

50376
1993
252

50376
1993
252

N° d'ordre: 1165

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour l'obtention d'un

Doctorat

Spécialité Science des Matériaux

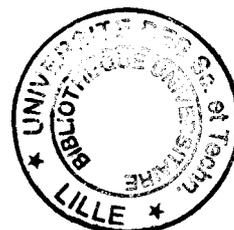
par

Frédérique VANDERSCHAEVE

INFLUENCE DE L'AZOTE EN FORTE CONCENTRATION SUR LES PHENOMENES DE PRECIPITATION DANS LES ACIERS

Soutenu le 27 septembre 1993

Membres du jury:	Président	J. FOCT
	Rapporteurs	R. PORTIER A. SIMON
	Examineurs	H. HANNINEN R. TAILLARD



SCD LILLE 1



D 030 287854 6

50376
1993
252

50376
1993
252

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
---------------------------	---

CHAPITRE I:

ACIERS INOXYDABLES A TRES FORTE TENEUR EN AZOTE	4
--	---

I.1. Aciers inoxydables	4
--------------------------------------	---

I.1.1. Rappels métallurgiques.....	4
------------------------------------	---

I.1.2. Aciers inoxydables austénitiques.....	6
--	---

I.1.3. Aciers inoxydables martensitiques.....	7
---	---

I.1.4. Aciers inoxydables austénoferritiques.....	7
---	---

I.1.5. Aciers inoxydables ferritiques.....	7
--	---



I.2. L'azote, élément d'alliage dans les aciers	8
--	---

I.2.1. Solubilité de l'azote dans les aciers.....	8
---	---

I.2.1.1. Influence de la composition chimique.....	11
--	----

I.2.1.2. Influence de la pression.....	12
--	----

I.2.2. Elaboration des aciers à très forte teneur en azote.....	13
---	----

I.3. Pourquoi des aciers à très forte teneur en azote?	13
---	----

I.3.1. Aciers austénitiques.....	14
----------------------------------	----

I.3.2. Aciers martensitiques.....	14
-----------------------------------	----

I.3.3. Conclusions.....	15
-------------------------	----

CHAPITRE II:

MATERIAUX / TECHNIQUES EXPERIMENTALES	18
--	----

II.1. Matériaux	19
------------------------------	----

II.2. Techniques expérimentales	19
--	----

II.2.1. Traitements thermiques.....	19
-------------------------------------	----

II.2.2. Etude microstructurale.....	20
-------------------------------------	----

II.2.2.1. Diffraction des rayons X.....	20
---	----

II.2.2.2. Spectrométrie Mössbauer.....	20
II.2.2.3. Microscopie optique.....	20
II.2.2.4. Microscopie électronique à balayage.....	21
II.2.2.5. Microscopie électronique en transmission.....	21
II.2.3. Dilatométrie.....	23
II.2.4. Essais mécaniques.....	23
II.2.4.1. Dureté Vickers.....	23
II.2.4.2. Résilience instrumentée.....	23
II.2.4.3. Traction.....	24

CHAPITRE III:

ETUDE DE LA SENSIBILITE AU VIEILLISSEMENT D'UN ACIER AUSTENITIQUE A FORTE TENEUR EN AZOTE NON PREECROUI.....26

III.1. Rappels bibliographiques.....	27
III.1.1. Généralités.....	27
III.1.2. Influence de l'azote dans les aciers austénitiques.....	28
III.1.2.1. Stabilisation de la phase austénitique.....	28
III.1.2.2. Amélioration de la résistance mécanique.....	28
<i>III.1.2.2.a. Durcissement de solution solide.....</i>	<i>28</i>
<i>III.1.2.2.b. Durcissement par affinage du grain.....</i>	<i>31</i>
<i>III.1.2.2.c. Durcissement de précipitation.....</i>	<i>32</i>
<i>III.1.2.2.d. Durcissement par écrouissage à froid.....</i>	<i>33</i>
III.1.2.3. Influence de l'azote sur la résistance à la corrosion	34
III.1.3. Stabilité thermique de l'austénite.....	34
III.1.3.1. Séquences de précipitation.....	34
III.1.3.2. Influence de la composition chimique.....	35
III.1.3.3. Influence d'un écrouissage.....	36
III.1.4. Conclusions.....	36
III.2. Résultats.....	37
III.2.1. Stabilité thermique de la structure austénitique lors de maintiens en température.....	37
III.2.1.1. Evolution structurale au cours de maintiens isochrones de 1 heure.....	37
<i>III.2.1.1.a. Caractérisation de l'acier homogénéisé.....</i>	<i>37</i>

