier inoxydable austénitique de type 316 stabilisé par le titane. Le titane est ajouté pour favoriser la formation de carbures, nitrures et carbonitrures de titane au lieu de celle de carbures de chrome, en augmentant ainsi la résistance de l'alliage à la sensibilisation. Cependant, il peut présenter un risque de corrosion intergranulaire à températures élevées lors des traitements thermiques. Le choix d'utilisation de ce matériaux est donc principalement basé sur l'avantage de la ductilité améliorée grâce au titane ainsi que de sa grande résistance mécanique à hautes températures dans plusieurs industries : chimiques, nucléaire, énergie et pétrolière [5,6].

1.5.2 La microstructure des aciers austénitiques 316Ti

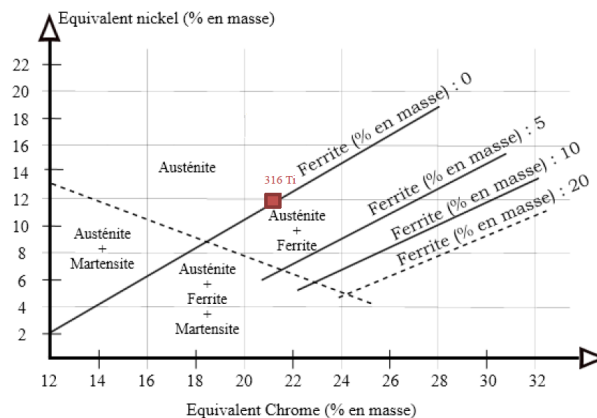


FIGURE 1.4: Positionnement de l'acier austénitique 316Ti sur le diagramme de Pyrcé et Andrew en équivalent chrome/équivalent nickel [5]

Comme le montre le diagramme ci-dessus, les aciers de type 316Ti se situent à la frontière du domaine austénite-ferrite et peuvent présenter une microstructure mixte contenant de la ferrite. En effet, comme le montre la Figure 1.5, à température ambiante, pour 0,1% de carbone et pour un acier 316, l'état d'équilibre n'est pas forcément l'austénite, mais peut être un mélange triphasé : γ (austénite) + α (Ferrite) + $Cr_{23}C_6$ (carbures de chrome). Pour obtenir une structure austénitique, il faut « geler » la solution solide dans le domaine γ par un traitement d'hypertrempe qui consiste en deux phases : un recuit d'austénitisation entre 1000 et 1100°C, qui permet de remettre en solution solide les éléments d'alliage interstitiels (carbone notamment) et substitutionnels dans le réseau CFC de l'austénite, et un refroidissement rapide [5].

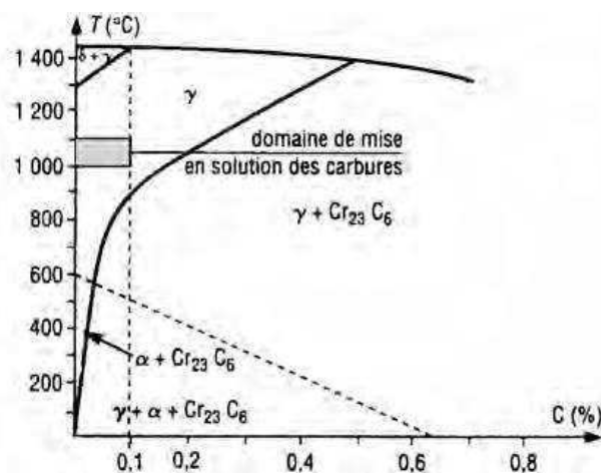


FIGURE 1.5: Effet de la composition en carbone sur précipitation des carbures dans l'acier inoxydable austénitique[5]

1.5.3 Les carbures, nitrures et les phases intermétalliques

Les aciers inoxydables austénitiques peuvent contenir jusqu'à 0,15% carbone. Le carbone est plus une impureté qu'un élément d'alliage. Il augmente la limite d'élasticité et aide à stabiliser l'austénite, mais, s'il n'est pas conservé en solution solide, il se combine avec du chrome pour former les carbures $M_{23}C_6$ ou M est principalement du chrome. Ces carbures précipitent

d'abord aux joints de grains, puis aux joints doublés, puis à l'intérieur des grains d'austénite. La précipitation aux joints des grains laisse le volume environnant considérablement épuisé de chrome. Ce phénomène est appelé "sensibilisation" et il est particulièrement nuisible à la résistance à la corrosion.

La précipitation des carbures se produit entre 600°C et 1000°C. À des températures similaires à celles de la précipitation des phases intermétalliques. Ces phases peuvent précipiter à des moments beaucoup plus longs dans les nuances d'aciers plus fortement alliés. Cela se produit dans les alliages où la matrice est riche en équivalents chrome, supérieure à 18%, et faible en carbone dissous. La cinétique de formation de ces phases est environ 100 fois plus importante et rapide dans les nuances d'aciers ferritiques. Ces phases sont principalement la phase sigma, en plus des phases de laves et la phase chi tel que :

- **Phase de Laves** : Elle est présente dans différentes nuances d'aciers inoxydables austénitiques. Elle est d'une maille hexagonale du groupe spatial P63/mmc. C'est souvent un constituant mineur. Elle précipite généralement à l'intérieur des grains sous forme de particules équiaxes, mais précipite aussi sur les joints grains. L'effet de cette phase sur la résistance au fluage est discutable. Cependant, pour les aciers inoxydables stabilisés au Nb, son effet négatif est rapporté dans la littérature [26].
- **Phase chi** : la phase chi est souvent un intermétallique mineur. Elle précipite principalement dans les aciers de type 316 aux alentours de 750°C. Elle est d'une maille cubique centrée avec un groupe d'espace $3m\bar{4}1$, avec 58 atomes par maille [26].
- **Phase sigma** : est une phase intermétallique bien connue qui se forme dans le système Fe- Cr. Elle a une maille quadratique complexe ($P42/mnm$) avec 30 atomes par maille. Elle a un effet néfaste sur la résistance au fluage lorsqu'elle précipite au niveau des joints de grains. Cet effet devient moins important lorsqu'elle apparaît à l'intérieur des grains d'austénite [26].

1.5.4 Diagramme TTT des aciers inoxydable 316Ti

Le diagramme TTT indique les transformations isothermes, d'un matériau, suite à un refroidissement ultra rapide à partir d'une température d'austénitisation à une température d'intérêt. La figure 1.6 représente le diagramme TTT d'un acier inoxydable austénitique 316Ti à 18% de Cr et 10% de Ni :

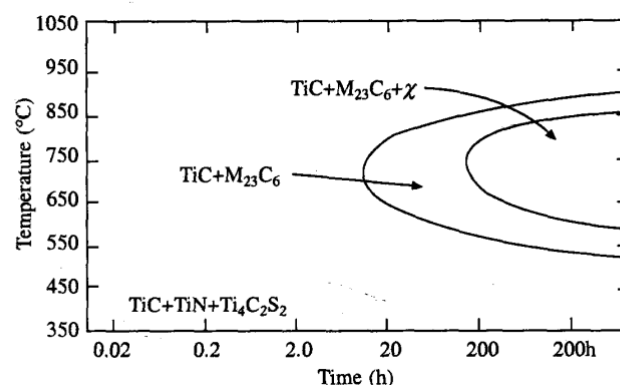


FIGURE 1.6: Diagramme TTT d'un acier inoxydable austénitique de type 316Ti[7]

Ce diagramme montre que, dans les aciers inoxydables austénitiques stabilisés par le titane, la formation des carbures se fait bien avant la précipitation des phases intermétalliques et que la précipitation de celles-ci nécessite des temps de maintiens élevés.

1.5.5 L'état d'art

La phase sigma σ est un composé intermétallique de structure quadratique avec un paramètre $c/a = 0.52$ et 30 atomes par maille. Ses propriétés cristallographiques lui confèrent une dureté élevée de 940Hv dans une matrice austénitique dont la dureté est inférieure à 200Hv. La présence de la phase sigma diminue fortement l'allongement à la rupture et la durée de vie en fatigue des aciers austénitiques. C'est pourquoi, Bain et Griffiths l'appelèrent en 1927 le constituant B pour « Brittle phase » avant qu'elle ne prenne le nom de phase sigma. Cette phase réduit fortement la résistance au fluage, de plus, en consommant le chrome et le molybdène de la solution solide, elle affecte également la tenue en corrosion des aciers. L'étude de la précipitation de la phase sigma dans les aciers inoxydables a été l'objet de plusieurs travaux de recherches. Notamment, ceux de Blenkinsop et Nutting[38] qui ont conclu que la précipitation de la phase sigma se fait directement à partir de la matrice austénitique tandis que, Singhal et Martin[2] ont pu démontrer que la précipitation de σ peut avoir lieu aussi à travers une transformation eutectoïde à partir de la ferrite, sur les points triples également et les joints doublés (figure 1.7).

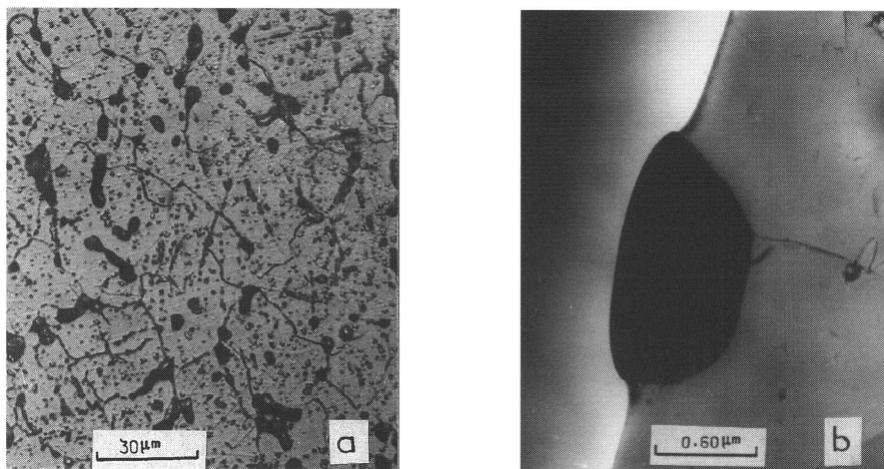


FIGURE 1.7: Aspect de la précipitation dans un échantillon recuit pendant 2000 h à 800°C : a) les précipités intragranulaires sont essentiellement du carbure M23C6, tandis que ceux de σ et χ se trouvent être localisés aux joints de grains (analyse par diffraction électronique sur lames minces); b) plaque de phase σ localisée à un point triple[8]

Weiss et Stickler[16], quant à eux, ont poussé leurs études encore plus loin et ont pu prouver la formation de cette phase sur les portions incohérentes des joints de macles et aux limites de secondes phases telles que les oxydes présents sous forme d'inclusions dans l'acier. De plus, ils ont pu établir une formule chimique de sigma de forme $(CrMo)_x (FeNi)_y$. Cette formule a été reprise plus tard par Barcik et Brzycka[21] qui ont étudié la composition de la phase sigma dans les aciers inoxydables austénitiques à base de chrome, nickel et molybdène où ils ont trouvé que $x = 35$ et $y = 65$ pour ce type d'acier. Les résultats de ces derniers, sont conformes à ceux de Hull qui a aussi étudié la composition de sigma et a trouvé que cette phase a besoin de beaucoup de chrome pour se développer, ainsi la teneur en chrome équivalente est le facteur caractérisant l'aptitude de l'acier austénitique au Cr-Ni et Mo à former ce composé intermétallique et qu'il faudrait au moins 18% de Cr_{eq} pour une apparition de sigma à des traitements thermiques entre 650 et 800°C.

Grot et Spruiell[7], de leur part, se sont intéressés à l'étude de la précipitation de la phase sigma, plus précisément, dans l'acier inoxydable austénitique stabilisé par le titane 316Ti, sujet de la présente étude de recherche. Leurs résultats ont montré que l'ajout du titane à un acier inoxydable austénitique, favorise énormément la formation du composé intermétallique sigma

par rapport à d'autres nuances d'aciers inoxydables austénitiques comme c'est montré sur les diagrammes TTT de la figure 1.8 (a) et (b).

De plus, ils ont mentionné que la recristallisation dynamique, causée principalement par le laminage à froid, pouvait aussi accélérer la précipitation de la phase sigma (figure 1.8 (a) et (c)) de sorte que son apparition a lieu à partir de moins de 2h pour les aciers écrouis tandis qu'il faut plus de 20h pour les non écrouis, à des traitements entre 650°C et 900°C. Ces conclusions sont vérifiées, plus tard, par de nombreux autres chercheurs tels que White[27], Hall[35], plus particulièrement Mandiang[8]. Ce dernier a établi à travers ses recherches les effets de quelques éléments d'aciers austénitiques de types 316Ti sur la cinétique de formation de sigma notamment, l'ajout du phosphore à une teneur de 0.15% en pourcentage massique qui permet de retarder de façon remarquable l'apparition de cette phase par l'augmentation des fractions massives respectives des carbures $M_{23}C_6$ et de la phase chi χ . Ceci conduit donc, à la diminution du Cr_{eq} dans l'acier, tel qu'illustré sur le diagramme de diffraction de la figure 1.9 obtenue à partir des résidus extraits d'un échantillon d'acier austénitique type 316Ti recuit 2000h à 800°C. On peut observer que la précipitation de sigma - raie $(411)_\sigma$ - est, de loin, moins abondante que celle du carbure de chrome - raie $(511)(333)$ de $M_{23}C_6$ - ou du composé intermétallique chi - raie $(111)_\chi$.

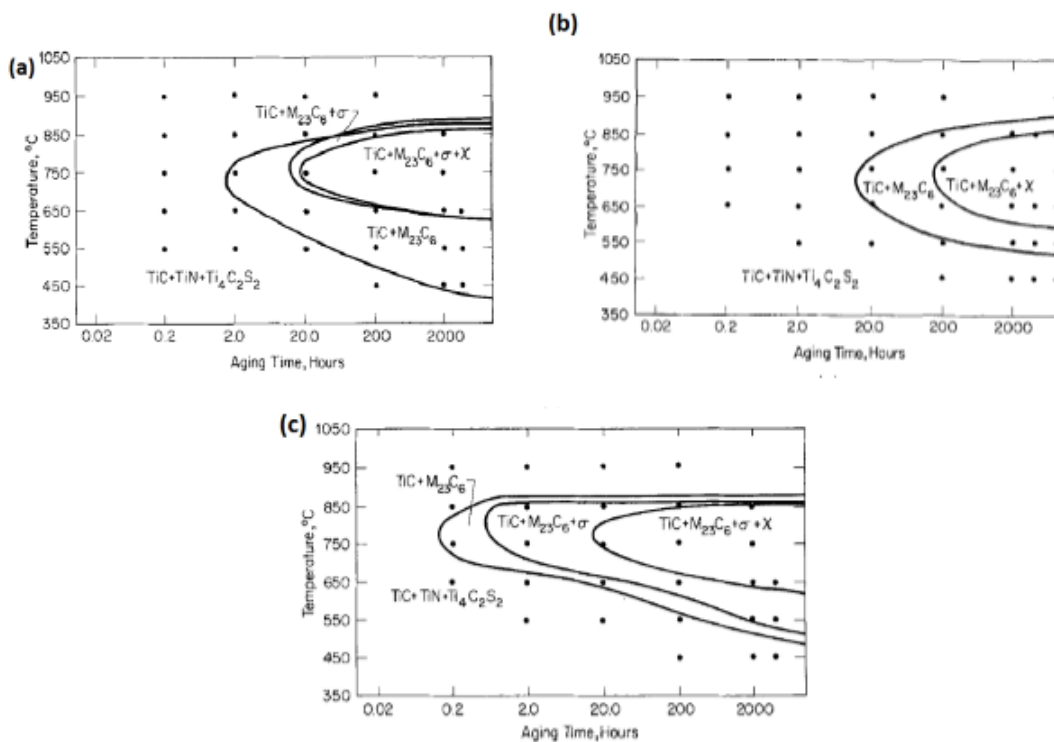


FIGURE 1.8: Diagramme TTT de :(a) acier inoxydable type 316Ti non laminé, (b) acier inoxydable type 321, (c) acier inoxydable type 316Ti avec une réduction de 10% [7]

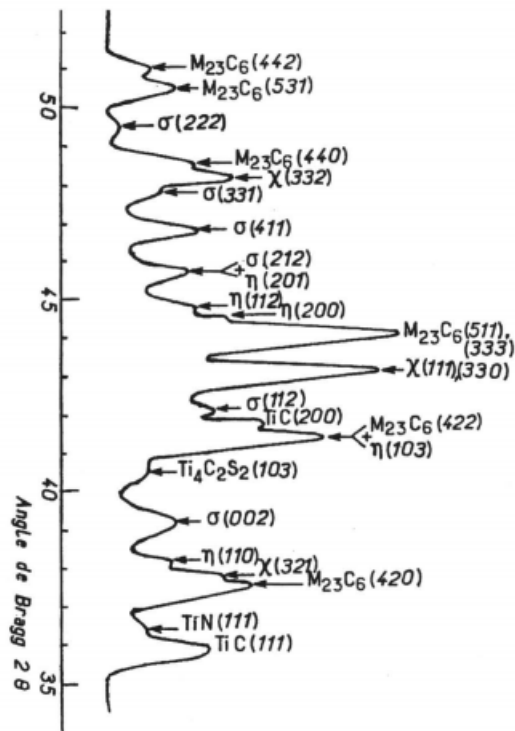


FIGURE 1.9: Diagramme de diffraction des rayons X obtenu à partir des résidus d'extraction électrolytique provenant d'un échantillon d'acier inoxydable type 316Ti recuit 2000 h à 800°C. Les phases dominantes sont le carbure M₂₃C₆ et le composé intermétallique x [8]

Malgré tous cet énorme nombre de recherches consacrées à l'étude de la phase σ dans les aciers inoxydables austénitiques, durant ces dernières années, la compréhension du phénomène de précipitation de cette phase ainsi que de sa cinétique demeurent encore incomplète.

Dans notre étude, on va s'intéresser à la précipitation de la phase σ dans l'acier inoxydable austénitique stabilisé par le titane 316Ti. Des expériences vont être réalisées afin de pouvoir déterminer les sites de sa précipitation à des temps de maintien moins élevés que les études mentionnés préalablement et pouvoir comparer nos résultats aux résultats déjà déclarés. On va ensuite utiliser les résultats de ces expériences pour simuler l'évolution de cette phase et étudier la cinétique de sa formation en utilisant le logiciel de simulation Matcalc.

1.6 Conclusion

La compréhension de la précipitation de n'importe quelle phase dans n'importe quel alliage est extrêmement important et constitue, même, la clé essentielle de la bonne maîtrise de l'industrie car cela permet de contrôler toutes les propriétés du matériau ; la résistance à la corrosion, les caractéristiques mécaniques, les aptitudes au formage, à l'emboutissage et au soudage, recherchées. Ainsi, dans ce chapitre, nous avons essayé, à première vue, de mettre en évidence les différents types d'aciers inoxydables qui existent afin de se familiariser avec quelques notions de microstructures concernant ces alliages. Puis, par la suite, nous avons porté une attention particulière aux aciers inoxydables austénitiques ainsi que la phase intermétallique sigma qui constitue l'ultime but de notre recherche qui porte donc sur le thème de "l'étude de la précipitation de la phase sigma dans l'acier inoxydable austénitique type 316 stabilisé par le titane".

Chapitre 2

La modélisation et la simulation

2.1 Introduction

Nous avons étudié dans le chapitre précédent les aciers inoxydables généralement et les aciers inoxydables austénitiques du type 316Ti ainsi que la précipitation de la phase sigma dans ce type d'acier. Ce chapitre va être consacré à l'étude des processus qui gèrent la précipitation de cette phase. On va d'abord définir chaque phénomène et ensuite voir les logiciels qui permettent de les simuler afin de mieux comprendre le processus.

2.2 Les transformations de phases

On parle de transformation de phase, lorsqu'à l'échelle microscopique, on constate un changement d'état correspondant à une réorganisation dans la matière, où les interactions entre atomes sont modifiées. Il existe deux types de transformations de phases :

- Transformations de phases contrôlées par diffusion
- Transformations de phases sans diffusion

2.2.1 Transformations de phases par diffusion

La diffusion se produit lorsqu'il y a un déplacement aléatoire des atomes ou des lacunes à des distances interatomiques dans le réseau cristallin par effet de l'agitation thermique. Ce mécanisme peut être décrit par une loi macroscopique qu'on appelle la loi de Fick obtenue par analogie aux phénomènes de conduction thermique et électrique.