III.2.1.1.b. Influence de la température de vieillissement sur la microstructure.....	39
III.2.1.2. Evolution structurale au cours de maintiens isothermes à 800°C.....	45
III.2.1.2.a. Suivi de l'évolution structurale par diffraction des rayons X.....	45
III.2.1.2.b. Aspect métallographique.....	49
III.2.2. Etude des phénomènes de précipitation.....	54
III.2.2.1. Caractérisation des états de précipitation par microscopie électronique en transmission.....	54
III.2.2.1.a. Nature des phases.....	54
III.2.2.1.b. Relations d'orientation précipités/matrice.....	55
III.2.2.1.c. Composition chimique.....	57
III.2.2.1.d. Sites de germination	59
III.2.2.2. Mise en évidence d'un phénomène de précipitation discontinue de Cr ₂ N.....	60
III.2.2.2.a. La précipitation discontinue.....	61
III.2.2.2.b. Etude de la précipitation discontinue de Cr ₂ N.....	62
III.2.2.2.c. Conclusion.....	64
III.2.2.3 Mécanisme de germination de la précipitation discontinue.....	64
III.2.2.4. Mécanisme de croissance de la précipitation discontinue.....	65
III.2.2.4.a. Fraction finale de matrice transformée.....	65
III.2.2.4.b. Vitesse d'avancée "G" du front de précipitation et espacement interlamellaire "L".....	66
III.2.2.4.c. Fraction volumique de précipités et teneur moyenne en azote dans les cellules.....	68
III.2.2.4.d. Evolution de la teneur en azote de l'austénite dans la matrice non transformée et dans les espaces interlamellaires.....	68
III.2.2.4.e. Récapitulation des caractéristiques de la phase de croissance de la précipitation discontinue de Cr ₂ N et comparaison avec les hypothèses des théories classiques.....	72
III.2.3. Etude du durcissement lié à la précipitation de Cr ₂ N.....	72

III.2.3.1. Maintiens isochrones de 1 heure entre 400°C et 900°C.....	72
III.2.3.2. Maintiens isothermes à 800°C.....	73
III.2.3.3. Caractérisation de la dureté de la matrice non transformée et des domaines de précipitation discontinue.....	74
III.3. Discussion.....	78
III.3.1. Mécanisme de croissance de la précipitation discontinue.....	78
III.3.1.1. Redistribution des solutés.....	78
<i>III.3.1.1.a. Mise en évidence d'une diffusion en volume de l'azote.....</i>	<i>78</i>
<i>III.3.1.1.b. Changement de mécanisme en cours de réaction.....</i>	<i>79</i>
III.3.1.2. Décroissance de la vitesse d'avancée du front de précipitation.....	80
III.3.2. Précipitation de la phase σ	82
III.3.3. Comportement mécanique des états vieillis.....	82
III.4. Conclusions.....	83

CHAPITRE IV:

MICROSTRUCTURE HERITEE DE LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE.....88

IV.1. Rappels bibliographiques.....	89
IV.1.1. La transformation martensitique.....	89
IV.1.1.1. Introduction.....	89
IV.1.1.2. Température de transformation martensitique.....	89
IV.1.1.3. Redistribution des interstitiels au cours de la trempe.....	90
IV.1.2. Microstructure de la martensite en lattes.....	91
IV.1.2.1. Morphologie.....	91
IV.1.2.2. Structure cristallographique.....	92
IV.1.2.3. Relations d'orientation avec la phase austénitique.....	92
IV.1.3. Conclusions.....	93

IV.2. Résultats	93
IV.2.1. Structure martensitique.....	93
IV.2.1.1. Morphologie de la martensite.....	93
IV.2.1.1.a. Etude métallographique.....	93
IV.2.1.1.b. Microscopie électronique.....	96
IV.2.1.2. Dureté de la martensite.....	96
IV.2.1.3. Etude des points de transformation.....	99
IV.2.2. Etats de précipitation.....	99
IV.2.2.1. Remise en solution des précipités "d'élaboration".....	100
IV.2.2.2. Phénomènes "d'auto-revenu".....	104
IV.2.3. Austénite retenue.....	105
IV.2.3.1. Mise en évidence de l'austénite.....	105
IV.2.3.2. Morphologie et relations d'orientation avec la matrice.....	108
IV.2.3.3. Influence de la vitesse de refroidissement sur la stabilité de l'austénite.....	108
IV.2.3.3.a. Etude par diffractométrie X et par spectrométrie Mössbauer.....	108
IV.2.3.3.b. Etude microscopique.....	110
IV.3. Discussion	112
IV.3.1. Stabilité thermique des précipités issus des traitements d'élaboration des aciers.....	112
IV.3.2. Evolution de la taille des grains austénitiques.....	117
IV.3.3. Dureté de la martensite.....	117
IV.3.3.1. Influence de la température d'austénitisation sur la dureté de la martensite.....	117
IV.3.3.2. Influence de la teneur en interstitiels sur la dureté de la martensite.....	118
IV.3.4. Influence des éléments d'alliage sur la température de transformation martensitique M_s	120
IV.3.5. Austénite.....	121
IV.3.5.1. Austénite résiduelle ou austénite retenue?.....	121
IV.3.5.2. Stabilisation de l'austénite retenue.....	121
IV.4. Conclusions	123

CHAPITRE V:

EVOLUTION MICROSTRUCTURALE DE LA MARTENSITE AU COURS DU REVENU.....126

V.1.Rappels bibliographiques.....	127
V.1.1. Vieillissement de la martensite.....	127
V.1.2. Séquence de précipitation.....	128
V.1.2.1. Schémas de précipitation dans les aciers inoxydables martensitiques au carbone.....	128
V.1.2.1.a. <i>Etat hypere trempé</i>	128
V.1.2.1.b. <i>Revenu entre 200°C et 400°C</i>	128
V.1.2.1.c. <i>Revenu entre 450°C et 550°C</i>	128
V.1.2.1.d. <i>Vieillissement entre 600°C et 800°C</i>	129
V.1.2.2. Influence de l'azote sur les phénomènes de précipitation.....	129
V.1.2.3. Résistance au survieillissement.....	129
V.1.3. Evolution microstructurale de la martensite.....	130
V.1.3.1. Restauration.....	130
V.1.3.2. Recristallisation.....	130
V.1.4. Conclusions.....	131
V.2. Résultats.....	131
V.2.1. Mise en évidence de l'évolution structurale de la martensite au cours du traitement thermique.....	131
V.2.1.1. Traitements thermiques isochrones de 1 heure.....	131
V.2.1.1.a. <i>Dureté</i>	131
V.2.1.1.b. <i>Paramètre cristallin</i>	133
V.2.1.1.c. <i>Largeur à mi-hauteur de la raie (220)α'</i>	134
V.2.1.1.d. <i>Aspect métallographique</i>	136
V.2.1.2. Revenus isothermes à 450°C et 500°C.....	136
V.2.1.2.a. <i>Dureté</i>	136
V.2.1.2.b. <i>Paramètre cristallin</i>	141
V.2.1.2.c. <i>Largeur à mi-hauteur de la raie (220)α'</i>	141
V.2.2. Caractérisation des états de précipitation.....	141
V.2.2.1. Précipitation héritée du traitement d'austénitisation.....	142
V.2.2.2. Phénomènes de précipitation.....	142
V.2.2.2.a. <i>Etats vieillis entre 300°C et 500°C</i>	142
V.2.2.2.b. <i>Etats vieillis entre 600°C et 800°C</i>	144

V.2.2.3. Etude dilatométrique des phénomènes de précipitation.....	149
V.2.3. Evolution structurale.....	155
V.2.3.1. Austénite.....	155
V.2.3.1.a. Austénite retenue.....	155
V.2.3.1.b. Austénite de réversion.....	158
V.2.3.2. Restauration de la structure.....	159
V.3. Discussion.....	161
V.3.1. Phénomènes de précipitation.....	161
V.3.2. Corrélation dureté / évolution microstructurale.....	162
V.3.3. Austénite retenue.....	164
V.4. Conclusions.....	165

CHAPITRE VI:

COMPORTEMENT MECANIQUE DES ACIERS MARTENSITIQUES AVEC LA TEMPERATURE DE REVENU.....168

VI.1. Rappels bibliographiques.....	169
VI.2. Résultats.....	170
VI.2.1. Dureté.....	170
VI.2.2. Résilience.....	170
VI.2.2.1. Influence de la température de revenu sur la ténacité.....	170
VI.2.2.2. Examen des surfaces de rupture.....	173
VI.2.3. Traction.....	174
VI.2.3.1. Résultats.....	174
VI.2.3.2. Etude des modes de déformation.....	175
VI.2.3.2.a. Faciès de rupture en traction.....	175
VI.2.3.2.b. Lignes de glissement sur les fûts.....	176
VI.2.3.2.c. Sous-structure de dislocations des états déformés.....	180
VI.2.3.3. Stabilité de l'austénite retenue.....	180
VI.3. Discussion.....	181
VI.4. Conclusions.....	183

CONCLUSION GENERALE.....	185
ANNEXES	191
Annexe 1: Evaluation du pourcentage volumique de précipités de Cr₂N et de la teneur moyenne en azote, dans les cellules de précipitation discontinue (γ' + Cr₂N).....	192
Annexe 2: Dosage de l'austénite retenue.....	194
Annexe 3: Calcul de la teneur des éléments remis en solution suite à la décomposition des carbonitrides au cours du traitement d'austénitisation.....	198

INTRODUCTION

Depuis quelques années, l'azote apparaît comme un élément d'alliage intéressant pour l'élaboration de nuances d'aciers inoxydables à hautes caractéristiques mécaniques [1]. En effet, l'azote en forte sursaturation permet d'accroître considérablement la résistance mécanique (limite d'élasticité, charge à rupture, résistance au fluage...) des aciers de structures austénitique ou martensitique, sans perte appréciable de leur ténacité [2,3,4,5,6,7]. De plus, il est également réputé avoir un effet bénéfique sur la résistance à la corrosion [8,9]. Un autre avantage que l'introduction d'azote dans les aciers offre de façon évidente tient a priori aux aspects économiques: remplacer des éléments d'alliage coûteux (Ni, Cr, Mn, Mo...) par de l'azote quasiment gratuit constitue un attrait puissant pour le sidérurgiste.

Ces considérations ont conduit les industriels à mettre au point des nuances d'aciers dites "à très forte teneur en azote". Cette dénomination qualifie des aciers inoxydables ayant une teneur en azote supérieure respectivement à 0,08% en poids dans une structure martensitique, et à 0,4% en poids dans une structure austénitique. Ces matériaux trouvent des débouchés de plus en plus vastes, dans des secteurs aussi variés que la construction navale, le nucléaire, la coutellerie, ainsi que dans tous les domaines liés à la transformation de l'énergie.

Il est a priori surprenant de constater qu'un élément d'alliage réputé "fragilisant" pour les aciers de construction, et aussi commun que l'azote, se révèle un élément d'alliage exceptionnel pour les aciers inoxydables.