2.2.2 transformation de phase sans diffusion

Dans le cas où la vitesse de refroidissement est suffisamment rapide, les phénomènes diffusifs à l'origine des transformations de phases ne peuvent pas se produire car les équilibres thermodynamiques ne sont pas continûment atteints. Ce type de transformation donne naissance à des composés hors d'équilibre (qui ne figurent pas sur les diagrammes de phases). Ces transformations correspondent à des mouvements collectifs d'atomes sur des distances inférieures à la distance interatomique. On les appelle aussi transformations par cisaillement ou par déplacement.

2.3 Germination, croissance et coalescence

2.3.1 Germination

La majorité des transformations de phases sont contrôlées par le phénomène de germination, une phase ne peut naître que si un germe précipite et forme un volume avec les autres germes. cela demande la minimisation de l'énergie libre de Gibbs. La germination est donc la formation d'une nouvelle phase distincte à partir d'une phase mère, ces deux phases sont séparées par une interface qui va créer une énergie d'interface faisant varier l'énergie libre du système de façon significative. Dépendant de la surface créée, on distingue deux types de germinations : homogène et hétérogène. Le processus de germination est un processus activé thermiquement et généré par un mouvement atomique.

Germination homogène

Un refroidissement rapide d'une température T_1 à une température T_2 a pour but de créer un gradient de température ΔT qui est la force motrice de la germination homogène. La phase

mère, qui est stable à la température T_1 , devient métastable à la température T_2 et va donc se décomposer en rejetant des atomes pour pouvoir retrouver sa stabilité. Par conséquent, une nouvelle phase va se former à partir du volume créé par les atomes rejetés pour assurer un équilibre thermodynamique entre les phases. Une interface est constituée entre les deux phases et conduit à une barrière d'énergie appelée **énergie d'activation** qui accompagne le processus de germination. La précipitation se fait aléatoirement et nécessite la combinaison de trois énergies :

- $V\Delta G_v$: l'énergie volumique nécessaire pour la précipitation du volume créé par les atomes de la phase mère à une température où la nouvelle phase est stable. Cette énergie est de signe négatif car elle diminue l'énergie libre de Gibbs.
- $A\gamma$: l'énergie surfacique due à la création d'une interface entre la phase mère et la nouvelle phase qui a pour effet d'augmenter l'énergie libre de Gibbs.
- $V\Delta G_e$: L'énergie élastique d'accommodation due à la distorsion du réseau cristallin provoqué par la nouvelle phase.

La formule de l'énergie libre de Gibbs qui caractérise le processus de germination est donnée par :

$$\Delta G = -V\Delta G_v + A\gamma + V\Delta G_e \quad (2.1)$$

Si on admet que l'embryon est de forme sphérique avec un rayon de courbure r , la variation de l'énergie libre de Gibbs est donnée par :

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_e \quad (2.2)$$

La valeur maximale de l'énergie libre de Gibbs ΔG^* est appelée **énergie d'activation** pour la germination et correspond à un rayon critique r^* comme montré sur la figure 2.1. Si la particule qui se forme a un rayon r supérieur au rayon critique ($r > r^*$), son énergie totale ΔG_{tot} va diminuer et continuera de décroître si la taille augmente encore en donnant un germe stable. Par contre si le rayon de la particule est inférieur au rayon critique ($r < r^*$), l'énergie totale ΔG_{tot} du germe va augmenter avec le grossissement de la particule ce qui implique que le germe est énergétiquement instable. Et donc, toute particule de taille supérieure à r^* survivra et croîtra tandis que la particule avec un rayon r inférieur à r^* a tendance à disparaître à cause de son instabilité.

Les expressions de r^* et ΔG^* sont données par :

$$r^* = \frac{2\gamma}{G_v - G_e} \quad (2.3)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v - \Delta G_e)^2} \quad (2.4)$$

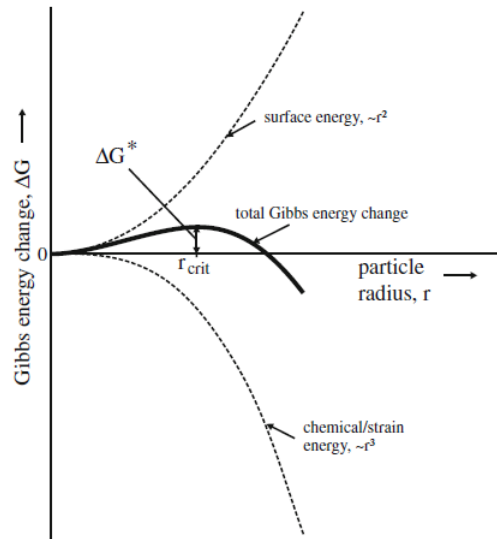


FIGURE 2.1: La variation de ΔG homogène en fonction de r [29]

Comme pour la solidification où la germination homogène a besoin d'une grande surfusion pour se produire, pour qu'une phase puisse précipiter selon le processus de la germination homogène, il lui faut une baisse de température importante c'est-à-dire un gradient de température élevé (la force motrice) pour pouvoir assurer l'énergie nécessaire afin que la précipitation puisse se produire. Ceci étant dit, la germination dans les transformations de phases est, généralement, de type hétérogène où la barrière de l'énergie d'activation est réduite.

Germination hétérogène

La germination hétérogène a lieu dans les défauts structuraux tels que les joints de grains, les dislocations et les inclusions tandis que la germination homogène est complètement au hasard mais elle demande une barrière d'énergie assez élevée comparée à la germination hétérogène. Les défauts structuraux contiennent une grande énergie d'où le favoritisme de la germination hétérogène. Le fait qu'un défaut soit détruit avec la précipitation d'un nouveau germe, une énergie se libère ΔG_d ce qui a pour effet de diminuer l'énergie d'activation du processus.

L'énergie libre de gibbs dans ce cas est donné par :

$$\Delta G_{het} = V(\Delta G_v - \Delta G_s) + A\gamma - \Delta G_d \quad (2.5)$$

Avec :

ΔG_{het} : la variation de l'énergie libre de formation d'un germe.

ΔG_v : la variation de l'énergie libre de formation de la nouvelle phase par unité de volume.

ΔG_s : la variation de l'énergie de contraintes d'accommodation par unité de volume.

$A\gamma$: l'énergie d'interface.

ΔG_d : variation de l'énergie libre du défaut.

Pour notre étude on s'intéresse à la germination hétérogène au niveau des joints de grains d'un germe stable de volume V comme montré dans la figure 2.2.

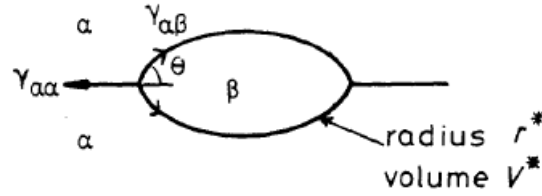


FIGURE 2.2: La formation d'un germe de la nouvelle phase β à partir de la phase mère α [29]

D'après le schéma on peut tirer :

$$2\gamma_{\alpha/\beta}\cos\theta = \gamma_{\alpha/\alpha} \quad (2.6)$$

La variation de l'énergie libre de formation d'un germe stable de volume V est donnée par :

$$\Delta G_{het} = \frac{8\pi\gamma_{\alpha/\beta}^3}{3(\Delta G_v - \Delta G_s)^2}(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \quad (2.7)$$

La différence entre la formule de la germination hétérogène et celle de la germination homogène est le facteur $f(\theta)$ qui est donné par :

$$f(\theta) = \frac{1}{2}(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \quad (2.8)$$

On peut donc écrire :

$$\frac{\Delta G_{het}}{\Delta G_{hom}} = f(\theta) \quad (2.9)$$

$\cos\theta$ contrôle la réduction de ΔG_{het} qui peut être encore plus réduite si la germination se déroule aux extrémités du joint ce qui rendra le processus plus facile.

- Si θ est élevée, les joints de grains deviendront des sites préférables de la germination des grains incohérents avec la matrice et avec une énergie d'interface élevée.
- Si θ est plus faible, les joints de grains seront dans ce cas un site préférable de la germination des grains cohérents avec une énergie d'interface réduite.

La vitesse de germination

La vitesse de germination est donnée par le produit de deux facteurs et elle exprime la vitesse de formation d'un germe. Le premier terme est le nombre de germes qui est donné par :

$$n^* = n_0 \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kt}\right) \quad (2.10)$$

Le deuxième facteur est la probabilité de croissance par l'addition d'atomes pour atteindre le seuil critique qui est également le produit de nombre de sites d'incorporation à la surface du germe et la probabilité d'incorporation.

$$I = n^* A^* \Gamma \quad (2.11)$$

Tel que :

n^* : le nombre de germes.

A^* : le nombre de sites d'incorporation.

Γ : la probabilité d'incorporation.

La probabilité d'incorporation est donnée par :

$$\Gamma = \nu \exp\left(\frac{-\Delta G_D}{k_B T}\right). \quad (2.12)$$

Si on remplace dans la formule de la vitesse on obtiendra :

$$I = n_0 \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T}\right) A^* \nu \exp\left(\frac{-\Delta G_D}{k_B T}\right) \quad (2.13)$$

$$I = \frac{1}{Z} n_0 A^* \nu \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-\Delta G_D}{k_B T}\right) \quad (2.14)$$

$$I = B \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-\Delta G_D}{k_B T}\right) \quad (2.15)$$

Avec :

$$B = \frac{n_0 A^* \nu}{Z}$$

Z : L'indice de Zeldovich il représente la possibilité de redissolution et il varie entre 0.01 et 0.05.

2.3.2 La croissance

Les précipités qui se sont formés par le processus de germination vont maintenant croître à travers l'interface créée entre les deux phases. Les précipités qui vont réussir cette étape sont ceux avec une barrière d'énergie minimale, c'est-à-dire, le volume critique le plus faible et leurs formes doivent être de sorte qu'elles minimisent le plus possible l'énergie d'interface.

Le processus de germination engendre la création d'une interface entre la phase mère et la nouvelle phase, cette interface est mobile et sa mobilité est liée au mouvement des atomes dans la phase mère et à la vitesse de transfert des atomes et donc le flux de transfert qui varie selon la concentration de l'élément qui diffuse. La croissance des précipités peut être contrôlée soit par le mouvement d'interface soit par la diffusion et parfois on a un mode de croissance mixte des deux (la réaction à l'interface+ la diffusion). Ces trois modes sont responsables de la forme finale des précipités.

Il existe trois types d'interface (figure 2.3) qui sont :

- **Interfaces cohérentes** : coïncidence parfaite entre les deux réseaux cristallins des deux phases de sorte à avoir une continuité au niveau de l'interface (figure 2.3 (a)).
- **Interfaces semi-cohérentes** : le désaccord entre les deux phases est plus important ce qui implique l'apparition des dislocations pour accommoder les réseaux cristallins des deux phases (figure 2.3 (b)).
- **Interfaces incohérentes** : discontinuité totale entre les deux réseaux cristallins. C'est le cas au niveau des joints de grains et les interfaces matrice/inclusion (figure 2.3 (c)).

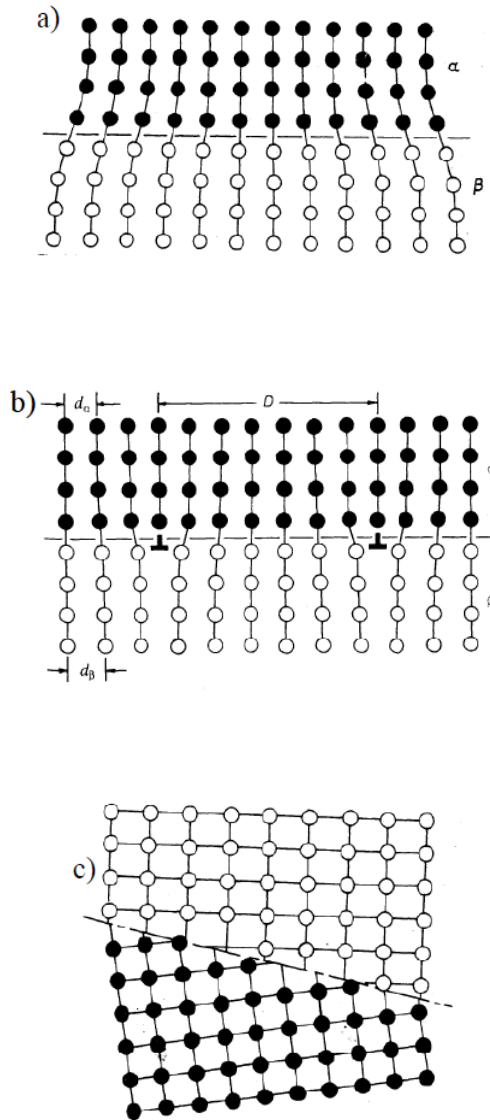


FIGURE 2.3: Différentes formes d'interfaces rencontrées entre deux phases : (a) cohérente, (b) semi-cohérente, (c) incohérente

Notons qu'une interface incohérente est plus mobile qu'une interface cohérente ou semi-cohérente.

Pour qu'un germe croît et survive, ces interfaces doivent migrer soit par glissement des dislocations suivi d'un cisaillement du réseau cristallin qui est le cas de la transformation martensitique, soit par des sauts d'atomes activés thermiquement qui est le cas des transformations des phases diffusives et qui sont ceux qui nous intéressent dans notre étude.

Pour les transformations diffusives et selon la composition chimique, on distingue deux cas :

- cas 1** si la composition chimique est invariable la croissance dépendra de la capacité de l'interface à évacuer l'excès d'atomes et donc elle sera contrôlée par la réaction à l'interface.
- cas 2** si la composition chimique change, le mouvement de l'interface nécessite la diffusion des atomes dans le volume et le mécanisme de la croissance dépendra de sa vitesse.
 - Si la vitesse est élevée la croissance est contrôlée par la diffusion.
 - Si la vitesse est lente la croissance est contrôlée par la réaction à l'interface.
 - Si la vitesse de l'interface est égale à la vitesse de diffusion des atomes en volume la croissance est contrôlée par un mode mixte.

2.3.3 La coalescence

Les germes sont considérés comme instables si leurs énergies libre n'est pas minimale. Pour cela, les petits germes ont tendance à coalescer pour minimiser leurs énergies. Avec la croissance des grains, le taux de coalescence augmente en fonction de la température, cette coalescence peut produire une dégradation des propriétés, une perte de résistance ainsi que la disparition des joints de grains.

Dans chaque précipitation, il y a une différence de taille entre les germes qui est due à la différence dans le temps de germination et croissance, certains embryons sont plus rapide à devenir germes et à croître que d'autres. Ce pendant, la solubilité augmente avec la diminution de la taille d'un germe ce qui a pour effet de créer un gradient de concentration, les germes de petites tailles vont donc se dissoudre et disparaître tandis que les germes de grandes tailles continuent à croître. Par conséquent le nombre totale des particules diminue et le diamètre moyen r augmente. La coalescence est donc la dernière étape qui décidera qui sont les germes qui vont survivre et ceux qui vont disparaître.

2.4 Le modèle de Mirkin-Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (MK-JMA)

C'est un modèle basé sur des équations mathématiques et qui a pour but de déterminer la cinétique des transformations des phases à l'état solide. Ce modèle a été développé en premier lieu pour décrire les transformations isothermes mais il a été ensuite étendu pour couvrir les transformations anisothermes également.

Si on admet qu'une phase β précipite à partir d'une phase α métastable par processus de germination, croissance et coalescence, le modèle MK-JMA pourra déterminer la fraction transformée en fonction du temps. Il a donc besoin d'un regroupement des trois phénomènes physiques (germination croissance et coalescence) qui va permettre d'obtenir les résultats voulu et décrire l'évolution de la précipitation. Or, ce modèle peut être appliqué même en absence de la coalescence.

La cinétique de transformation dépend de la vitesse de germination et la vitesse de croissance ainsi que l'influence mutuelle entre les domaines voisins qui peut être dû à une interpénétration directe ou par compétition entre les atomes et elle est complexes dans la plus part des réactions hétérogène pour traiter analytiquement ce qui nécessite l'adaptation des solutions empiriques.

Par abus de langage, on utilise souvent le terme "fraction transformée" pour décrire le résultat que ce modèle donne mais l'appellation correcte est : le degré de transformation. Ce degré est compris entre les valeurs 0 et 1, et il atteint toujours la valeur 1. En revanche, la fraction transformée peut ne pas atteindre 100% si la précipitation n'est pas complète.

Selon le modèle MK-JMA, la fraction transformée peut être donnée par l'équation suivante :

$$y = 1 - \exp\{-(kt)^n\} \quad (2.16)$$

où y représente le degré de transformation.

k est la constante de vitesse et n est l'indice d'Avrami.

Il est possible d'obtenir ces paramètres en traçant la courbe $\ln \ln \frac{1}{1-y} = f(\ln t)$ qui est une droite. La pente représente le paramètre n et pour k on l'obtient à partir de l'intersection de cette droite avec l'axe (OY).

2.4.1 L'influence de k et n sur la cinétique

Si la réaction obéit à l'équation MK-JMA, l'exposant n et la constante k sont les paramètres qui décrivent la cinétique de la réaction.

k est appelé la constante de vitesse, Si k est supérieure à 1, la réaction est trop rapide et difficile à suivre expérimentalement. Généralement il prend des valeurs assez faibles et inférieures à 1, sa diminution implique une cinétique qui décroît.

n est l'index d'Avrami et il traduit le mécanisme de transformation ainsi que la forme finale du précipité. Chaque type de croissance correspond à une valeur précise de n, il dépend donc du mode de croissance (contrôlée par la diffusion ou par la réaction à l'interface) et il rend compte de la morphologie également. De plus ; cet indice dépend du type de germination et de la géométrie des structures semi-cristallines. Le tableau 2.1 regroupe quelques valeurs de n obtenus par différentes conditions expérimentales de germination et croissance.

Il est à noter que la valeur de n ne dépasse pas 4.

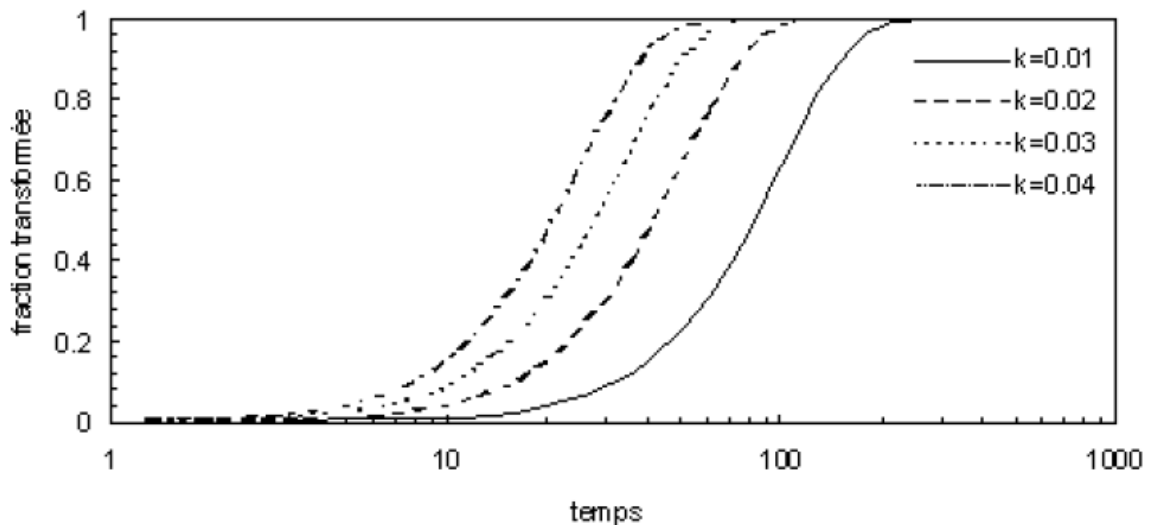


FIGURE 2.4: L'effet de la constante k sur la courbe de MK-JMA [24]

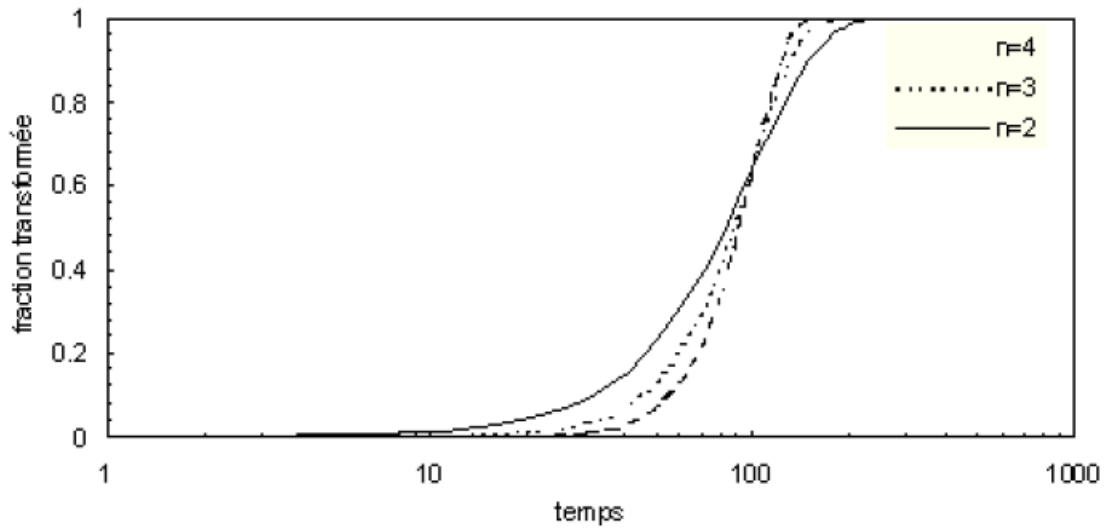


FIGURE 2.5: L'effet de la constante n sur la courbe de MK-JMA [24]

Une transformation est précédée par un temps d'incubation où aucun changement n'a lieu et on remarque que plus k augmente plus ce temps diminue mais cela étant dépendant du matériau étudié.