Cette question a conduit la communauté scientifique à s'intéresser à l'influence potentielle de l'azote sur les divers paramètres susceptibles de conditionner la microstructure des aciers et par conséquent leur comportement mécanique.

Dans la plupart des cas, l'effet favorable de l'azote résulte d'interactions avec les autres éléments d'alliage. De telles interactions peuvent conduire à des phénomènes de précipitation de nitrures et/ou de carbonitrures, ou à la formation de complexes avec les substitutionnels. Ces diverses réactions exercent un rôle déterminant sur des phénomènes aussi variés que le durcissement de solution solide, le durcissement de précipitation, la croissance des grains, la consolidation à froid, la résistance à la corrosion et au vieillissement...

Cependant, les mécanismes par lesquels l'azote influe sur la nature et la stabilité de la microstructure qui conditionnent les propriétés mécaniques et physico-chimiques des aciers, ne sont pas encore clairement identifiés. En particulier, on peut s'attendre à ce que ces mécanismes

soient très différents selon que l'acier soit austénitique ou martensitique. Ces considérations démontrent l'intérêt des études approfondies de l'influence des fortes teneurs en azote sur ces paramètres.

Le présent travail se propose ainsi d'étudier l'effet d'une teneur élevée en azote sur la microstructure de trois nuances d'aciers inoxydables:

- un alliage austénitique à 1% en poids d'azote,
- deux aciers martensitiques à respectivement 0,11% et 0,24% en poids d'azote.

Tout au long de cette étude, et au vu des applications potentielles de ces alliages à températures élevées, l'accent sera plus particulièrement mis sur l'influence des traitements thermiques d'homogénéisation et de vieillissement sur la microstructure des aciers. En particulier, les caractérisations de la nature des phénomènes de précipitation et de leur cinétique, seront suivies de leur corrélation avec les propriétés mécaniques de la matrice.

Ce mémoire débute par une présentation des aciers inoxydables à forte teneur en azote et des procédés technologiques sophistiqués nécessaires à leur élaboration. Cette entrée en matière est suivie par la description des nuances d'aciers étudiés et des différentes méthodes d'investigations.

Les chapitres suivants sont concernés par la présentation et la discussion des résultats.

Le chapitre III s'intéresse à la stabilité thermique de la structure austénitique lors de maintiens en température. La mise en évidence d'un phénomène original de précipitation discontinue sera plus particulièrement discutée.

Le chapitre IV caractérise la structure de trempe des aciers martensitiques. Il considère les influences des températures d'homogénéisation, de la composition chimique et des vitesses de refroidissement sur la morphologie de la martensite et la présence d'éventuelles secondes phases.

Le chapitre V est consacré à l'influence de la température et de la durée des vieillissements sur les cinétiques de précipitation et de restauration des aciers martensitiques à forte teneur en azote.

Enfin, le dernier chapitre aborde le comportement en traction et en résilience de la martensite revenue.

Références de l'introduction

- [1] F. B. Pickering: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 10-31
- [2] B. R. Anthamatten, P. J. Uggowitzer, M. L. Cui, M. O. Speidel et G. Stein: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 58-62
- [3] M. O. Speidel: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 92-96
- [4] J. Menzel, G. Stein et P. Dahlmann: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 147-150
- [5] H. Berns et J. Lueg: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 322-326
- [6] M. O. Speidel: Proc. 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, Stahl Eisen, G. Stein and H. Witulski Edts, 1990, pp. 128-131
- [7] P. J. Uggowitzer et M. O. Speidel: Proc. 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, Stahl Eisen, G. Stein and H. Witulski Edts, 1990, pp. 156-160
- [8] J. E. Truman: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 225-239
- [9] S. Ahmed-Zaid, N. Jallerat et K. Vu Quang: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 240-244

CHAPITRE I

ACIERS INOXYDABLES A TRES FORTE TENEUR EN AZOTE

CHAPITRE I: ACIERS INOXYDABLES A TRES FORTE TENEUR EN AZOTE

I.1) ACIERS INOXYDABLES

I.1.1). Rappels métallurgiques

L'appellation "aciers inoxydables" regroupe un ensemble de familles d'alliages à base de fer dont la principale propriété est la résistance à la corrosion généralisée. Le chrome est l'élément essentiel qui, à des teneurs supérieures à environ 12%, assure l'inoxidabilité de l'acier en provoquant en milieu oxydant, la formation d'un film passif d'oxydes (d'une épaisseur de quelques dizaines d'Angströms au maximum) à la surface des échantillons. Il est courant, pour appréhender la structure des aciers inoxydables de compositions chimiques complexes, d'utiliser le diagramme de Schneider, qui est une modification du diagramme original de Schaeffler (figure I-1) [1].

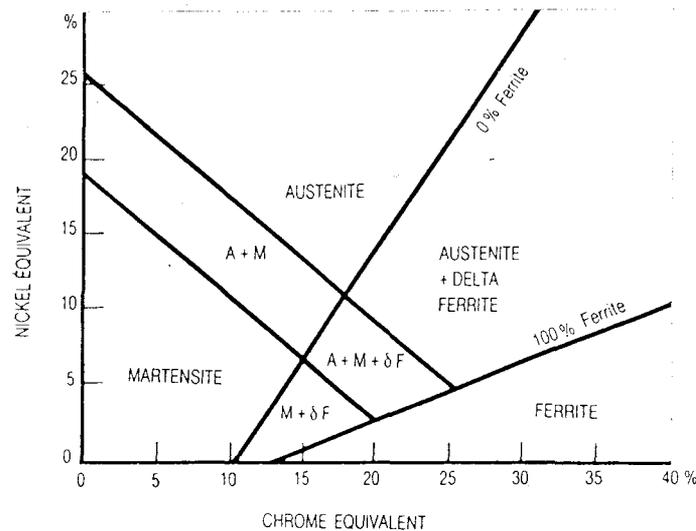


Figure I-1: effet des équivalents Cr et Ni sur la constitution des aciers inoxydables d'après Schneider [1].

L'axe des ordonnées du diagramme est constitué par "l'équivalent nickel" qui correspond à l'action combinée et pondérée des éléments gammagènes, soit:

$$Ni_{eq} = \%Ni + \%Co + 0,5\%Mn + 0,3\%Cu + 25\%N + 30\%C$$

alors que l'axe des abscisses représente “ l'équivalent chrome” qui correspond à l'action des éléments alphagènes:

$$Cr_{eq} = \%Cr + 2\%Si + 1,5\%Mo + 5\%V + 5,5\%Al + 1,75\%Nb + 1,5\%Ti + 0,75\%W$$

Dans ces relations, les teneurs en éléments d'alliage sont exprimées sous forme de pourcentages pondéraux.

Ce diagramme présente les quatre grandes familles d'aciers inoxydables, qui par ordre d'importance décroissante sont:

- les aciers austénitiques de structure cubique à faces centrées γ .
- les aciers martensitiques de structure cubique centrée ou quadratique centrée α' .
- les aciers austéno-ferritiques à structure mixte composée d'austénite γ et de ferrite α .
- les aciers ferritiques de structure cubique centrée α .

Il est à noter toutefois que le diagramme de Schneider n'est pas un diagramme d'équilibre, puisqu'il s'agit d'une variante du diagramme de Schaeffler établi dans les conditions rencontrées en soudage. Selon les traitements thermiques appliqués, et selon les vitesses de refroidissement, les limites des différents domaines peuvent se trouver légèrement décalées. De plus, les coefficients de pondération qui interviennent dans les équations précédentes sont très approximatifs. Si l'on considère par exemple le cas du niobium, on retrouve souvent cet élément sous forme combinée dans les carbures et les nitrures. Ainsi, non seulement il n'a plus aucun effet sur “l'équivalent chrome”, mais il diminue également les teneurs effectives en carbone et en azote, éléments prépondérants dans l'expression de “l'équivalent nickel”.

I.1.2) Aciers inoxydables austénitiques [2]

Les aciers inoxydables austénitiques conservent à température ambiante la structure cubique à faces centrées γ des hautes températures, grâce à l'action des éléments gammagènes entrant dans leur composition, en particulier le nickel, le carbone et le manganèse. Le type le plus courant d'aciers austénitiques est le 18-8 (18%Cr et 8%Ni). La grande stabilité structurale de ces aciers dans un large domaine de températures permet de les utiliser aussi bien à basse température (stockage de gaz liquéfiés...) qu'à haute température (échangeurs de chaleur...). De plus, leur relative facilité d'élaboration et de mise en oeuvre, et une grande résistance à la corrosion expliquent leur emploi dans des secteurs très variés.

Les aciers inoxydables austénitiques peuvent cependant être corrodés dans certains milieux et pour certaines conditions d'utilisation: corrosion par piqûres, corrosion

intergranulaire... En particulier, la sensibilisation de ces aciers par précipitation de carbures de chrome aux joints de grains et appauvrissement en chrome des zones adjacentes leur est extrêmement préjudiciable. On peut pallier à cet inconvénient en diminuant la teneur en carbone de ces aciers à moins de 0,03%, ou en ajoutant des éléments fortement carburigènes comme le titane ou le niobium. De plus, l'addition de 2% à 4% de molybdène améliore nettement la résistance à la corrosion de ces aciers, en particulier dans les milieux chlorés (eau de mer et atmosphères marines) [3].

I.1.3). Aciers inoxydables martensitiques [4]

Ces aciers tirent leur microstructure et leur grande dureté, de la trempe. Ce traitement thermique consiste en un chauffage dans le domaine austénitique, suivi d'un refroidissement jusqu'à température ambiante. La teneur en chrome de ces aciers est généralement comprise entre 10% et 17%, avec des teneurs en carbone pouvant aller jusqu'à 1% environ. Cependant, on limite souvent cette concentration à 0,2% C, afin d'éviter une formation trop importante de carbures de chrome qui, en appauvrissant localement la matrice en chrome, amoindrissent la résistance à la corrosion. D'ailleurs, parmi les quatre principales familles d'aciers inoxydables, les aciers martensitiques sont ceux qui font preuve de la moins bonne résistance à la corrosion. Ils ne contiennent souvent en effet, que la quantité minimale de chrome pour assurer la passivation, de plus, une partie du chrome est engagée sous forme combinée dans les carbures et ne peut participer à la formation du film passif.