TABLE 2.1: Les conditions de germinations et de croissance avec les valeurs de l'indice d'Avrami associé [24]

Transformations contrôlées par la diffusion	
Conditions	n
Croissance de sphères après saturation de sites	3/2
Aiguilles et plaquettes très espacées	1
Epaississements des aiguilles	1
Epaississement de plaquettes	1/2
Transformations contrôlées par la réaction à l'interface	
Conditions	n
Vitesse de germination croissante	> 4
Vitesse de germination constante	4
Vitesse de germination décroissante	3-4
Vitesse de germination nulle (saturation des sites)	3
Germination sur les joints de grains (sites saturés)	1

2.5 La simulation

Certains phénomènes physiques peuvent être difficiles à visualiser et à étudier expérimentalement. Ces expériences peuvent être coûteuses, parfois difficile à réaliser et d'autres fois elles nécessitent beaucoup de temps. La science avait besoin de modéliser ce genre de phénomène afin de pouvoir compter sur la simulation numérique pour pouvoir étudier n'importe quel système. La modélisation est basée sur l'établissement d'un modèle mathématique avec des équations qui décrivent l'organisation, le comportement ainsi que le fonctionnement du système. C'est l'étape qui précède chaque travail de simulation afin d'attribuer au phénomène étudié le modèle mathématique qui le décrit le mieux.

La simulation est donc un outil de travail qui est utilisé dans plusieurs domaines afin de décrire, visualiser et montrer le développement du système ainsi que les changements produits lors de son évolution. La simulation se fait sur un modèle et elle montre ce que ce dernier peut faire. Basée sur un logiciel numérique, la simulation permet d'étudier l'effet des différentes variables du procédé et décider les conditions opératoires à tenir et même de prévoir le comportement des matériaux et pouvoir les interpréter avant la réalisation finale afin d'éviter les propriétés défavorables et de permettre une longue durée de vie à l'installation. Ce qui réduit le coût dépenser dans un projet de construction et fait gagner le temps de l'étude. Dans le domaine des matériaux, plusieurs logiciels sont utilisés afin de décrire leurs propriétés, déterminer les paramètres intrinsèques des alliages ou même des éléments purs, d'interpréter le phénomène de transformation des phases par exemple sans avoir à faire des expériences et en se basant sur les caractéristiques du matériau seulement comme sa composition chimique et la température du traitement voulu.

2.6 Les logiciels de la simulation thermocinétique

La simulation thermodynamique et thermocinétique est devenue une approche importante pour comprendre les propriétés des matériaux ainsi que les processus des transformations de phases et pour pouvoir visualiser l'évolution des précipités et avoir les différents paramètres. Le calcul thermodynamique s'est évolué de plus en plus grâce aux bases de données développées pour chaque matériau et plusieurs logiciels ont été introduits pour résoudre les différents problèmes du domaine entre autres : le soudage, la fusion/solidification, la corrosion, les traitements thermiques et les traitements de surfaces. On introduit en ce qui suit, le logiciel que nous avons utilisé dans le cadre de ce travail.

2.6.1 Matcalc

Le logiciel Matcalc, abréviation de materials calculator, est un logiciel de simulation de la thermocinétique des différents alliages métalliques. Il a été développé en 1993 par des Autrichiens et utilisé la première fois par Ernst Kozeschnik de l'université de Graz dans sa thèse de doctorat (modélisation de la précipitation à l'état solide) pour simuler la cinétique de précipitation dans un acier.

Actuellement, Matcalc devient un outil indispensable et nécessaire dans le domaine de la métallurgie et il est capable de simuler plusieurs phénomènes tels que l'évolution de la microstructure, la croissance des grains, la recristallisation et plusieurs autres phénomènes et processus de transformations de phases solide et de la précipitation.

Le logiciel Matcalc utilise la théorie de la germination et croissance pour simuler l'évolution des précipités. Il est basé sur deux modèles : SFFK (Svoboda Fischer Fratzl Kozeschnik) qui

rassemble les précipités qui ont les mêmes propriétés dans une classe et suit l'évolution de cette classe au lieu de prendre chaque précipité individuellement, le modèle Becker Doring qui regroupe l'ensemble des équations pour décrire cette évolution. Les éléments de l'alliage, leurs compositions ainsi que les phases (la matrice et la phase qui précipite) et la température ainsi que les sites de germination sont les données à fournir. En revanche on pourra avoir à la fin du calcul, des graphes représentatifs de la précipitation comme l'évolution de la taille des grains par exemple, la force motrice et la composition des germes ainsi que les phases présentes à chaque étape.

2.7 Conclusion

Les modèles mathématiques utilisés pour la modélisation de la précipitation des phases ainsi que les logiciels développés pour la simulation de son évolution ont rendu le phénomène des transformations de phases plus accessible pour l'étude. Dans ce chapitre, on a mis en évidence les différents modèles qui caractérisent la précipitation de la phase sigma dans l'acier inoxydable austénitique 316Ti qui est le but de notre étude. On a aussi parlé du logiciel qu'on a utilisé pour simuler sa précipitation

La partie pratique

Chapitre 3

Techniques expérimentales

3.1 Introduction

Avant de pouvoir étudier n'importe quel phénomène et faire des hypothèses, il faut passer par plusieurs essais expérimentaux pour avoir un résultat à discuter. Dans ce chapitre on va présenter le matériau qu'on a utilisé et expliquer la méthodologie de notre travail ainsi que toutes les expériences réalisées et nécessaires pour atteindre les objectifs de la présente étude. On va ensuite s'appuyer sur les résultats expérimentaux afin de simuler la précipitation de la phase sigma dans l'acier inoxydable austénitique 316Ti.

3.2 La composition chimique

La détermination de la composition chimique a été réalisée sur l'acier à son état de réception en utilisant le spectromètre à étincelle de type FOUNDRY-MASTER Pro® (figure 3.1). Cette analyse a donné la composition chimique du matériau comme indiqué dans le tableau ci-dessous.

TABLE 3.1: La composition chimique

L'élément	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Ti	Si	Cu	C	W	Co	V	N
wt%	Balance	17.5	10.6	2.06	1.15	0.402	0.271	0.22	0.05	0.128	0.112	0.0861	0.003

Principe du fonctionnement du spectromètre à étincelle de type FOUNDRY-MASTER Pro®

Le principe de l'analyse est de faire fondre une partie de la surface du métal à l'aide d'un arc électrique, l'énergie élevée contenue dans l'étincelle va générer un plasma qui va émettre une lumière. Son spectre va ensuite être analysé et mesuré grâce au dispositif à couplage de charge DCC (puces à semi-conducteur sensibles à la lumière) pour attribuer la mesure à chaque élément. En dernier lieu, le résultat va être directement affiché sur l'écran de l'ordinateur.



FIGURE 3.1: Spectromètre à étincelle de type FOUNDRY-MASTER Pro [3]

3.3 Les traitements thermiques

Les aciers inoxydables peuvent subir des traitements thermiques dans le but d'améliorer leurs propriétés mécaniques telles que la dureté, ou pour améliorer leurs résistances à la corrosion.

Ces améliorations sont généralement obtenues par précipitation de plusieurs phases qui seront responsables de l'augmentation de la dureté par exemple. Le but de notre étude est d'étudier la précipitation de σ qui est une phase fragile et indésirable car elle provoque la fragilité de l'acier. Une bonne compréhension du processus de sa formation et son évolution, permettra de contrôler sa formation et de l'éviter.

Les échantillons ont subi deux traitements thermiques comme montré dans la figure 3.2 pour aboutir à une structure contenant la phase sigma qui est le sujet de notre étude. Les deux traitements ont été réalisés au niveau du centre de recherche en technologie industrielle CRTI.

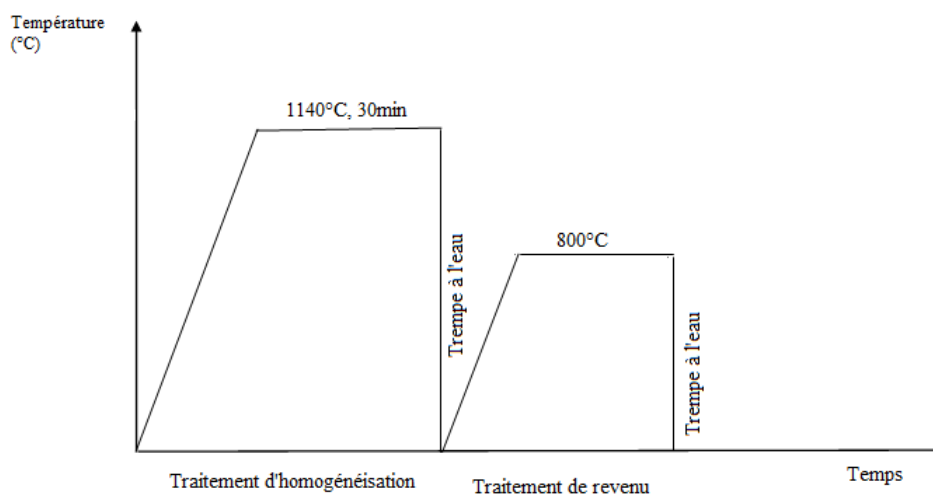


FIGURE 3.2: Cycle thermique des traitements thermiques appliqués

• Le premier traitement : traitement de mise en solution

Il s'agit d'un cycle de chauffage, maintien et refroidissement rapide qui permet d'homogénéiser la microstructure de l'acier et de faire dissoudre toutes les phases secondaires.

Les échantillons ont été chauffés à une température égale à 1140°C puis maintenus à cette même température pour une durée de 30 min, durant ce temps les éléments de soluté vont dissoudre et diffuser pour avoir une bonne homogénéisation et une structure monophasée austénitique. De plus, les grains vont grossir. Ce maintien est suivi d'un refroidissement à l'eau (hypertrempe) qui permet de figer la microstructure.

A l'ambiante, la structure est monophasée austénitique métastable, et comme chaque système a tendance à retrouver sa stabilité, un deuxième traitement est nécessaire pour le retour à l'équilibre de cette phase. Signalons que la phase ferritique δ peut apparaître au-dessus de 1100°C et donc au niveau de la microstructure on peut observer des plages ferritiques mais qui sont d'un pourcentage négligeable.

• Le deuxième traitement : traitement de revenu

Ce traitement permet un retour à l'équilibre de l'austénite et d'avoir la phase sigma dont on souhaite suivre l'évolution.

Les échantillons ont été placés dans le four une fois que sa température ait atteint 800°C, cette température a été choisie car elle appartient au domaine d'existence de la phase sigma. Ce chauffage est suivi d'un maintien à des temps différents (20min 1h30, 3h, 8h 16h et 24h, 72h et 120h) dans le but de suivre et étudier l'évolution de cette phase et déterminer le début de sa précipitation.

Une trempe à l'eau met fin au traitement de revenu et permet de figer la microstructure

3.4 Préparation métallographique des échantillons

La principale exigence d'un échantillon métallographique c'est d'avoir une surface représentative du matériau à étudier qui soit lisse, plate, brillante ainsi que, chimiquement attaquée pour révéler tous les détails de la microstructure. En plus, la taille de l'échantillon doit être forcément compatible avec la platine du microscope ainsi que tout autre instruments et matériels de caractérisation utilisés dans l'étude visée. Les étapes de préparation de tels échantillons sont les suivantes : le découpage, l'enrobage, le polissage et l'attaque chimique ou électrolytique.

3.4.1 Le découpage des échantillons

La première étape dans le processus de préparation métallographique est bien évidemment le découpage des échantillons. Dans notre cas, nous avons découpé des échantillons de taille 1cmx0.5cmx0.05cm à partir d'une tôle reçue directement de l'industrie à l'aide d'une tronçonneuse de type Struers Accutom-5 équipé d'un disque de découpage spéciale pour l'acier inoxydable de la marque Struers 40A25 montré sur la figure 3.3.

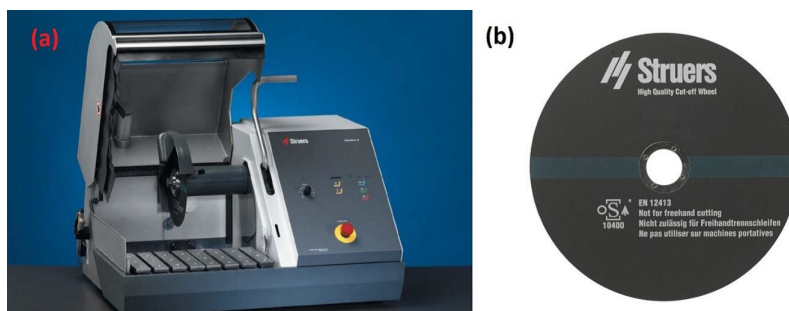


FIGURE 3.3: (a) Tronçonneuse Struers Discotom-6. (b) Disque de découpage Struers 40A25

3.4.2 l'enrobage

L'enrobage consiste en l'intégration de l'échantillon dans une poudre de résine durcissable sous application de la chaleur et de la pression. Cette étape permet de recouvrir toutes les surfaces de l'échantillon, à part celle qui soit représentative du matériau destinée à être étudiée, et ceci afin de permettre de le manipuler aisément surtout quand les dimensions de ce dernier sont relativement petites et assurer la planéité de la surface lors du polissage. Il existe deux types de méthodes d'enrobage : enrobage à chaud et enrobage à froid. Le choix d'une méthode ou d'une autre doit parfaitement respecter la microstructure de l'échantillon car la température et

la pression sont les deux facteurs les plus susceptibles de l'endommager. L'enrobage à froid est appliqué sur des échantillons de nature poreuse et qui contiennent des fissurations ou la résine viendra combler les vides, par contre, l'enrobage à chaud est préférable pour la rapidité de la manipulation, de plus, la température et la pression appliquées n'altèrent pas la microstructure.

Pour la présente étude, nous avons opté pour un enrobage à chaud sur une enrobeuse de type Struers Labopress-1 présentée sur la figure 3.4 (a). Pour bien faire fondre la résine et obtenir des échantillons de forme cylindrique de 3 cm de diamètre (figure 3.4 (b)), l'enrobeuse est réglée à 180°C de température et à force de pression de 25KN pendant quelques minutes et pour ainsi terminer le processus avec un refroidissement à l'eau.

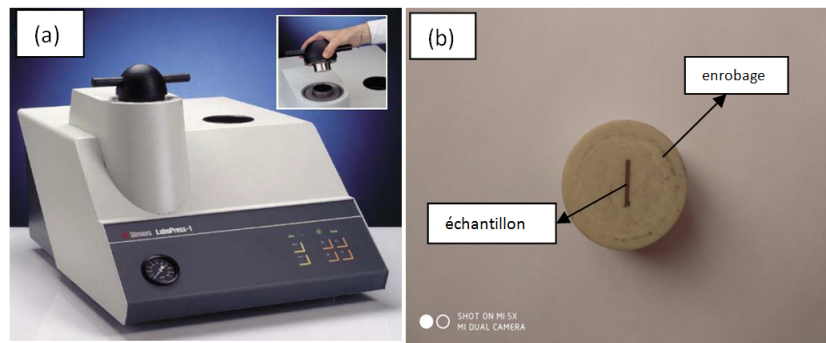


FIGURE 3.4: (a) Enrobeuse de type Struers Labopress-1, (b) Echantillon enrobé

3.4.3 Le polissage

L'étape du polissage est réalisée dans le but d'éliminer les petites déformations de la surface des échantillons, la rugosité causée par l'opération du découpage et également la couche d'oxydes superficielle dont la microstructure n'est pas représentative du matériau. A l'issue de cette étape, on est sensé obtenir des échantillons à surfaces planes, brillantes et exemptes de rayures avec un effet miroir. Pour cela, le polissage est réalisé en deux parties :

- **Polissage grossier** : dans cette étape, les échantillons sont polis sur des papiers abrasifs de granulométrie 800, 1000, 1200, 2000, 4000. Ces papiers sont fixés sur les disques d'une polisseuse tournants à vitesse élevée accompagné d'un rinçage continu avec un lubrifiant, qui est l'eau, pour éviter l'échauffement des échantillons à cause du frottement avec le papier abrasif. Un changement de la direction du polissage de 90°C et un nettoyage entre chaque changement de disque procurent de meilleurs résultats en un temps minimal. A la fin du polissage grossier, presque la quasi-totalité des rayures aura disparu et l'effet miroir apparaîtra sur la surface de l'acier.
- **Polissage de finition** : cette partie du polissage est effectuée délicatement sur du papier feutre et en utilisant cette fois-ci, une solution d'alumine de granulométrie 0.5 μm puis 0.03 μm , comme lubrifiant jusqu'à obtention de surfaces d'une brillance plus prononcée et l'effet miroir complètement net.

Pour finaliser l'opération de polissage, les échantillons sont rincés un à un avec de l'éthanol puis nettoyés à l'eau distillé et pour terminer, ils sont bien séchés. Ainsi, une fois la préparation des échantillons est achevée, on va par la suite procéder à l'étape de l'attaque chimique/électrolytique.

3.4.4 L'attaque chimique ou électrolytique

L'attaque chimique consiste en un traitement de la surface polie avec un réactif chimique qui provoque une dissolution différentielle des composants microstructuraux du matériau ayant une composition chimique différente, donnant un contraste de couleurs et de formes lorsque l'échantillon est soumis à la lumière du microscope optique. Ainsi tous les détails de la microstructure du matériau sont révélés ; les différentes phases, précipités, joints de grains en plus des dislocations et des déformations. Lorsque ce processus est soumis à une différence de potentiel avec l'échantillon à étudier étant l'anode, la cathode étant souvent une plaque de platine et le réactif chimique représente l'électrolyte, dans ce cas on parle donc, d'attaque électrolytique.

Ainsi, nous avons réalisé une attaque électrolytique sur l'appareil Struers LectroPol-5 (figure 3.5) avec une solution de KOH 20N (56g de KOH solide dissous dans 50ml de H_2O) et une tension de 7V. Il est à noter que le temps d'immersion n'était pas le même pour tous les échantillons, pour les échantillons dont le temps de revenu était de 20 min à 8h, le temps d'immersion dans le bain électrolytique était de 30 secondes tandis que pour les échantillons traités dont le temps de maintien était plus long (16h et 24h) seulement 20 seconde étaient suffisantes.



FIGURE 3.5: Appareil d'attaque électrolytique

3.5 Analyse métallographique

3.5.1 Microscope optique

La première observation qui suit la préparation métallographique est l'observation par microscope optique, ça nous a permis d'observation de la microstructure des différents échantillons traités à l'échelle microscopique et de visualiser la précipitation de la phase sigma avant d'aller loin dans les analyses. Le microscope optique qu'on a utilisé est de type Nikon Eclipse LV100ND (figure 3.6) équipé d'une caméra de type Nikon DS-Fi2 et qui se trouve au niveau de la vision DMM (Division Métallurgie Mécanique) du CRTI. On a varié le grossissement de x50 à x1500 afin de pouvoir prendre des images de la microstructure.

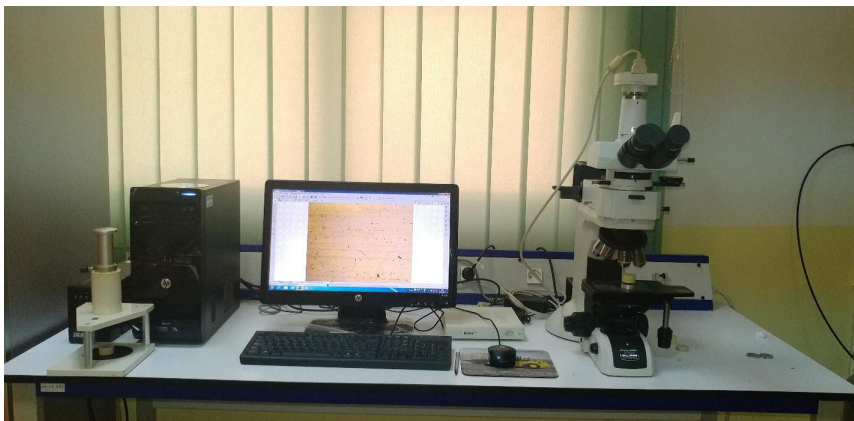


FIGURE 3.6: Microscope optique Nikon Eclipse LV100ND du CRTI [3]

3.5.2 Microscope électronique à balayage MEB

Afin d'approfondir notre étude et de confirmer les résultats obtenus par la microscopie optique, on a réalisé l'analyse par microscope électronique à balayage. Le microscope qu'on a utilisé est de type "ZEISS Gemini SEM 300" (figure 3.7) qui est relié à un système de micro-analyse EDAX et qui se trouve au niveau du CRTI.



FIGURE 3.7: Microscope électronique à balayage MEB "MEB ZEISS Gemini SEM 300"

Principe

Le microscope électronique à balayage permet de visualiser les matériaux en relief, avant de procéder, il faut que le matériau soit conducteur et pour cela la résine de l'enrobage doit être conductrice sinon il faut soit la retirer soit utiliser un papier aluminium pour couvrir l'échantillon. Comme la résine qu'on a utilisée n'est pas conductrice, on a couvert les échantillons avec du papier aluminium conducteur avant de les placer sur le port-échantillon.

Une fois l'échantillon placé sur le porte échantillon, il est bombardé avec un faisceau d'électrons de tension qui varie entre 0.5 et 30kV (10kV et 15kV dans notre cas). L'interaction entre les électrons et la surface du matériau provoque la formation des électrons secondaires qui vont

être amplifiés et convertis en un signal électrique pour refléter l'image en relief. Ce processus est réalisé dans plusieurs points.

3.5.3 Spectromètre à fluorescence X à dispersion d'énergie (EDAX)

Dans le but d'avoir la composition chimique des phases, on a utilisé l'analyse ponctuelle par EDAX (Energy Dispersive X-ray fluorescence) sur des parties de l'échantillon jugées représentatives, les phases et les joints de grains qui les séparent, pour pouvoir confirmer les hypothèses faites sur l'endroit de précipitation de la phase sigma ainsi que sa composition chimique.

Principe

Les rayons X utilisés dans l'EDAX sont le résultat du faisceau d'électrons qui bombarde l'échantillon. Ce faisceau d'électrons est de faible longueur d'onde et il va exciter les atomes qui vont passer de l'état fondamental à un état excité instable. Ces atomes vont essayer de revenir à l'état stable par automatisme en libérant de l'énergie sous forme de photons X qui engendrent des défauts (paires électron/trou), puisque la configuration électronique d'un atome est propre à lui, chaque atome va émettre sa propre énergie ce qui va donner naissance au phénomène de fluorescence qui est une émission secondaire des rayons X (une réflexion).

L'analyse de ces rayons X secondaires va permettre de déterminer la nature des éléments présents dans l'échantillon ainsi que leurs concentrations massique. En regardant le spectre en énergie on peut détecter les éléments présents à l'aide des pics et la hauteur des pics permet de déterminer leurs quantités.

3.6 Caractérisation

3.6.1 Traitement d'image par Image J

On a utilisé le logiciel de traitement d'images "Image J" dont l'interface d'utilisation est montrée sur la figure 3.8 pour la mesure de la taille des grains de chaque échantillon à partir des images obtenus par le microscope optique.

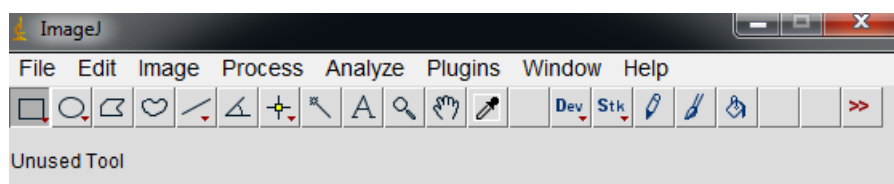


FIGURE 3.8: Interface d'utilisateur du logiciel de traitement d'image Image J

Cette analyse a été faite en suivant les étapes suivantes :

- Choisir une bonne image représentative de la microstructure du matériau et l'ouvrir à partir du logiciel image J puis y effectuer dessus les réglages nécessaires concernant l'échelle à utiliser et les unités de mesure adaptées (figure 3.9(a)) ;
- Ensuite, tracer une ligne qui soit aussi longue que possible sur l'image(figure 3.9 (b)) et noter sa longueur donnée automatiquement par image J(figure 3.9 (c)) que nous appellerons L, sans oublier de calculer le nombre d'intersection de joints de grains avec cette ligne (appelons ce nombre N) ;
- Calculer la taille moyenne des grains G sur cette ligne comme suite : $G = \frac{L}{N}$

- Puis, refaire cette étape plusieurs fois en traçant d'autres lignes dans différentes directions, plus le nombre de lignes tracées est élevé, plus le résultat est meilleur en calculant à chaque fois la taille moyenne des grains G_i sur chaque ligne ;
- En fin, la taille moyenne des grains de la microstructure étudiée sera la moyenne des G_i obtenues.

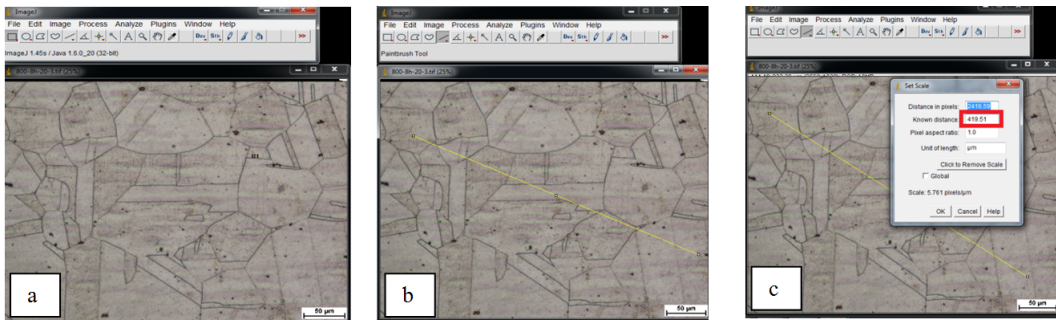


FIGURE 3.9: Etapes de calculs de la taille des grains avec Image J

3.6.2 La micro durezza

Afin de pouvoir déterminer l'influence de la phase sigma sur l'acier inoxydable 316Ti, on a réalisé des essais de micro durezza à l'aide d'un microduromètre de type Wilson VH3300 (figure 3.10). La charge qu'on a utilisé est de 0.3 Hv avec un système matriciel pour chaque échantillon (matrice carrée 3x3).

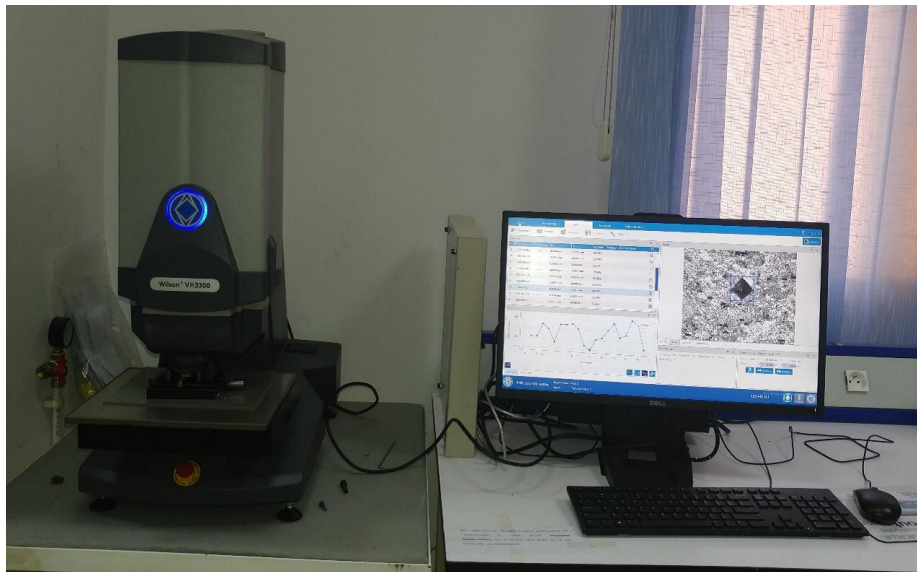


FIGURE 3.10: Microduromètre Wilson VH3300 [3]

Principe

La durezza est la capacité d'un matériau à supporter une déformation irréversible c'est-à-dire une déformation plastique. En revanche, la micro durezza permet des mesures localisés pour déterminer la durezza d'une phase dans un échantillon polyphasé.

Le principe est d'enfoncer un pénétrateur, suffisamment dur pour ne pas être déformé par le matériau, sur la surface de l'échantillon sous une charge bien défini et des vitesses contrôlées.

Le pénétrateur va laisser une empreinte dont les dimensions vont être mesurées. La forme et la nature du pénétrateur dépendent de la méthode employée.

L'essai qu'on a effectué est de type Vickers et le pénétrateur a une forme de pyramide droite à base carrée et la charge est de 0.3 Hv la mesure de microdureté se fait par la mesure des diagonales de l'empreinte à l'aide d'un microscope muni d'un micromètre oculaire. La mesure est faite automatiquement par la machine qui donnera la variation de la dureté des différents points qu'on a choisis.

3.7 Logiciels de simulation MatCalc

La simulation est devenue une étape importante dans l'étude de la précipitation des phases, on a utilisé le logiciel MatCalc pour les calculs thermodynamiques ainsi que pour l'étude de la cinétique.

Le logiciel MatCalc a été utilisé pour simuler la cinétique de la précipitation de la phase sigma. L'insertion des données consiste à définir la composition chimique de l'alliage et la température de travail en premier lieu ainsi que les phases (la matrice et la phase qui précipite). Il faut aussi définir les bases de données thermodynamiques nécessaire afin d'assurer un fonctionnement correct. Avant de lancer le calcul, il faut introduire les hypothèses nécessaires comme les sites de germination, la forme des précipités, la taille des grains et la matrice... Ensuite on sélectionne la base de donnée pour la diffusion et la température du maintien isotherme mais aussi le temps estimé de la transformation. Une fois le calcul lancé, le logiciel va classer les précipités ayant les mêmes propriétés et la même taille dans une classe et continuer ainsi à chaque pas de calcul. A la fin on obtiendra des résultats concernant chaque classe et des graphes qui montrent l'évolution de la taille des précipités, le nombre de germes et même la fraction transformée comme montrer dans la figure. L'interface du logiciel contient trois fenêtres : « output », « phase détails » et « phase summary » comme montrer sur la figure. Cela permettra de connaître les phases présentes à la température de travail ainsi que leurs compositions. Dans la fenêtre « output » on obtiendra les propriétés thermodynamique qui caractérisent chaque étape de calcul après la fin du calcul.

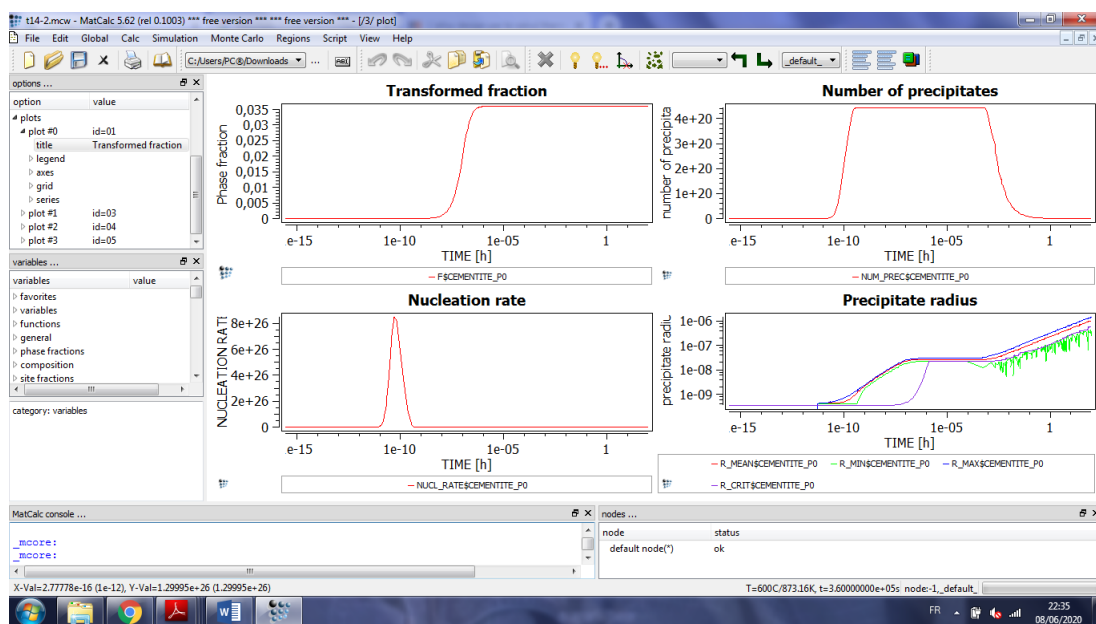


FIGURE 3.11: L'interface graphique du logiciel MatCalc

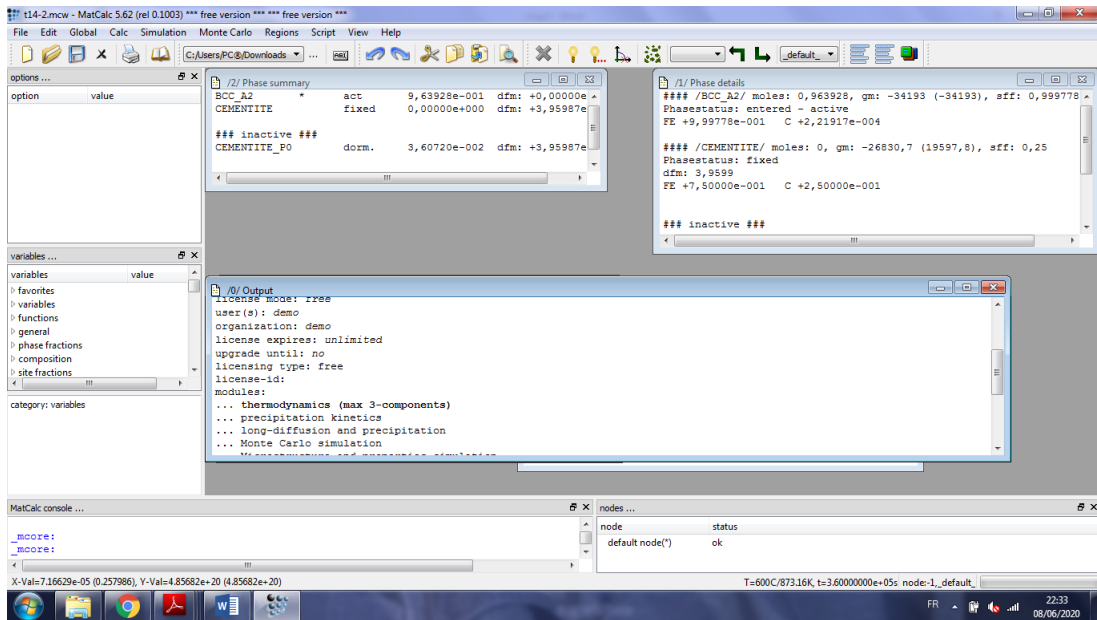


FIGURE 3.12: L'interface d'utilisateur du logiciel MatCalc

3.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'intégralité des techniques expérimentales ainsi que les appareils, matériels et logiciels utilisés durant ce travail de recherche. Les résultats obtenus à travers toutes ces expérimentations seront présentés et discutés de façon détaillée dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Interprétation des résultats et simulation

4.1 Introduction

Ce chapitre est divisé en deux parties, on va d'abord présenter les résultats expérimentaux et les discuter afin de voir les sites de précipitations de la phase sigma ainsi que sa composition chimique et l'influence des éléments d'additions. Ensuite, on va réaliser une simulation de la précipitation de la phase sigma, à l'aider du logiciel MatCal, les fractions molaires des phases ainsi que le taux de sigma en fonction du temps à 800°C. Une étude de la cinétique de précipitation va être abordée également.

4.2 Microscopie optique

4.2.1 Etat de réception

La figure 4.1 représente la microstructure de l'acier inoxydable austénitique 316Ti à l'état de réception.

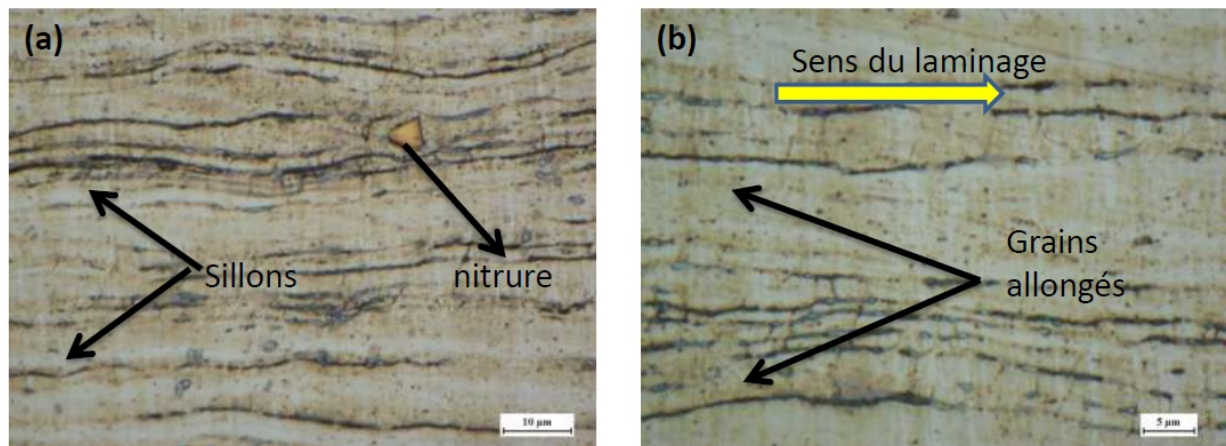


FIGURE 4.1: Microstructure à l'état de réception obtenue avec microscopie optique (a) : x1000, (b) : x1500

Les images de microscopie optique ci-dessus montrent que la microstructure de l'échantillon à l'état de réception est composée de :

- Grains austénitiques de forme allongée qui caractérise la microstructure d'un acier inoxydable austénitique déformé suivant le sens du laminage indiqué sur la figure 4.1
- Particules de nature jaunâtre intégrées dans la matrice austénitique dont on va déterminer la nature par la suite à partir de l'analyse de leur composition chimique ;
- Une structure en bande caractérisée par des lignes en forme de sillons causée par l'effet mécanique de la déformation lors du laminage. En effet, il se peut que lors du laminage de l'acier, de petites particules très dures provenant des laminoirs aient interféré le matériau ayant causé des déformations plastiques au niveau de la microstructure.

4.2.2 Etat de mise en solution

Sur la figure 4.2 ci-dessous, on remarque que les grains austénitiques allongés sont devenu équiaxes, après un traitement de mise en solution. Ce traitement avait pour but d'homogénéiser

la microstructure et la rendre monophasée (structure austénitique de réseau cristallin CFC).

On remarque aussi la présence de macles illustrées sur la figure 4.3 qui sont une propriété typique des aciers austénitiques. De plus, les particules jaunâtres avec une forme carrée quasi-parfaite (figure 4.4) et la structure en bande existent encore, même après le traitement de mise en solution.