I.1.4) Aciers inoxydables austénoferritiques [5]

Il est possible en jouant sur les teneurs relatives en chrome (élément alphagène) et en nickel (élément gammagène), d'obtenir des aciers à structure mixte composés de ferrite et d'austénite. Dans ce type d'aciers, la teneur en chrome varie de 18% à 28%, la teneur en nickel de 6% à 9%, et la teneur en carbone est généralement inférieure à 0,06%. Leurs propriétés mécaniques sont excellentes: ils n'ont pas la fragilité des aciers ferritiques et leur limite d'élasticité est près de trois fois supérieure à celle des aciers austénitiques. Ils font preuve d'une excellente résistance à la corrosion, en particulier à la corrosion sous contrainte, à la fatigue-corrosion et à la cavitation.

I.1.5). Aciers inoxydables ferritiques [6]

L'originalité de ces aciers est qu'ils ne présentent aucune transformation au chauffage. A toute température, ils demeurent à l'état ferritique; par conséquent ils ne peuvent pas prendre la trempe. Ces aciers dont la teneur en chrome est comprise entre 12% et 30%, selon la teneur en

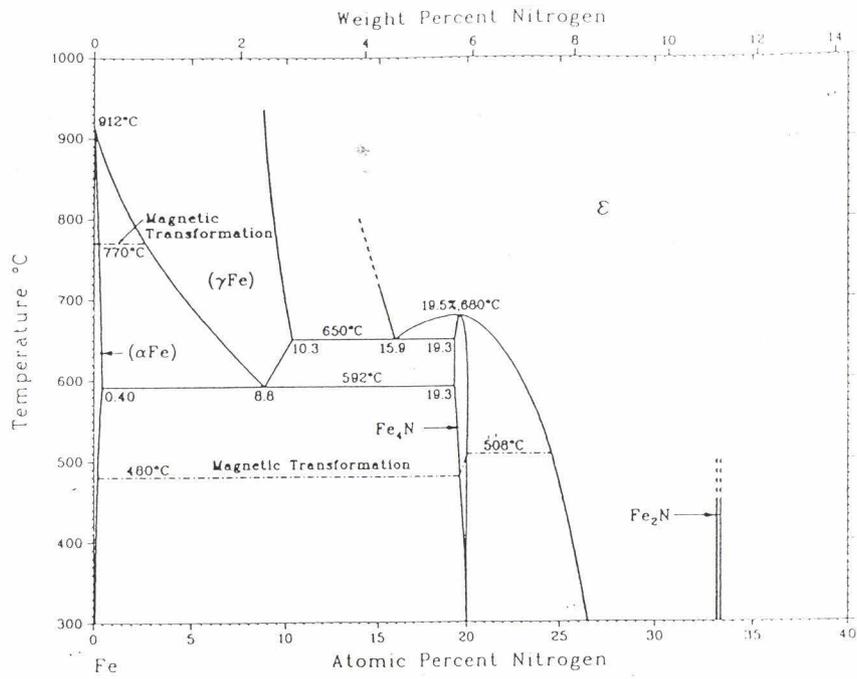
éléments gammagènes, présentent un excellent compromis entre résistance à la corrosion en milieu salin et caractéristiques mécaniques. Outre le chrome qui assure l'inoxidabilité, des éléments comme le molybdène, le nickel et le cuivre améliorent la résistance à la corrosion en milieu neutre chloruré [7]. Cependant, au cours de traitements thermiques ou de soudage, les aciers ferritiques sont sensibles à plusieurs phénomènes de durcissement et de fragilisation, à savoir la démixtion à 475°C, ou la précipitation de composés intermétalliques durs et fragilisants, en particulier la phase σ [7].

I.2) L'AZOTE, ELEMENT D'ALLIAGE DANS LES ACIERS

L'azote et le carbone possèdent de par leur faible rayon atomique ($r_N = 0,071$ nm et $r_C = 0,077$ nm), certaines similitudes en tant qu'élément d'alliage des aciers. Ces deux éléments forment avec le fer des solutions solides interstitielles, de structure cubique centrée avec le fer α , et de structure cubique à faces centrées avec le fer γ . Bien que le carbone et l'azote se suivent dans la classification périodique, leurs propriétés physico-chimiques sont différentes, et l'on peut s'attendre à ce qu'il en soit de même quant à leurs propriétés en tant qu'élément d'alliage de l'acier. En particulier, le carbone dans les conditions normales de température et de pression se présente à l'état solide, graphite ou diamant, alors que l'azote est gazeux. Par ailleurs, il existe des différences importantes entre ces deux éléments, principalement en ce qui concerne leur solubilité dans les alliages.

I.2.1) Solubilité de l'azote dans les aciers

La solubilité de l'azote dans les aciers est plus importante que celle du carbone. Le diagramme Fe-N (figure I-2 [8]) montre que la limite de solubilité dans la ferrite α croît avec la température, et atteint 0,1% en poids à 590°C, soit une valeur cinq fois supérieure à la solubilité maximale du carbone dans cette même phase α . La phase austénitique γ peut quant à elle dissoudre jusqu'à 2,8% en poids d'azote [8]. Cependant, le diagramme Fe-N n'est pas un diagramme d'équilibre habituel, il suppose en effet une pression très élevée de la phase gazeuse en équilibre avec les phases condensées. En effet, il convient de remarquer que la quantité d'azote que peut absorber le fer pur sous pression atmosphérique est minime (0,0396% N à 1600°C et sous pression partielle de 0,8 bar) [9,10].