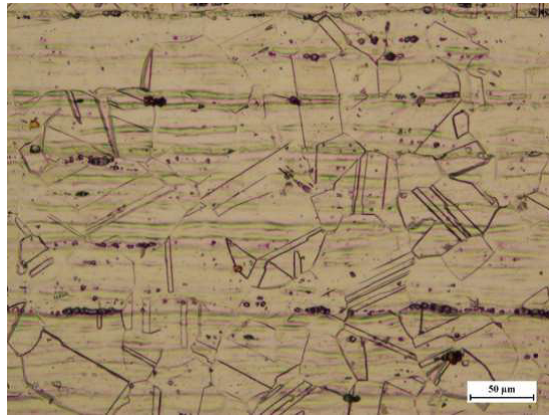


FIGURE 4.2: Microstructure avec microscope optique de l'alliage à l'état de mise en solution

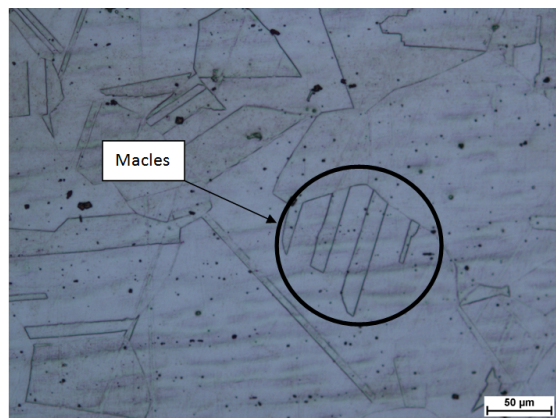


FIGURE 4.3: Microstructure de l'alliage à l'état de mise en solution avec présence de macle



FIGURE 4.4: Mise en évidence de la particule jaunâtre (nitride de titane) de l'acier à l'état de mise en solution par microscopie optique

4.2.3 Traitement de revenu pendant 20min et 1h30

La figure 4.5 représente la microstructure des échantillons obtenus après un revenu à 800°C pendant un temps de maintien de 20min et un temps de maintien de 1h30 :

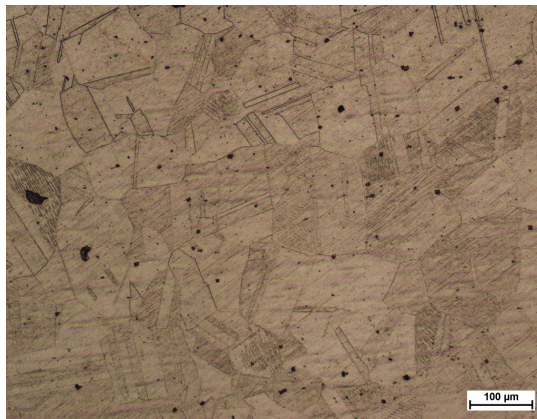
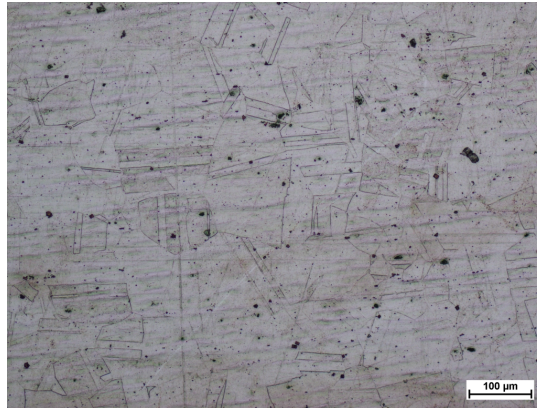


FIGURE 4.5: Microstructure avec microscope optique de l'alliage après traitement de revenu à 800°C (a) : 20 min (b) : 1h30

Après un traitement de revenu à 800°C de l'alliage pendant 20 min la microstructure reste inchangée et semblable à celle de l'état de mise en solution, aucune précipitation n'a eu encore lieu jusqu'à présent. Par contre, à 1h30 on remarque l'apparition de zones où les joints de grains sont devenus plus foncés sur la figure 4.5 (b), il s'agit de la précipitation d'une nouvelle phase qui n'est autre que la phase sigma.

4.2.4 Traitement de revenu pendant 8h, 16h et 24h

La figure 4.6 suivante montre le résultat de la microscopie optique des échantillons traités à 800°C pendant 8h, 16h et 24h :

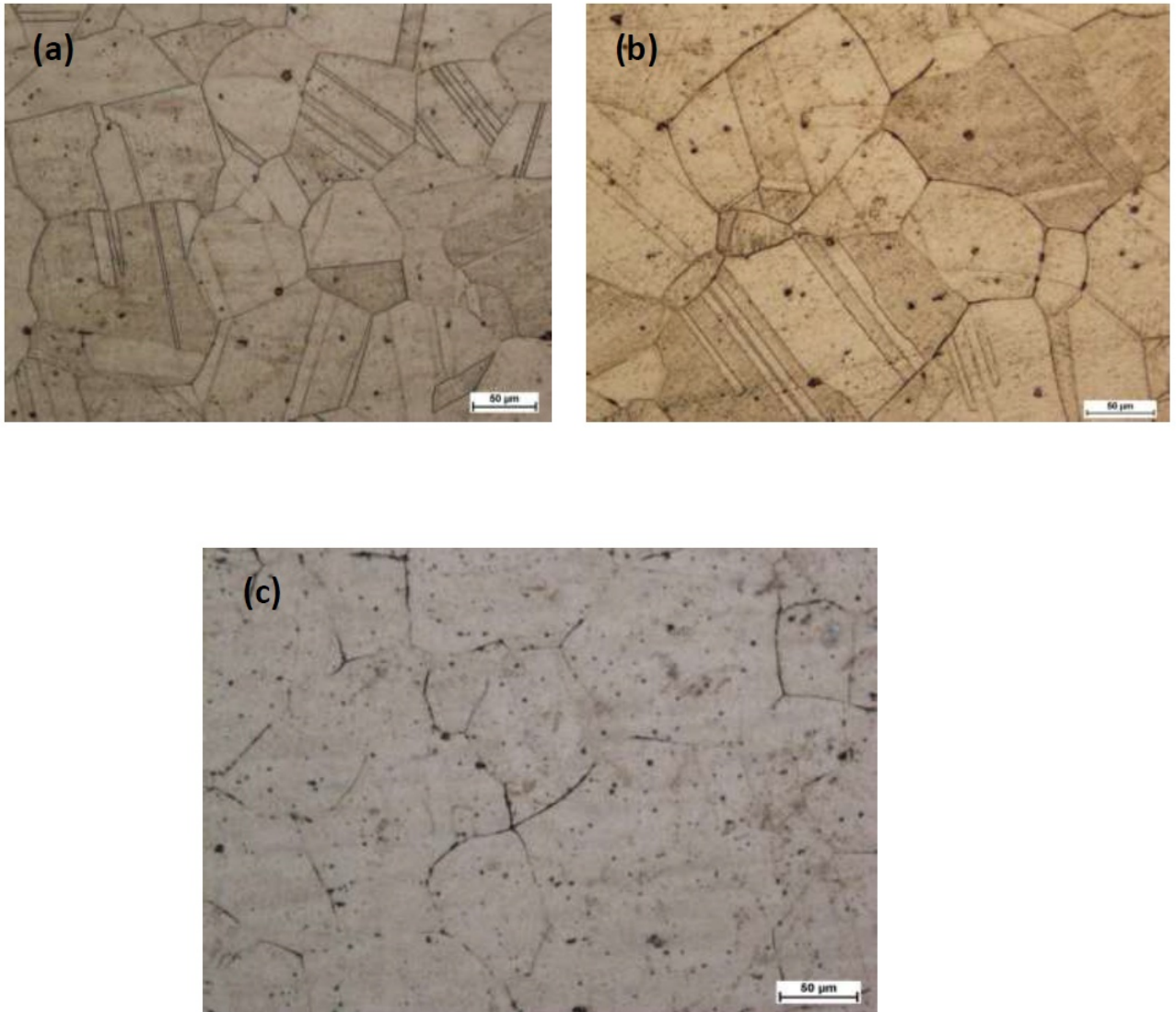


FIGURE 4.6: Microstructures après traitements à 800° pendant (a) : 20 min (b) : 8h (c) : 24h

A partir d'un temps de revenu de 8h, ces traces de précipitation sur les joints de grains deviennent de plus en plus prononcées, et encore plus, après un temps de revenu de 16h, la phase sigma continue donc de se former jusqu'à devenir plus abondante après 24h. Ceci pourrait être parfaitement confirmé en comparant les microstructures des échantillons traités pendant 8h avec ceux qui sont traités pendant 24h de la figure 4.7.

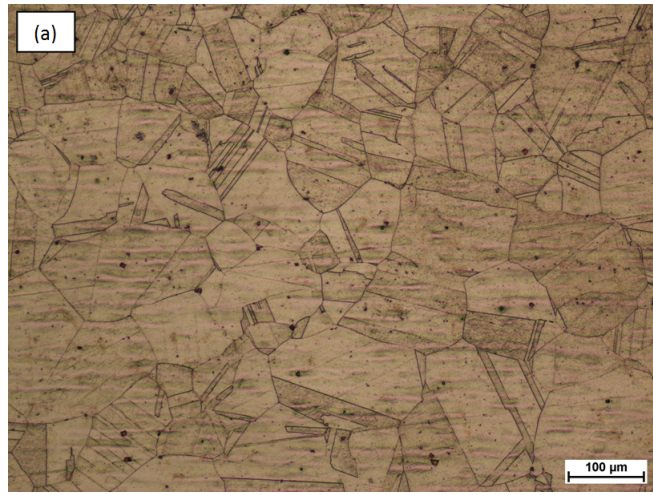


FIGURE 4.7: Microstructure obtenu à partir du microscope optique de l'échantillon traité à 800°C pendant : (a) 8h, (b) 24h

Cette précipitation a eu lieu sous forme de particules noirâtres allongées le long des joints de grains (figure 4.8) et des joints de grains doublés, ainsi qu'au niveau des points triples comme montré sur la figure 4.9.



FIGURE 4.8: Précipitation de sigma au niveau des joints de grains

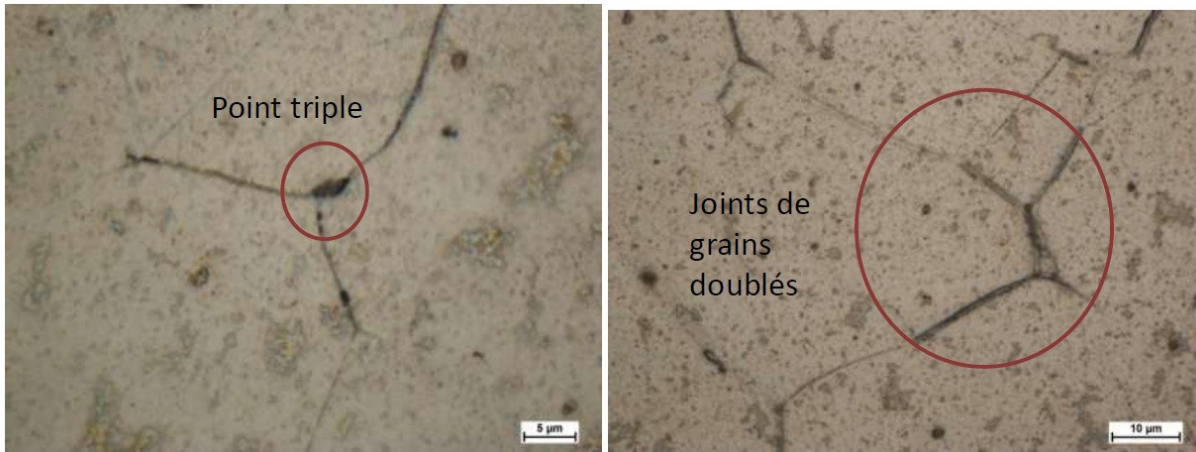
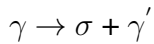


FIGURE 4.9: Précipitation le long des joints de grains doublés et sur les points triples de la phase sigma par microscopie optique

Discussion

Les résultats obtenus par la microscopie optique ont montré que la phase sigma précipite principalement au niveau des joints de grains ainsi qu'aux points triples, ces sites de germination sont hautement énergétiques ce qui fournit l'énergie nécessaire pour la formation des germes de la nouvelle phase. Cette précipitation se fait directement à partir de l'austénite suivant la réaction :



Toutefois, dans notre cas, la formation de sigma à partir d'une transformation eutectoïde (ferrite \Rightarrow sigma + austénite résiduelle) que Singhal et Martin[2] ont mentionnée dans leurs travaux, est exclue, car là, il s'agit d'acier inoxydable austénitique où la ferrite est inexistante. Ceci est dû à l'hypertrempe qui a permis de garder la structure austénitique obtenue après une mise en solution à 1140°C. Les particules jaunâtres représentent les nitrures de titanes primaires dont la formule va être identifiée dans la suite de l'étude. Le traitement de mise en solution a permis d'éliminer les effets de la déformation à froid et donc la formation de sigma, dans le cadre de notre étude, n'est pas influencée par le laminage contrairement aux travaux de Mandiang[19] qui avait conclu que l'écrouissage accélère la formation de sigma en diminuant le temps d'incubation.

4.3 Microscope électronique à balayage MEB

Les deux figures 4.10 et 4.11 montrent la précipitation des nitrures de titanes et de la phase sigma. La précipitation de la phase sigma se fait au niveau des joints de grains et jamais à l'intérieure du grain. Tandis que la précipitation des nitrures peut avoir lieu à l'intérieure du grain comme au joint du grain mais généralement c'est plutôt au niveau du grain.

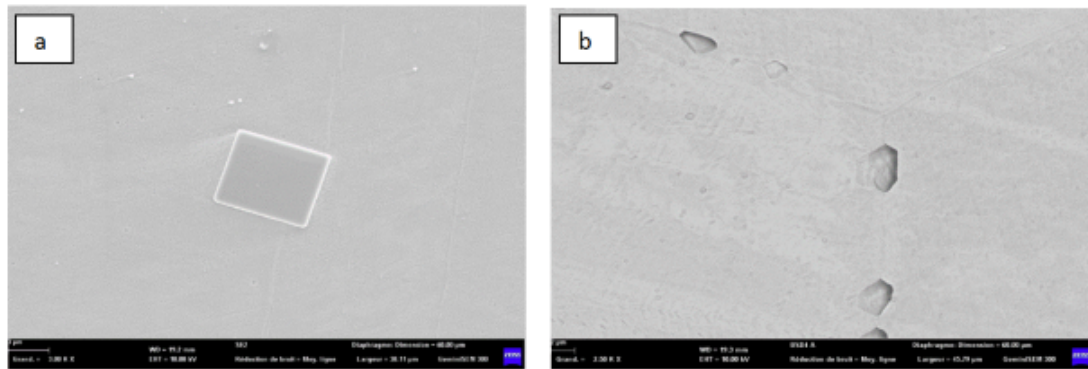


FIGURE 4.10: Images obtenues à partir du microscope électronique à balayage MEB par amplification et analyse des électrons secondaire : (a) précipitation des nitrures de titanes, (b) précipitation de la phase sigma à 8h

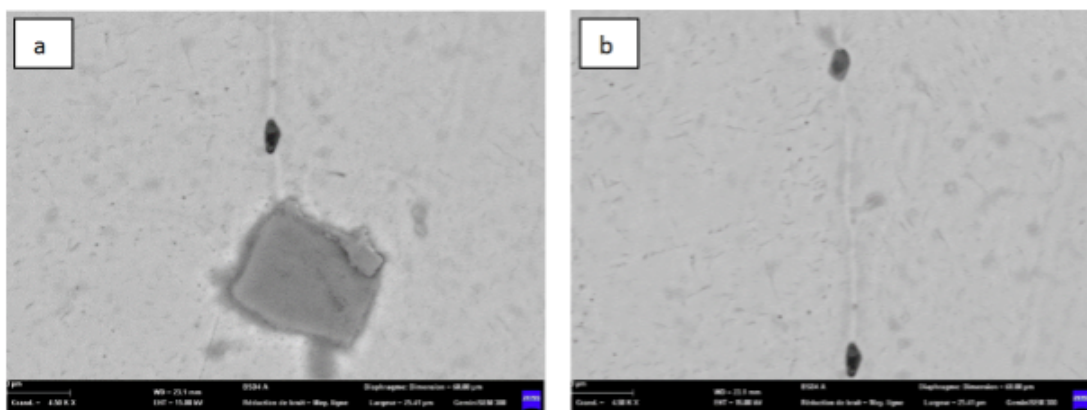


FIGURE 4.11: Images obtenues à partir du microscope électronique à balayage MEB par amplification et analyse d'électrons secondaire : (a) précipitation des nitrures de titanes, (b) précipitation de la phase sigma aux joints de grains à 24h

Discussion

Les résultats de la microscopie électronique à balayage ont montrés que la précipitation de la phase sigma se fait au niveau des joints des grains, également les points triples ce qui est conforme aux résultats déjà obtenus par Mandiang[8,19] ,Weiss et Stickler [16] ainsi que plusieurs autres auteurs.

La phase sigma précipite au niveau des joints de grains (figure 4.12) et aux points triples à cause de l'énergie élevée dans ces sites qui est due à la présence des dislocations et au pourcentage élevé du chrome, l'élément le plus important pour sa précipitation.

L'austénite est riche en Nickel contrairement au Chrome que son pourcentage est moins élevé dans cette phase. Le Chrome forme avec le carbone des carbures de chrome, en premier lieu, parce que la diffusion du carbone est plus rapide que la transformation des phases et c'est pourquoi ces derniers se forment en premier, avant la précipitation de la phase sigma. Le Cr se combine aussi avec l'azote pour former des nitrures de chrome mais le fait que l'acier est stabilisé par le titane a diminué la probabilité de formation des nitrures de chrome en favorisant la formation des nitrures de titanes ce qui avait pour conséquence d'accélérer la formation de la phase sigma, et le fait que celle-ci ait été observée après 8h de maintien, le confirme. Donc, on

peut conclure que le titane contribue à l'augmentation du pourcentage du chrome par diminution du pourcentage massique des nitrures de chromes et parfois même des carbures de chrome. Par conséquent, la précipitation de sigma sera rapide, ce qui a été prouvé par Grot et Spruiell [14,19].

Les nitrures de titanés quant à eux, précipitent principalement à l'intérieur de la matrice austénitique. Néanmoins, on a pu observer qu'ils peuvent également se former au niveau des joints de grains et ils sont de forme rectangulaire parfaite.

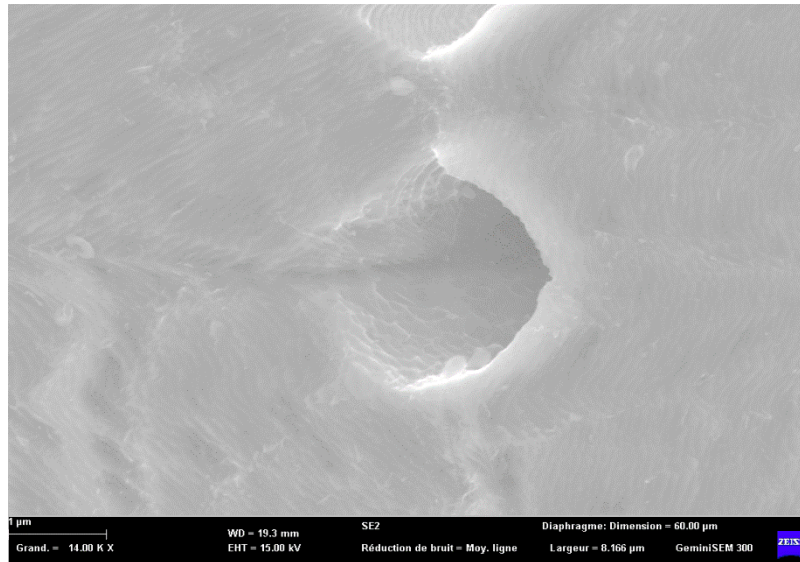


FIGURE 4.12: Agrandissement de la phase sigma précipité au niveau des joints de grains

4.4 Les résultats de l'EDX

4.4.1 Analyse de la composition chimique

L'analyse ponctuelle par l'EDAX a permis d'avoir la composition chimique des précipités qu'on avait observés par le microscope électronique à balayage.