H.A. Wriedt, N.A. Gokcen, and R.H. Nafziger, 1987.

Figure I-2: diagramme fer azote [8].

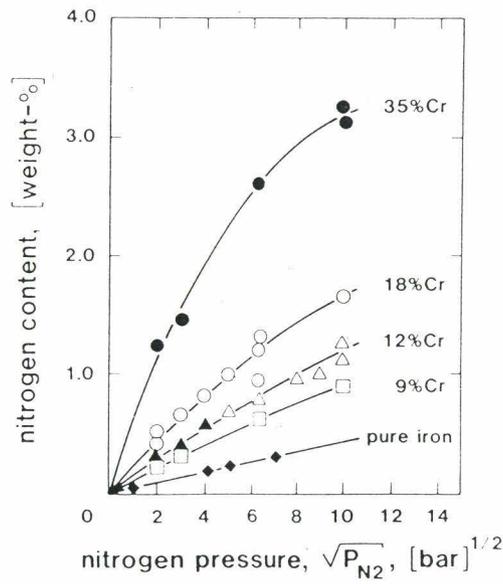


Figure I-3: influence de la pression et de la teneur en chrome sur la solubilité de l'azote dans des alliages fer-chrome à l'état liquide, et à 1600°C [11].

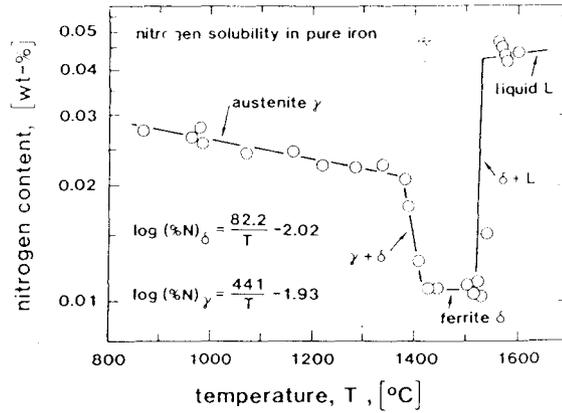


Figure I-4: effet de la température sur la solubilité de l'azote dans le fer pur sous une pression de 0,1 MPa [11].

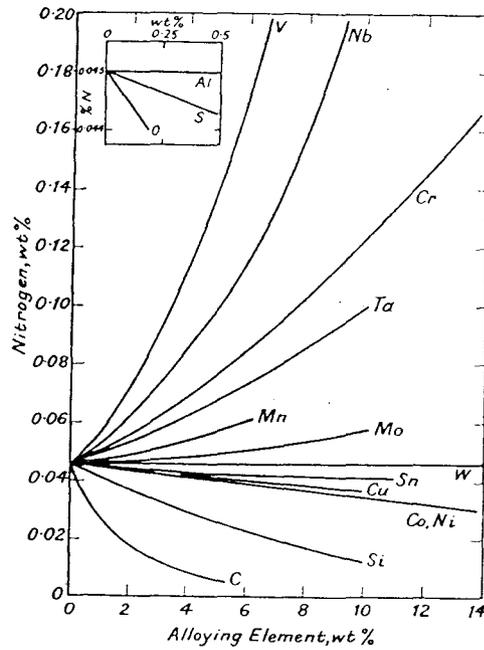


Figure I-5: évolution de la solubilité de l'azote dans le fer à 1600°C avec la teneur en éléments d'alliage [12].

La solubilité de l'azote dépend essentiellement des trois paramètres: pression, température, et composition chimique de l'alliage (figures I-3, I-4 et I-5). Deux solutions peuvent être envisagées, afin d'augmenter la teneur en azote des aciers. Il s'agit:

- d'ajouter des éléments d'alliage qui diminuent l'activité de l'azote, et donc augmentent sa solubilité. Les éléments W, Mo, Mn, Ta, Cr, Nb, V, Zr, Ti, Al ont un effet bénéfique sur la solubilité de l'azote, tandis que les éléments Cu, Co, Ni, S, P, Si, C la réduisent (figure I-5).
- d'élaborer l'acier à l'état liquide, sous haute pression d'azote gazeux.

I.2.1.1) Influence de la composition chimique

La solubilité de l'azote dans un alliage $[\%N]_{Fe,X,Y}$ peut être calculée à partir de la formule [10]:

$$[\%N]_{Fe,X,Y} = \frac{[\%N]_{Fe}}{f_N^{X,Y}}$$

où

$[\%N]_{Fe,X,Y}$ est exprimée en pourcentage en poids,

$[\%N]_{Fe}$ est la solubilité de l'azote dans le fer pur à 1600°C et sous pression partielle d'azote de 0,8bar (pression atmosphérique). Dans ces conditions, $[\%N]_{Fe}=0,0396\%$,

et $f_N^{X,Y}$ est le coefficient d'activité de l'azote dans l'alliage.