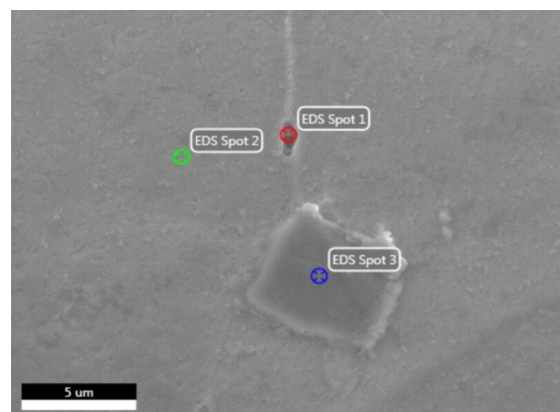


FIGURE 4.13: Les endroits des spots pour la détermination de la composition chimique

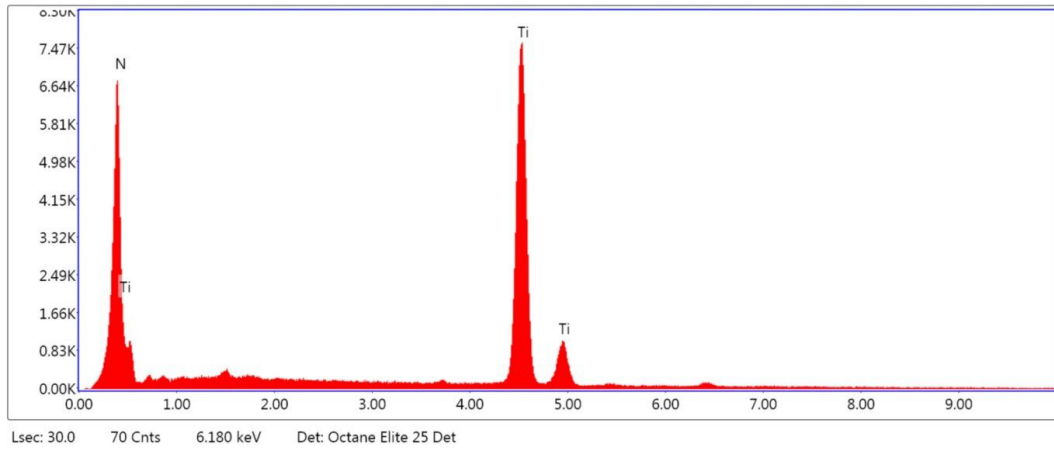


FIGURE 4.14: La composition chimique du nitrure de titane par analyse ponctuelle d'EDAX

On peut clairement observer sur cette la figure 4.13 ci-dessus la présence des nitrures de titanes qui sont de forme rectangulaire. En comparant les pourcentages atomiques du Ti et N données dans le tableau 4.1 on remarque qu'ils sont presque identiques, on peut déduire alors qu'il s'agit des nitrures de titane primaires du type TiN.

TABLE 4.1: Pourcentage atomique du Ti et N dans les TiN

L'élément	Ti	N
Le pourcentage atomique	51.64%	48.36%

L'analyse de la composition chimique a montré que le Cr est l'élément d'addition principal de la phase sigma. Le nickel ainsi que le molybdène font aussi partie de la composition de cette phase comme détaillée dans le tableau 4.2 dont les valeurs sont obtenues à partir des spots montrés sur la figure 4.14.

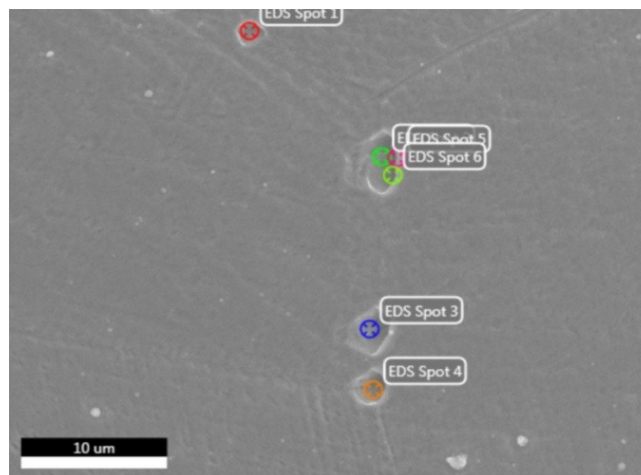


FIGURE 4.15: Les endroits des spots de la composition chimique

Le tableau qui montre la composition de la phase σ est :

TABLE 4.2: La composition chimique de σ

Spot	Fe	Cr	Ni	Mo
1	71.10%	17.03%	10.55%	1.31%
2	71.25%	17.06%	10.40%	1.23%
3	70.92%	16.44%	11.3%	1.34%
4	69.15%	16.52%	13.12%	1.21%
5	70.54%	16.99%	11.13%	1.34%
6	71.07%	16.79%	10.69%	1.45%

4.4.2 l'analyse linéaire

Pour pouvoir déterminer l'évolution et la tendance des éléments qui composent la phase sigma, une analyse linéaire a été effectuée pour les deux échantillons de 8h et 24h. Les résultats de cette analyse sont montrés sur les figures 4.15 /4.16 et 4.17 ci-dessous.

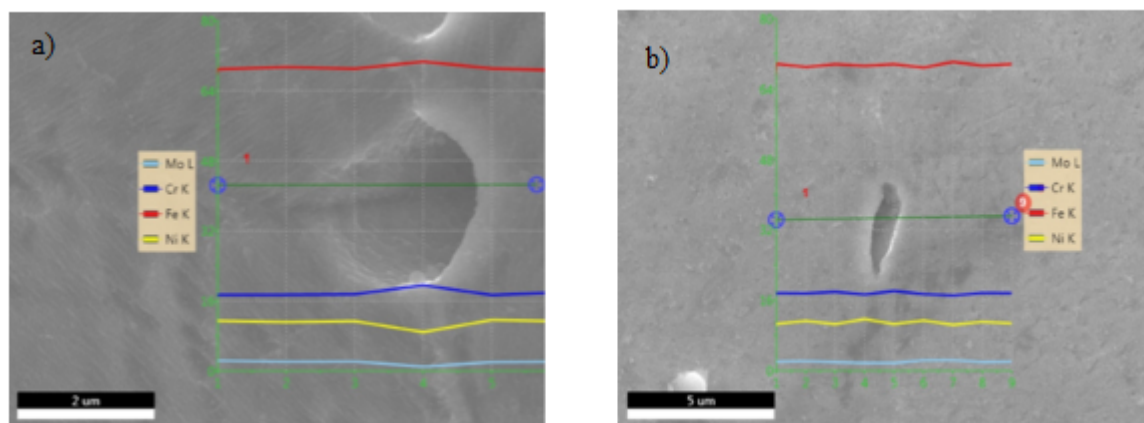


FIGURE 4.16: L'analyse linaire : (a) à 8h , (b) à 24h

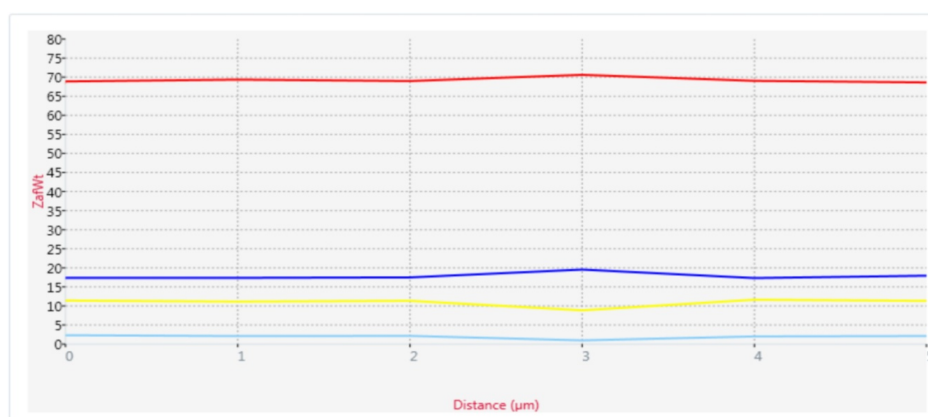


FIGURE 4.17: L'évolution des éléments d'additions en fonction de la distance à 8h

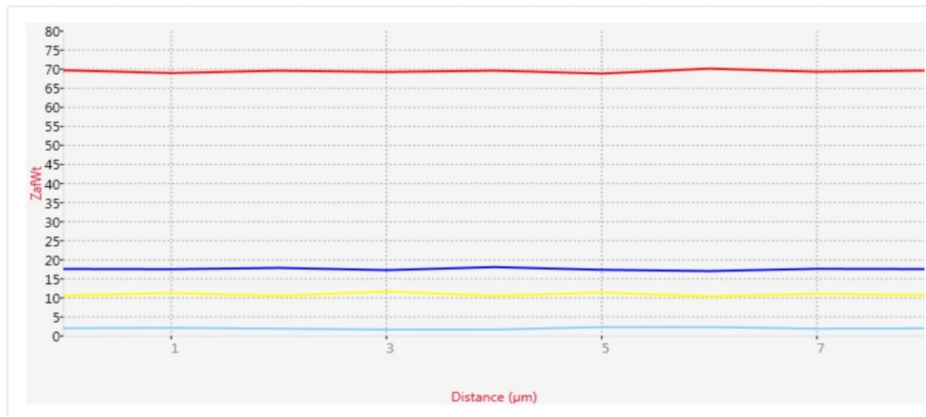


FIGURE 4.18: L'évolution des éléments d'additions en fonction de la distance à 24h

Discussion

L'analyse linéaire montre que le pourcentage du Nickel diminue dès qu'on s'approche de la phase intermétallique qui s'est précipité (la phase sigma) tandis que le pourcentage de chrome augmente en se rapprochant des limites de cette phase. Dans les points au niveau des joints de grain, on remarque un taux de Cr assez important et plus élevé que celui du Nickel tandis que le pourcentage du Mo est faible, mais toujours supérieur à 1.

Ce changement confirme le fait que sigma est une phase qui a besoin de chrome pour se former et en absence de ce dernier, sa précipitation n'aura pas lieu. Le nickel est un élément gamagène et qui diffuse facilement dans l'austénite, c'est pourquoi il est présent dans la matrice plus que dans la phase sigma. On peut donc dire que la précipitation de la phase sigma est caractérisée par un enrichissement en Cr et un appauvrissement en Ni. Le chrome est peu soluble dans l'austénite et il a des vitesses de diffusion très faibles contrairement au Nickel qui diffuse rapidement dans cette phase. C'est pourquoi le chrome se trouve beaucoup plus au niveau des joints de grains

Concernant l'évolution du molybdène, elle reste plus ou moins constante. Il peut se trouver dans la phase sigma comme dans la matrice austénitique. Généralement, le molybdène forme des carbures de molybdène type Mo_6C , ceci a pour conséquence de diminuer la formation des carbures de chrome et de libérer le Cr pour la formation de sigma.

Si on compare ces résultats de la composition chimique aux résultats trouvés par Weiss et Stickler [16], on peut dire que c'est globalement semblable. Sigma est une phase riche en Cr, sa concentration massique augmente avec le temps de maintien. Cette phase contient du fer en pourcentage élevé mais qui diminue au fur et à mesure. La quantité du nickel dans l'austénite est plus élevée par rapport à la phase sigma, mais sa présence dans celle-ci n'est pas négligeable. Par contre, il se peut que sa concentration dans sigma diminue avec l'augmentation du temps de maintien, parce que c'est un élément gamagène qui favorise la formation de l'austénite et qui diffuse généralement vers cette phase. En revanche, le molybdène n'est pas d'une fraction élevée dans la phase sigma et il ne dépasse pas les 2%.

Pour $t=24h$, au niveau des joints de grains, on a enregistré un pourcentage de 2.9 d'oxygène, or on sait que l'oxygène n'est pas un élément qui rentre dans la composition chimique de la phase sigma. On sait aussi que dans les aciers généralement et dans les aciers inoxydables, on peut avoir des inclusions qui peuvent être des metalloïdes parfois comme l'oxygène ou des composés intermétalliques comme l'oxydes de fer, ces inclusions résultent de la solidification et sont

piégés dans les joints de grains car ils ne sont pas solubles dans la matrice. Dans notre cas on a l'oxygène qui n'est pas soluble dans l'austénite et donc il fait partie des inclusions. Sigma s'est précipité au niveau de cet inclusion car les autres éléments sont les éléments composant de cette phase et on a bien vérifié que sigma existe au niveau des joints de grains pour $t=8h$. On peut alors dire que sigma peut précipiter au niveau des inclusions également.

4.5 La micro dureté

Les résultats de la microdureté sont montrés sur la figure 4.18 ci-dessous. L'essai a été réalisé sur cinq échantillons avec des différents temps de maintien cité dans le chapitre 3.

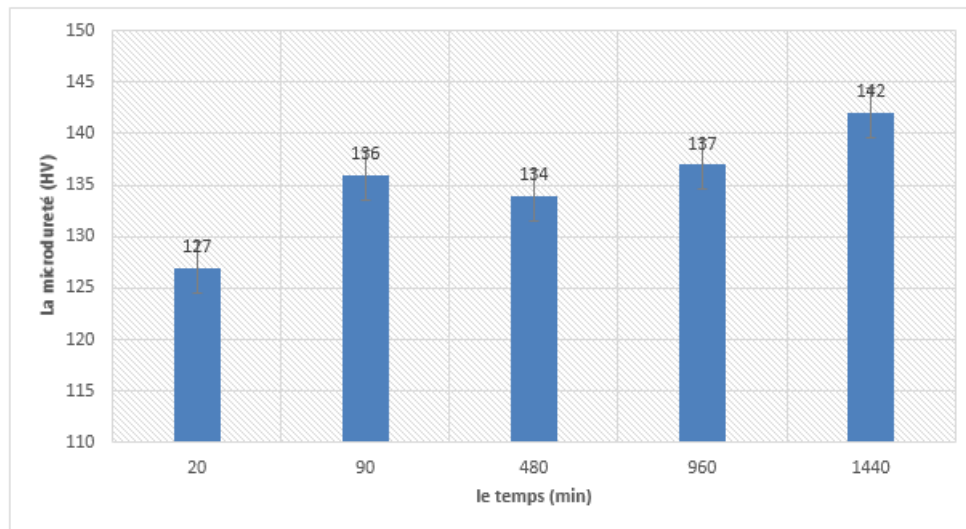


FIGURE 4.19: Evolution de la microdureté en fonction du temps de maintien du traitement de revenu

On note que la micro-dureté augmente avec le temps.

4.6 La taille des grains

Le graphe de la figure 4.19 ci-dessous représente l'évolution de la taille des grains en fonction du temps de maintiens du traitement de revenu :

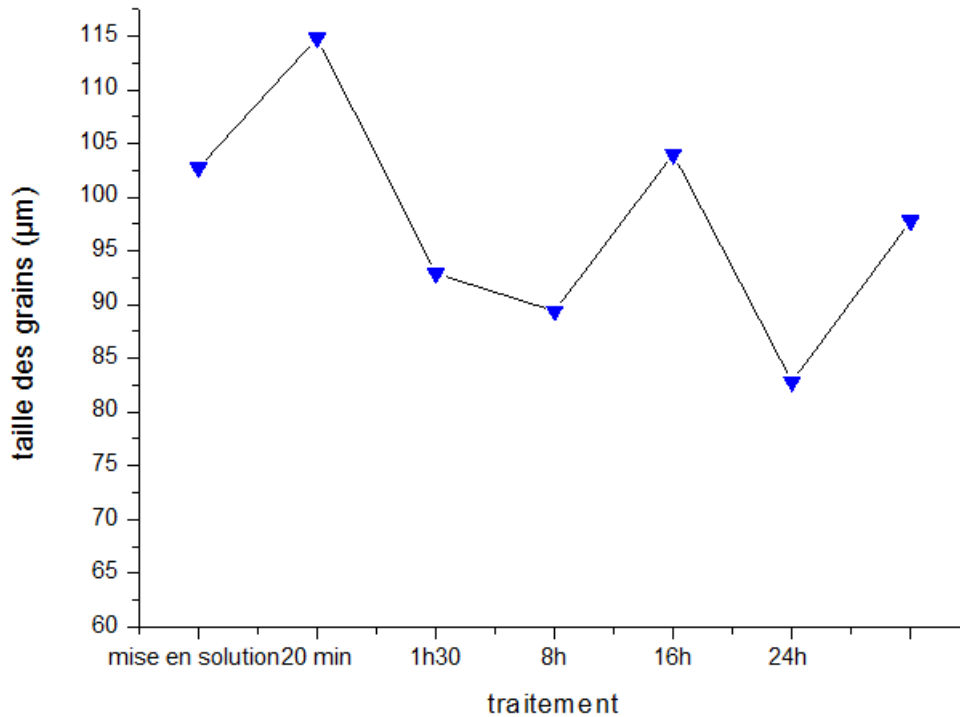


FIGURE 4.20: Evolution de la taille des grains en fonction du temps de revenu

On constate que la taille des grains reste plus au moins constante au environ de 97.78 ± 11

Discussion

Plus le temps augmente plus la fraction de sigma augmente également, cette phase durcit l'acier car elle contient un taux important de chrome, sa précipitation est accompagnée par un enrichissement en cet élément. Même si un appauvrissement en Ni a été observé, celui-ci rentre dans sa composition chimique et sa présence a participé aussi à l'augmentation de la dureté.

Le traitement d'homogénéisation réalisé, en premier lieu, à une température de 1140°C a permis un grossissement des grains et par conséquence une diminution de la dureté de l'acier. De plus, ce traitement de mise en solution a éliminé l'effet de déformation préalable et donc la dureté ne dépendra pas de l'effet du travail à froid. La taille des grains est resté constante également et donc l'augmentation de la microdureté n'est as due à un changement dans la taille des grains.

Pour conclure, en absence des conditions qui augmente la dureté (taille fins de grains et effet de la déformation) le seul facteur qui participe à son évolution est la phase sigma. Ainsi, Plus le temps de revenu augmente, plus la fraction de sigma augmente et donc la microdureté augment et par conséquence la dureté de l'acier augmentera en parallèle.

4.7 résultats de la simulation

4.8 Les fractions molaires des phases à l'équilibre

L'évolution des fractions molaires à l'équilibre des différentes phases en fonction de la température estimée à partir de la simulation avec le logiciel MatCalc est représentée sur la figure 4.20 ci-dessous :

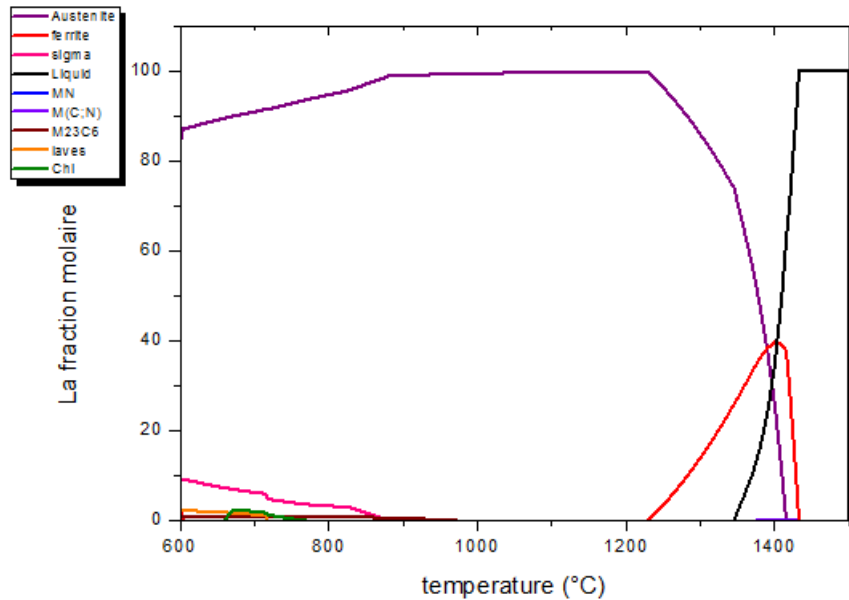


FIGURE 4.21: Diagramme d'évolution des fractions molaires des phases en fonction de la température

Le diagramme ci-dessus montre que le début de solidification est à partir de la température 1450°C, la ferrite delta précipite en premier à partir de 1450°C et sa fraction molaire augmente jusqu'à atteindre son maximum (40%) pour ensuite diminuer jusqu'à disparaître complètement à 1225°C. L'austénite quant à elle, sa précipitation commence à 1425°C et sa fraction continue d'augmenter pour ensuite se stabiliser. On remarque que l'austénite diminue à partir de 900°C quand sigma commence à se former. Ceci confirme les résultats expérimentaux confirmant que sigma précipite à partir de l'austénite. Ce changement est accompagné par la diminution de la fraction du liquide rapidement jusqu'à sa disparition entière à 1350°C.

Si on projette, sur le diagramme, la température de la mise en solution qui est de 1140°C, on voit clairement que l'austénite est la phase dominante avec une faible quantité des carbures de type M(C, N). Ces carbures sont généralement des carbures de chrome, leurs précipitations est rapide car la diffusion du carbone dans l'austénite est rapide et c'est pourquoi ils se précipitent en premier lors du refroidissement avant la précipitation des phases intermétalliques.. Cela confirme l'observation par microscopie optique de la microstructure après le traitement de mise en solution ou on avait observé une matrice monophasée de grains austénitiques.

De plus, le domaine d'existence de la phase sigma s'étale, selon ce diagramme, de 600°C à 880°C (on ne peut pas aller au-dessous de 600°C), ce résultat est vérifié par le diagramme pseudo-binaire décrit dans [3] et il correspond aux résultats de la littérature [9]. Dans cet intervalle, on remarque bien que la fraction molaire de sigma augmente avec la diminution de la température jusqu'à atteindre le maximum de 9% à 600°C. D'autre part, la présence des carbures $M_{23}C_6$ est marqué par de faibles quantités de moins de 1% sur un domaine allant de 600°C à

970°C , ceci explique la raison pour laquelle ils ont pas été détectés par le microscope optique ainsi que le MEB, en plus de leur petite taille comparée au nitrures qui, eux, ont été observés par microscopie malgré leur très faible quantité. Ca explique aussi le fait que le Cr a été libre pour former sigma au lieu de se précipiter en tant que carbure de chrome et ainsi la précipitation de la phase sigma a été caractérisée par un enrichissement en Cr.

La phase χ et laves par contre ont été détectées à partir de 750°C et 700°C respectivement mais avec de faibles quantités qu'on peut considérer négligeable. Dans la littérature ; il a été mentionné que ces deux phases participent parfois à la formation de la phase sigma mais dans notre étude on s'est pas intéressé à ce point et on a aucun résultat qui le prouve.

4.9 Cinétique de précipitation

La simulation cinétique a été réalisée par le logiciel MatCalc qui nous a permis de tracer l'évolution du taux de sigma en fonction du temps donnée sur la figure 4.21 ainsi que le fraction transformée de la phase sigma en fonction du temps sur la figure 4.22, à 800°C

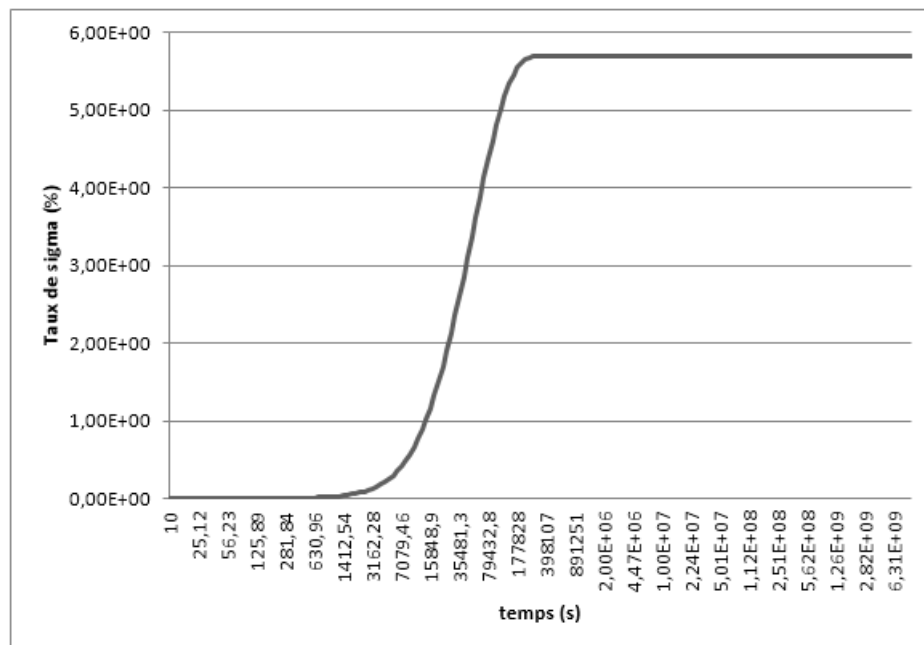


FIGURE 4.22: Evolution du taux de sigma en fonction du temps

La courbe d'évolution de la phase sigma en fonction du temps de présente une forme en forme de S et obéit au modèle MK-JMA . On remarque qu'à environ 30 min la simulation prédit un taux de sigma très faible marquant ainsi le début de sa formation, pour ensuite se stabiliser à partir d'un temps égale à (49h).

Pour tracer la courbe de l'évolution de la fraction transformée en fonction du temps, on donne la relation entre le taux de sigma et le degré de transformation y . Le taux de sigma maximum est de 5.6928%, celui-ci représente le degré maximum qui est 1, puis par simple règle des trois on déduit pour chaque valeur de taux de sigma (x) son degré transformé (ou la fraction transformée) correspondant $y(x)$:

$$5.6928 \% \rightarrow 1$$

$$X \% \rightarrow y(x)$$

$$Y(x) = \frac{x}{5.6928}$$

Et on obtient la courbe suivante :

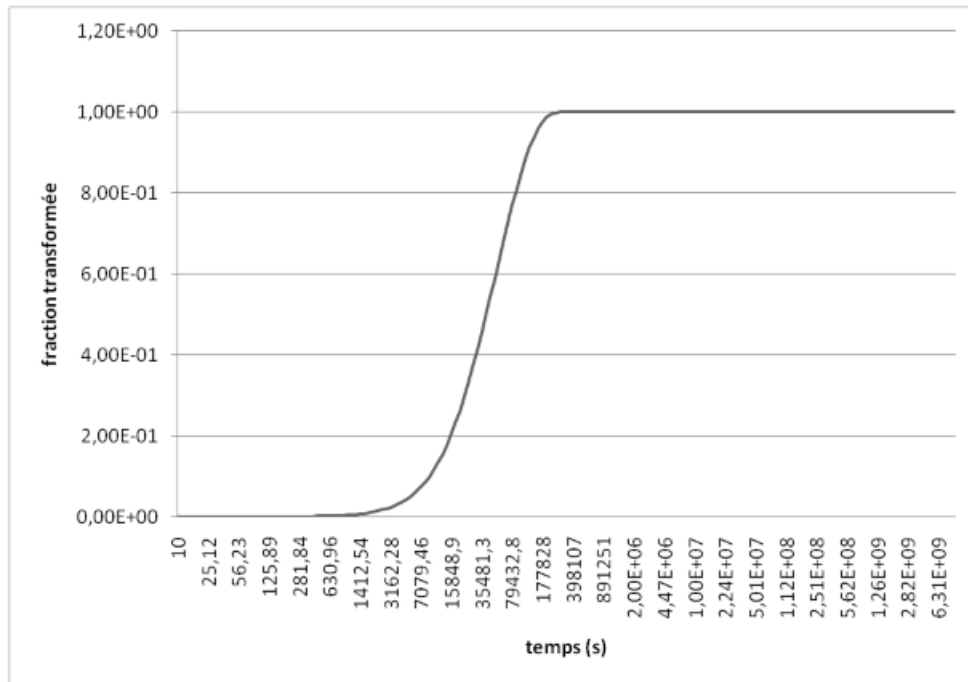


FIGURE 4.23: Evolution du degré de transformation en fonction du temps

4.9.1 Détermination des paramètres de la cinétique

Pour pouvoir déterminer les paramètres de la cinétique et leurs significations physiques, il faut tracer la courbe $\ln(\ln(\frac{1}{1-y})) = f(\ln(t))$ qu'on va démontrer qu'il s'agit bien d'une droite linéaire de type $z = ax + b$ avec comme tangente "a" qui représente l'indice d'Avrami "n". D'après la loi générale de MK-JMA on peut écrire :

$$\ln(\ln(\frac{1}{1-y})) = n \ln t + n \ln(k) \quad (4.1)$$

La relation tiré de la droite tracée est donc de forme :

$$z = a \ln(t) + b \quad (4.2)$$

Une authentification entre ces deux lois donnera le n et le k tel que :

$$\mathbf{n = a}$$

$$\mathbf{n \ln(k) = b}$$

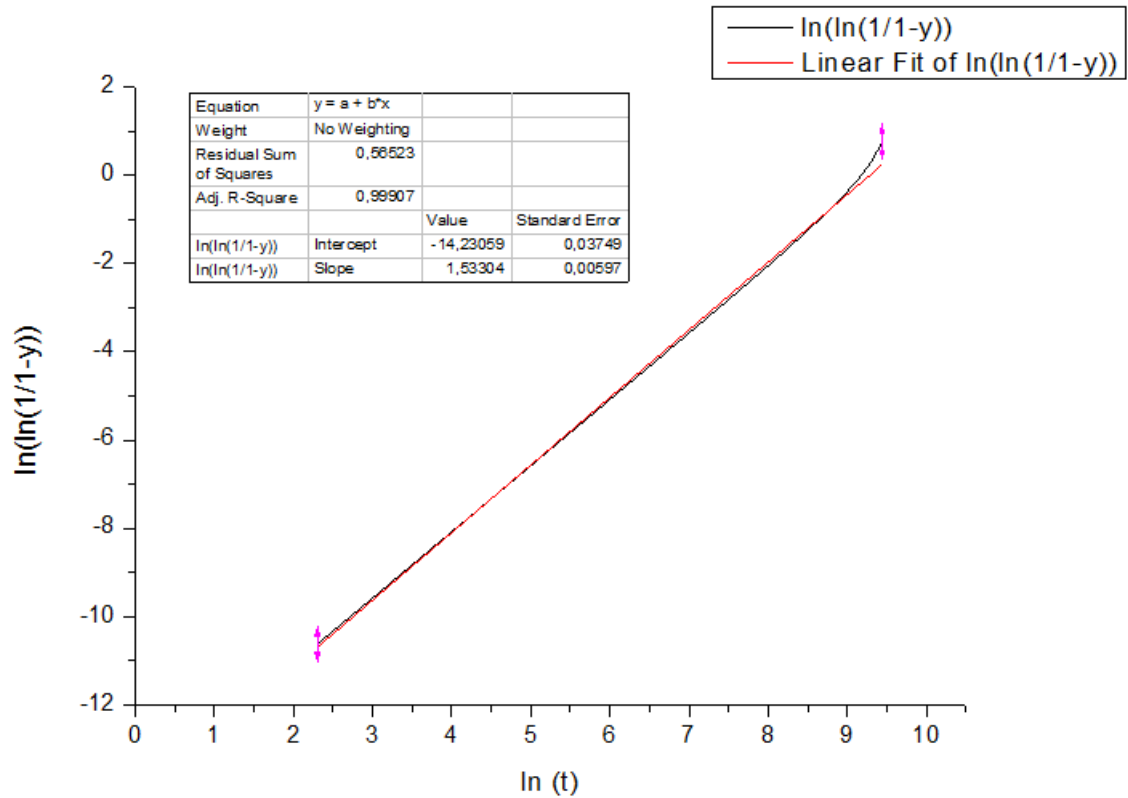


FIGURE 4.24: Application du modèle de MK-JMA à la précipitation de la phase sigma après une MS à 1140°C et un traitement de revenu à 800°C.

Après avoir appliqué une interpolation numérique sur la droite avec un logiciel de traitement de graphes, on trouve :

$$n = 1.533$$

$$k = 0.9298 \cdot 10^{-04}$$

la loi MK-JMA qui décrit l'évolution de la fraction transformée de sigma en fonction du temps dans notre acer est donnée par :

$$y = 1 - \exp\{-(0.00009298t)^{1.533}\} \quad (4.3)$$

A partir de cette équation et avec les paramètres n et k calculés, on a tracé de nouveau la courbe d'évolution de la fraction transformée y de sigma en fonction du temps présentée sur la figure 4.24, puis la comparée avec celle obtenu au par avant par simulation dans li figure 4.25.

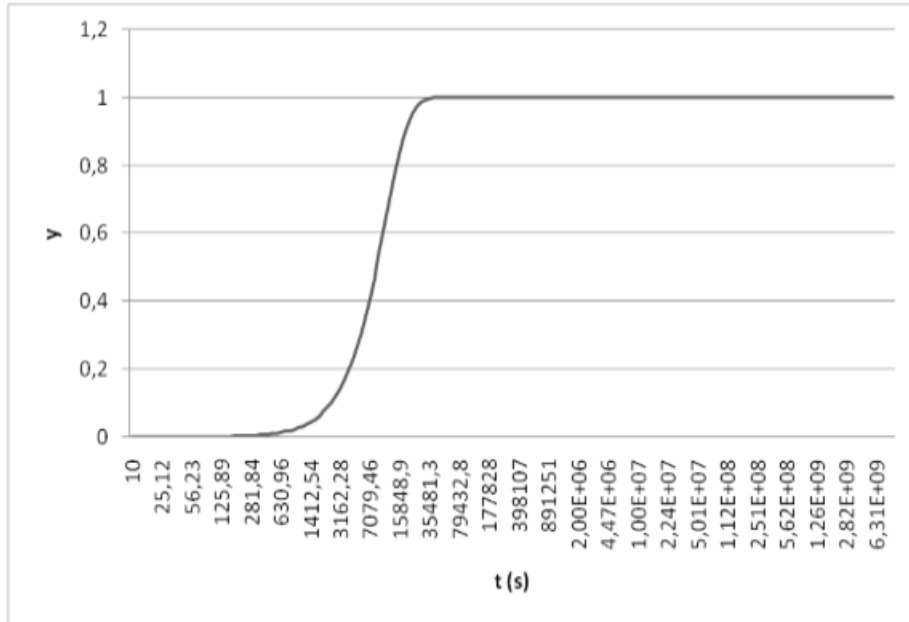


FIGURE 4.25: Courbe d'évolution de la fraction transformée de sigma en fonction du temps calculée à partir de n et k

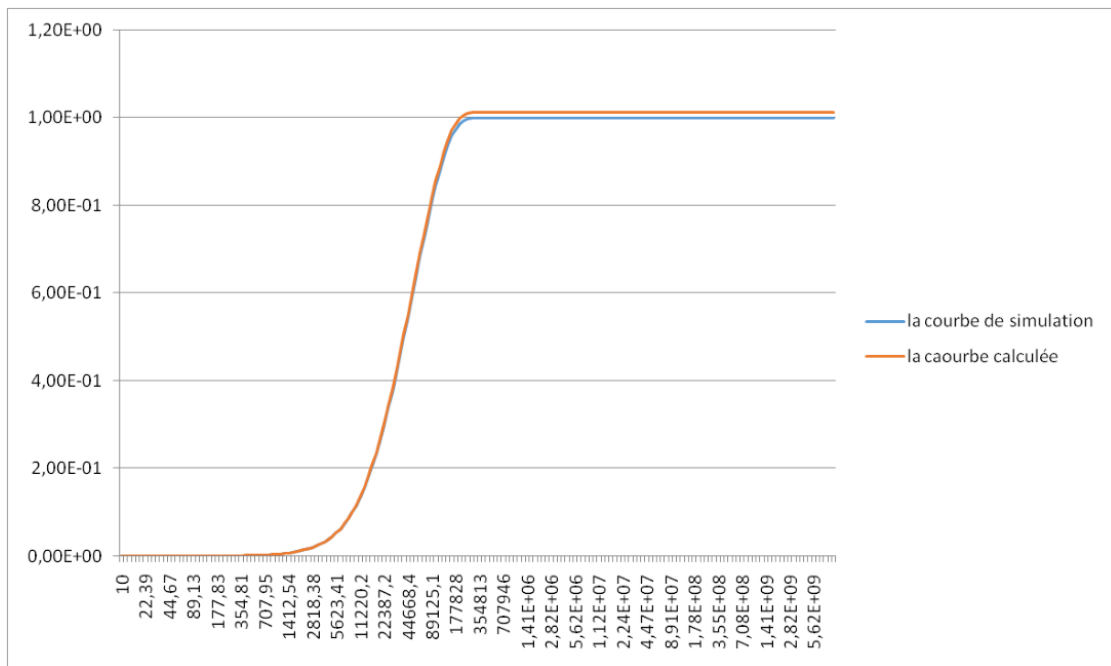


FIGURE 4.26: Comparaison entre la courbe d'évolution de la fraction sigma en fonction du temps obtenue par simulation et celle calculée à partir de l'équation KM-JMA

On remarque que les deux courbes présentent la même allure et le même comportement, elles obéissent au modèle MK-JMA et elles sont quasiment identiques.

On peut également tracer l'évolution de la vitesse $\frac{dy}{dt}$ de précipitation de la phase sigma en fonction du temps t (figure 4.26), à partir de l'équation suivante :

$$\frac{dy}{dt} = nk(kt)^{n-1} \exp[-(kt)^n] \tag{4.4}$$

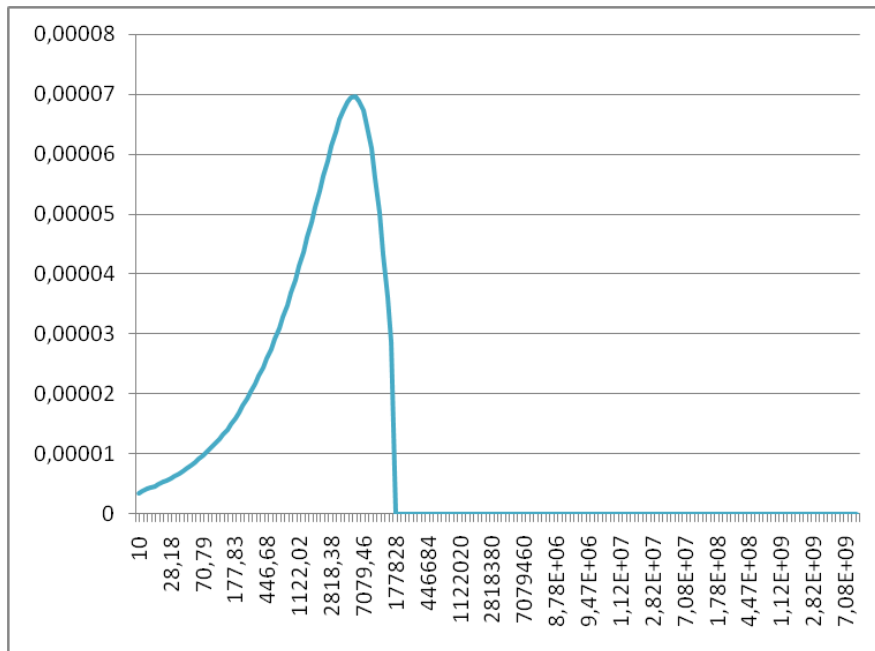


FIGURE 4.27: Evolution de la vitesse de précipitation de la phase sigma en fonction du temps

- $t < 2h$: Dans cette partie la vitesse de précipitation de la phase sigma croit, cette partie correspond donc au stade de germination où les premiers germes de la phase apparaissent en grand nombre avec des tailles petites et c'est pourquoi la vitesse augmente rapidement, en fonction du nombre des germes qui se précipitent en premier.
- $2h < t < 49h$: Dans cette partie, la vitesse de précipitation de sigma décroît. Les germes qui se sont formés vont croître et le nombre des nouveaux germes qui précipitent n'est pas aussi important que le premier stade. Cette diminution de la vitesse décrit le phénomène de concurrence qu'il ya entre la croissance des premiers germes et l'apparition des nouveaux germes, dans ce cas la vitesse de précipitation est freinée.
- $t > 49h$: La vitesse de précipitation devient nulle, il s'agit du dernier stade de la transformation de la phase à savoir l'étape de la coalescence où les gros grains se déploient en consommant les petits grains.

On peut également calculer l'instant t_m où la vitesse est maximale ainsi la fraction transformée y_m lui correspondant, en intégrant l'équation précédente, on obtiendra :

$$\frac{d^2y}{dt^2} = (kt)^n n \cdot \exp[-(kt)^n] \frac{n-1-n(kt)^n}{t^2} \quad (4.5)$$

Puis, par annulation de cette dérivée on obtiendra le temps maximal :

$$t_m = \frac{1}{k} \left(\frac{n-1}{n} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (4.6)$$

En remplaçant t_m par sa formule, on aura la fraction transformée qui correspond au moment où la cinétique de précipitation attendra son maximum :

$$y_m = 1 - \exp\left(\frac{1-n}{n}\right) \quad (4.7)$$

D'où :

$$t_m = 1\text{h}30$$

$$y_m = 0.29367816$$

On peut donc conclure que la cinétique de transformation de la phase sigma atteint son maximum après un temps de 1h30 à une fraction transformée correspondante de 0.29.

Discussion

On a pu démontrer que l'évolution de la phase sigma suit le modèle MK-JMA et elle est caractérisée par un indice d'Avrami n égale à 1.533. Sa valeur est du même ordre de grandeur que la fraction $3/2$, si on se réfère au tableau mentionné dans le deuxième chapitre (tableau 2.1) on peut dire que les germes qui croient sont de forme sphérique, dans le cas d'une transformation isotherme contrôlée par la diffusion.

La valeur de la constante de vitesse k est inférieure à 1 ce qui rend possible le suivi expérimentale de la précipitation de la phase sigma, ceci est en accord avec les résultats expérimentales ou on a pu clairement étudier sa formation. La constante de la vitesse joue un rôle sur la rapidité de la précipitation ; plus k est élevé plus la cinétique est rapide.

On avait déjà montré que la précipitation de la phase sigma est accompagné par un enrichissement en Cr et que les sites de la germination sont les joints des grains, les points triples et les inclusions, ces deux mécanismes sont thermiquement activés et ils fournissent l'énergie nécessaire pour que la transformation ait lieu, or le titane diminue encore l'énergie nécessaire (l'énergie d'activation) pour la précipitation des germes ce qui permet, davantage, d'accélérer la formation de cette phase intermétallique.

La faible valeur de la constante de vitesse qu'on a trouvé ($0.9298 \cdot 10^{-04}$) traduit la faible cinétique (la vitesse) mais la formation de sigma est accélérée (avancé) ceci est dû au fait que l'alliage est stabilisé par le titane. Cet élément joue un rôle important dans l'accélération de la formation de la phase sigma comme démontré déjà dans l'expérimentale ainsi que par plusieurs auteurs notamment Grot et Squirel et Barick [7,11,14], ce dernier a comparé la cinétique de précipitation de la phase sigma dans un acier inoxydable austénitique du type 316 avec la cinétique dans un acier du type 316Ti et il a conclu que quand l'acier est stabilisé par le titane, la formation de sigma est plus accélérée à cause de la différence dans le mode de précipitation et d'après le tableau 2.1, le n des deux aciers sera forcément différent à cause de la différence du mode de croissance.

Si on compare entre un acier duplex 2205 et l'acier sujet de notre étude comme c'est montré sur le tableau ci-dessous. On trouve que la valeur de n est presque la même, la valeur de k de l'acier duplex étudié par Badji [26] est proche de celle qu'on a trouvé. Morley et Kirby [39] ont trouvé que la précipitation de sigma est plus rapide quand elle se précipite de la ferrite, pour l'acier duplex 2205, plusieurs études notamment celle de Badji [26] ont montré que la précipitation de sigma se fait à partir de la ferrite ce qui traduit la rapidité de sa formation tandis que dans notre étude on a montré que sigma se forme à partir de l'austénite.

Le fait que dans notre cas sigma s'est précipité à partir de l'austénite, normalement sa formation devrait prendre plus de temps pourtant elle a commencé à se précipiter après 30min (d'après la courbe du taux de sigma sur la figure 4.21) et on a pu l'observer par microscope optique après 1h30, ce résultat peut être expliqué par le fait que la titane a une influence remarquable sur la cinétique en favorisant la précipitation de sigma.

TABLE 4.3: Comparaison entre acier Duplex 2205 [26] et 316Ti

Le type d'acier	Duplex 2205	316Ti
n	1.45	1.533
k (10^{-04})	1.5	0.9298

La taille des grains de l'austénite peut aussi influencer la cinétique de la précipitation tout comme la composition chimique, ce qui a été abordé par Morley et Kirkby [39]. Plus la taille augmente plus la précipitation est lente. Dans notre cas on a fait un traitement d'homogénéisation qui avait pour but de garder la matrice totalement austénitique avec une taille de grains assez élevée mais constante, or la précipitation de la phase sigma a été rapide. Ça confirme le fait que le titane a pour but d'accélérer la cinétique d'une façon considérable. Ajoutons à ceci, la quantité des carbures de chrome qui est très faibles (d'après la figure 4.20) dans cet alliage ce qui veut dire qu'il y aurait plus de chrome libéré et qui va contribuer à la formation du composé intermétallique sigma.

4.10 Conclusion

- La phase sigma précipite directement de l'austénite au niveau des joints de grains et des joints triples et au niveau des inclusions également.
- Le chrome est l'élément essentiel de cette phase.
- Sa formation est accompagnée par un enrichissement en Cr et diminution en Ni.
- La micro dureté augmente avec l'augmentation de la fraction de la phase sigma.
- La présence du Ti dans l'alliage agit sur les paramètres de la cinétique de transformation et donc, sur le mode de précipitation caractérisé par les mécanismes de germinations et de croissance, rendant ainsi ce type d'acier plus apte à la formation de la phase sigma, tel que la vitesse de précipitation de cette dernière atteigne son maximal à un temps de 1h30 pour une fraction transformée de 0.29.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif du présent travail de recherche était d'étudier les transformations de phases, à savoir la précipitation de la phase sigma σ , dans l'acier inoxydable austénitique type 316 stabilisé par le titane, en combinant les deux approches ; l'expérimentale ainsi que la simulation.

D'après les résultats, donc, obtenus nous sommes arrivés aux constatations suivantes :

- Les sites de germinations qui favorisent la précipitation de σ , dans le type d'acier étudié et traité à une température de 800°C à des temps de maintiens différents, sont les joints de grains, les points triples et éventuellement les inclusions. Ceci, car ces sites sont hautement énergétiques ;
- Sigma est une phase intermétallique qui se compose essentiellement de chrome en pourcentage élevé qui représente, d'ailleurs, l'élément indispensable pour sa formation et que en l'absence de celui-ci la précipitation de ce composé intermétallique n'aurait jamais eu lieu, en plus du fer, du nickel et du molybdène, également ;
- La précipitation de la phase sigma est accompagné par un enrichissement en chrome et appauvrissement en nickel ;
- La microdureté est influencée par la présence de σ dans le matériau, tel qu'elle augmente avec le taux de sigma. Tandis que la taille des grains peut être considérée comme étant constante par rapport à la variation du temps de maintien ;
- La microstructure de l'acier inoxydable austénitique type 316Ti est caractérisée par la présence de précipités très durs et insolubles. Ces, précipités ont été identifiés comme étant des nitrures de titanes primaires de type TiN ;
- L'étude de la cinétique de précipitation de la phase sigma par simulation MatCalc a permis de calculer les fractions molaires des différentes phases de l'acier, ainsi que de calculer l'évolution de taux de sigma et de la fraction transformée en fonction du temps, qui obéissent au modèle de KM-JMA ;
- Cette étude a permis également, de déterminer les paramètres de l'équation de MK-JMA. Tel que, la constante de vitesse k est égale à $0.00009298s^{-1}$, et l'indice d'Avrami n est égale à 1.533 concluant ainsi, que la précipitation de sigma se fait à partir de germes de forme sphérique ;
- Les paramètres k et n calculés ont permis, par la suite, de reconstituer l'évolution de la fraction de la phase sigma à partir de l'équation de MK-JMA ;
- L'évolution de la vitesse de précipitation a pu aussi être calculée et a permis donc, d'identifier les différents stades de germination, croissance et coalescence de la phase sigma ;
- La cinétique de précipitation de la phase sigma, dans l'acier inoxydable austénitique 316Ti, est considérablement accélérée par rapport aux autres types d'acier. Ceci est dû à la présence du titane dans cet acier.

Pour conclure, les éventuelles perspectives à prendre en considération, seraient de pousser la recherche encore plus loin, notamment l'étude de la cinétique en variant la température afin d'étudier l'influence de celle-ci sur les paramètres k et n . Mais encore, il serait intéressant d'ap-

profondir l'étude de l'influence de la phase sigma sur les propriétés mécaniques du matériau à savoir la microdureté et de déterminer avec exactitude la raison pour laquelle celle-ci augmente avec l'augmentation du taux de sigma. De plus, on pourrait également réaliser d'autres recherches ayant comme objectif l'étude de l'effet de différents éléments d'addition comme le molybdène ou le phosphore sur la précipitation de la phase sigma dans l'acier austénitique de type 316 stabilisé par le titane.

Bibliographie

[1].JAN BARCIK. The kinetics of σ -phase precipitation in AISI 310 and AISI 316 steels. Metallurgical Transformations[en ligne]. 1983, vol. 14A, pp. 635-641. [Consulté le 30/04/2020]. Disponible sur le lien : <https://link.springer.com/article/10.1007%2F02643779>

[26].L.K.SINGHAL and J.W.MARTIN. The formation of ferrite and sigma-phase in some austenitic stainless steels. Actametallurgica [en ligne]. 1968, vol. 16, pp. 1441-1451. [consulté le 18/06/2020]. Disponible sur le lien : <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0001616068900394>

[3].DEKIK CHAKIB ABDERAHMAE ; TOUNSI YOUCEF TFYECHE. Etude expérimentale et simulation de la précipitation dans l'acier inoxydable 316Ti. Mémoire de master : faculté de physique USTHB, 2019, 56 p.

[4].KHERROUBA Nabil. Précipitation de et des carbures de chrome dans les soudures d'acier inoxydable duplex 2205[en ligne]. Mémoire de magistère : département de métallurgie ENP d'Alger, 2006. [Consulté le 28/03/2020]. Disponible sur le lien : <https://library.crti.dz/mg78>

[5].LAURINE COURTIN. Optimisation de la transformation à froid des tubes de gaine en acier austénitique 15-15TI AIM1[en ligne].Thèse de doctorat : Université de Poitiers, 2015. [Consulté le 30/03/2020]. Disponible sur le lien : <https://scanr.enseignementsup-recherche.gouv.fr/publication/these2015POIT2277>

[6].M.F. MCGUIRE. Austenitic stainless steels. Encyclopedia of Materials : Science and Technology[en ligne]. 2001, pp. 406-411. [Consulté le 02/04/2020]. Disponible sur le lien : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0080431526000814?via%3Dihub>

[7].ARNOLD S. GROT AND JOSEPH E. SPRUIELL. Microstructural Stability of Titanium-Modified Type 316 and Type 321 Stainless Steel. MTA [en ligne]. 1975, vol. 6, pp. 2023-2030. [Consulté le 02/04/2020]. Disponible sur le lien : <https://link.springer.com/article/10.1007%2F02643161827>

[8].Y.MANDIANG, G.CIZERON. Précipitation de la phase sigma dans un acier inoxydable du type 316 Ti contenant du phosphore (acier Z 6 CNDTP 17-13). Métallurgie CIT/Science et Génie des Matériaux[en ligne]. 1996, vol. 93, n°5, pp. 619-628. [Consulté le 02/04/2020]. Disponible sur le lien : <https://www.metallurgicalresearch.org/articles/metal/abs/1996/05/metal1996935p619/metal-1-996935p619.html>

[9].J.M.VITEK AND S.A.DAVID. The sigma phase transformation in austenitic stainless steels. Welding research and supplement[en ligne].1986, vol.s, pp. 106-111.[Consulté le 15/04/2020].

Disponible sur le lien :

<http://files.aws.org/wj/supplement/WJ198604s106.pdf>

[10].D.M.E. VILLANUEVA, F.C.P. JUNIOR, R.L.PLAUT and A.F.PADILHA. Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels : austenitic, superferritic and duplex. Materials science and technology [en ligne]. 2006, vol. 22, n°9, pp. 1098-1104. [Consulté le 22/04/2020]. Disponible sur le lien :

<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/174328406X109230>

[11].WILLIAM D. CALLISTER. Materials science and engineering : an introduction 7th ED. USA : John Wiley and Sons INC, 2007, 975 p.

[12].RODRIGO MAGNABOSCO. Kinetics of Sigma phase formation in a Duplex stainless steel. Materials Research[en ligne]. 2009, vol. 12, n°3, pp. 321-327.[Consulté le 02/05/2020]. Disponible sur le lien :

<https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S151614392009000300012&script=sciarttext>

[13].HABIB SEDHOM. Influence des traitements thermiques et mécaniques sur la microstructure et les propriétés mécaniques des aciers austénitiques stabilisés au titane[en ligne]. Thèse de doctorat. Université de Paris-sud centre d'Orsay, 1983. [Consulté le 05/05/2020]. Disponible sur le lien :

<https://inis.iaea.org/search/search.aspx?origq=RN:15063678>

[14].J.E.SPRUIELL, J.A.SCOTT, C.S.ARY, AND R.L.HARDIN. Microstructural Stability of Thermal-Mechanically Pretreated Type 316 Austenitic Stainless Steel. Metallurgical transactions[en ligne]. 1973, vol. 4, pp. 1533-1544. [Consulté le 06/05/2020]. Disponible sur le lien :

<https://link.springer.com/article/10.1007%2FBF02668005>

[15].GEOGY GEORGE and HASSAN SHAIKH. Introduction to austenitic stainless steels. Corrosion of austenitic stainless steels : mechanism, mitigation and monitoring[en ligne]. 2002, vol. A, pp.1-36.[Consulté le 06/05/2020]. Disponible sur le lien :

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978185573613950007X>

[16].B.WEISS AND R.STICKLER. Phase Instabilities During High Temperature Exposure of 316 Austenitic Stainless Steel. Metallurgical transactions[en ligne]. 1972, vol. 3, pp.851-866. [Consulté le 20/05/2020]. Disponible sur le lien :

<https://link.springer.com/article/10.1007/BF02647659>

[17].J.SOPOUSEK and T.KRUM. Sigma-phase equilibria and nucleations in Fe-Cr-Ni alloys at high temperature. ScriptaMaterialia [en ligne]. 1996, vol. 35,n°6,pp. 689-693. [Consulté le 22/05/2020]. Disponible sur le lien : <https://www.osti.gov/biblio/382537>

[18].F.LIU, F.SOMMER, C.BOS and E.J. MITTEMEIJER. Analysis of solid state phase transformation kinetics : models and recipes. International materials reviews[en ligne]. 2007, vol. 52, n°4, p.193. [Consulter le 25/05/2020]. Disponible sur le lien :

<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/174328007X160308>

[19].Y. MANDIANG, G.GIZERON. Phosphorus effects on microstructural evolution and phase stability in type 316 Ti stainless steels. Elsevier Materials Science and Engineering [en ligne]. 1996, vol. 206, pp. 233-240.[Consulté le 28/05/2020]. Disponible sur le lien :

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0921509395098771>

[20].A.PARDO, M.C.MERINO, A.E.COY, F.VIEJO, M.CARBONERAS and R.ARRABAL. Influence of Ti,C and N concentration on the intergranular corrosion behaviour of AISI 316Ti and 321 stainless steels. ActaMaterialia [en ligne].2007,vol.55, pp.2239–2251.[Consulté le 01/06/2020]. Disponible sur le lien :

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359645406008317>

[21].J.BARCIK and B.BRZYCKA. Chemical composition of crphase precipitated in chromium-nickel austenitic steels. Metal Science[en ligne]. 1983, vol.17,pp.256-260.[Consulté le 02/06/2020]. Disponible sur le lien :

<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/030634583790420907>

[22].HENRIK SIEURIN, ROLF SANDSTROM. Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205. Materials Science and Engineering[en ligne]. 2007, vol. A 444, pp. 271–276. [Consulté le 04/06/2020]. Disponible sur le lien :

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921509306019587>

[23].J.P.SIMONS, YOUHAI WEN, C.SHEN, Y.Z. WANG. Microstructural development involving nucleation and growth phenomena simulated with the Phase Field method. Materials Science and Engineering[en ligne]. 2004, vol. A365, pp. 136–143. [Consulté le 15/06/2020]. Disponible sur le lien :

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921509303007809>

[24].KHERROUBA NABIL. Etude expérimentale et modélisation des cinétiques de transformation de phase dans un alliage de titane[en ligne]. Thèse de doctorat : département de métallurgie. ENP d’Alger, 2017. [Consulté le 15/06/2020]. Disponible sur le lien :

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01710754/>

[25].M.H.LEWIS. Precipitation of (Fe, Cr) sigma phase from austenite. Acta metallurgica[en ligne]. 1966, vol. 14, pp. 1421-1428. [Consulté le 16/06/2020]. Disponible sur le lien :

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0001616066901623>

[26].RIAD BADJI. Influence des traitements thermiques à haute température sur l’évolution de la texture et de la microstructure des soudures d’acier inoxydable duplex 2205[en ligne]. Thèse de doctorat : ENP d’Alger et l’université Paris 13 de France, 2008. [Consulté le 22/03/2020]. Disponible sur le lien : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00806333/>

[27].W.E.WHITE AND I.LE MAY. Metallographic Observations on the Formation and Occurrence of Ferrite, Sigma Phase, and Carbides in Austenitic Stainless Steels Part II : Studies of AISI Type 316 Stainless Steel. Metallography [en ligne]. 1970, vol.3, pp. 51-60. [Consulté le 19/06/2020]. Disponible sur le lien :

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0026080070900042>

[28]. W. E. WHITE AND I. LE MAY. Metallographic Observations on the Formation and Occurrence of Ferrite, Sigma- a Phase and Carbides in Austenitic Stainless Steels. Part III. Electron Microscopy Studies. Metallography [en ligne]. 1972, vol. 5, pp. 333-34. [Consulté le 19/06/2020]. Disponible sur le lien :

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0026080072900146>

[29].D.A PORTER, K.EASTERLING. Phase transformations in Metals and Alloys. First edition 1981.

[30]. A. PERRON, C. TOFFOLON-MASCLET, X. LEDOUX , F.BUY, T. GUILBERT, S. URVOY, S. BOSONNET, B. MARINI, F.CORTIAL, G. TEXIER, C.HARDER, V.VIGNAL, PH. PETIT, J. FARRE, E.SUZAN. Understanding sigma-phase precipitation in a stabilized austenitic stainless steel (316Nb) through complementary CALPHAD-based and experimental investigations. ActaMaterialia [en ligne]. 2014, vol.79, pp.16-29. [consulté le 19/06/2020]. Disponible sur le lien :

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359645414004960>

[31].Y.YANG, J.T.BUSBY. Thermodynamic modeling and kinetics simulation of precipitate phases in AISI 316 stainless steels. Journal of Nuclear Materials [en ligne]. 2014, vol. 448, pp. 282–293. [Consulté le 20/06/2020]. Disponible sur le lien :

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022311514000701>

[32]. GEORG STECHAUNER. Example30 : Precipitation simulation in austenitic 316L steel : Evolution of Sigma, Chi and Laves precipitates. Matcalc documentation[en ligne], 2012. [Consulté le 28/02/2020]. Disponible sur le lien :

<https://www.matcalc.at/wiki/doku.php?id=examples:precipitation:p30:p301>

[33].A.BLACHOWSKI , J.CIES'LAK, S.M.DUBIEL, J.ZUKROWSKI. Effect of titanium on the kinetics of the sigma-phase formation in a small grain Fe–Cr alloy. Journal of Alloys and Compounds[en ligne]. 2000, vol.308, pp. 189–192. [Consulté le 22/06/2020]. Disponible sur le lien : <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838800008355>

[34].CHASTELL (D.), FLEWITT (P.E.J.). The formation of σ -phase during long term high temperature creep of type 316 austenitic stainless steel. Mat. Sci. and Eng[en ligne]. 1979, vol. 23, p. 153. [Consulté le 22/06/2020]. Disponible sur le lien :

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0025541679900910>

[35].HALL (E.O.), ALGIE (S.H.). The sigma-phase. Metallurgical Reviews[en ligne]. 1966, vol.11, n°104, p. 11. [Consulté le 24/06/2020]. Disponible sur le lien :

<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/mtlr.1966.11.1.61>

[36].J. SMITH, WILLIAM F. HASHEMI. Fundamentals of Materials Science. 2001.

[37].A. PERRON et AL. Understanding sigma-phase precipitation in a stabilized austenitic stainless steel (316Nb) through complementary CALPHAD-based and experimental investigations. ActaMaterialia[en ligne]. 2014, vol. 79, pp. 16-29. [Consulté le 25/06/2020]. Disponible sur le lien :

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359645414004960>

[38].P. A. BLENKINSOP and NUTTIN. Blenkinsop and J. Nutting. Iron Steel Inst, 1967, vol. 205, p. 953.

[39]. J. I. Morley and H. W. Kirkby, J. Iron Steel Inst. 1952, pp. 172-129 .