On peut écrire que [13]:

$$\text{Log}_{10} \left(f_N^{X,Y} \right) = e_N^X [\%X] + e_N^Y [\%Y] + \dots$$

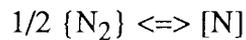
Le tableau I-A donne les valeurs des coefficients e_N^X pour les différents éléments d'alliage entrant dans la composition des aciers inoxydables. Pour des nuances d'aciers à très forte teneur en azote, il faut également tenir compte des interactions azote/azote que l'on exprimera à l'aide d'un coefficient e_N^N .

element	e _N element	
C	+ 0.125	} reduce solubility
Si	+ 0.065	
Ni	+ 0.010	
W	- 0.0015	} increase solubility
Mo	- 0.010	
Mn	- 0.020	
Cr	- 0.045	
V	- 0.110	
Nb	- 0.060	
Ti	- 0.053	

Tableau I-A: valeurs des coefficients exprimant les interactions azote/élément d'alliage dans les aciers.

1.2.1.2) Influence de la pression

Le passage d'une molécule d'azote gazeux à l'azote sous forme atomique s'effectue selon la réaction:



A l'origine, le domaine de validité de cette loi se limitait au fer pur à l'état liquide sous une pression comprise entre 0 et 1 bar. Plus tard, on a élargi le champ d'application de la relation aux alliages [14] et pour des pressions partielles d'azote supérieures à 1 bar.

On peut finalement exprimer la solubilité de l'azote dans les alliages, et sous forte pression partielle d'azote selon la relation:

$$[\%N]_{Fe,X,Y} = \frac{[\%N]_{Fe} \sqrt{P_{N_2}}}{f_N^{X,Y}}$$

Il sera donc possible de produire des nuances d'aciers avec une teneur en azote supérieure à la limite de solubilité de l'azote à la pression atmosphérique, d'une part, en optimisant la composition chimique de l'alliage, d'autre part, en élaborant ce dernier sous forte pression partielle d'azote.

I.2.2). Elaboration des aciers à très forte teneur en azote

A l'état liquide, la teneur en azote d'un acier sous pression atmosphérique reste faible, même pour des alliages à forte concentration en éléments nitrurigènes (Cr, Mn...). L'élaboration de nuances d'aciers à haute teneur en azote implique donc une augmentation de la pression de l'atmosphère gazeuse en équilibre avec le métal liquide. En effet, il est essentiel qu'au cours de la fabrication de ces matériaux, une quantité suffisante d'azote soit introduite dans l'acier liquide, et que toute perte excessive d'azote soit évitée pendant l'étape de solidification. Ces exigences supposent une technologie complexe et avancée. Elles ont nécessité la mise au point de procédés de fabrication extrêmement sophistiqués [15]. Ces procédés consistent en particulier à:

- ajouter de l'azote dans des fours à induction et sous pression [16,17],
- ajouter de l'azote dans des fours à plasma [18]
- ajouter de l'azote dans des fours à refusion électrique sous laitier nitrurant (PESR: Pressurized ElectroSlag Remelting) [9,15]

L'addition d'azote au moyen de fours à induction sous pression s'effectue en phase gazeuse, au niveau de l'interface métal fondu/gaz, selon la réaction $N_2 \rightarrow 2N$. Ce procédé convient parfaitement pour des coulées de laboratoire (100kg maximum), mais à notre connaissance rien n'a été publié quant à son extension à l'échelle industrielle.

L'addition d'azote au moyen de fours à plasma s'effectue également par voie gazeuse, la seule différence étant que l'azote est fourni au métal liquide, sous forme atomique par dissociation dans l'arc. Cependant les lingots obtenus par cette méthode présentent des hétérogénéités importantes de concentration en azote aussi bien longitudinalement que transversalement.

Contrairement aux deux procédés décrits précédemment, l'addition d'azote par refusion électrique sous laitier nitrurant et sous pression ne s'effectue pas en phase gazeuse. Ce procédé correspond à une refusion en vase clos sous des pressions pouvant aller jusqu'à 40 bars. L'azote est ajouté de façon continue pendant la refusion, au moyen de granulés solides de composition (FeCrN, CrN, MnN ou Si_3N_4) ou au moyen d'électrodes.

Une discussion de ces différentes technologies est faite par Stein et al. [15].

I.3) POURQUOI DES ACIERS A TRES FORTE TENEUR EN AZOTE?

Depuis quelques années, et bien que leur production demande des installations extrêmement sophistiquées et donc coûteuses, les aciers inoxydables avec une teneur en azote supérieure à la limite de solubilité suscitent de plus en plus d'engouements aussi bien dans les milieux de la recherche que dans le monde industriel [19]. Un acier est dit à très forte teneur en

azote s'il contient plus de 0,08% en poids d'azote dans une matrice ferritique ou martensitique, et plus de 0,4% dans une matrice austénitique. L'influence favorable de l'azote sur le durcissement [20,21,22], la résistance à la corrosion [23], le comportement mécanique à chaud [24,25]...sont des facteurs propices au développement des aciers à l'azote, maintenant que les conditions d'élaboration et de soudage [15,26,27] ont largement franchi le stade du pilote. Suivant la structure austénitique ou martensitique de l'acier, différentes applications seront privilégiées.

I.3.1) Aciers austénitiques

L'azote, élément fortement gammagène, permet l'élaboration de nuances d'aciers austénitiques à teneur réduite en éléments d'alliage onéreux, et plus particulièrement à teneur réduite en nickel.

L'azote améliore considérablement les propriétés mécaniques, les possibilités de durcissement par écrouissage et la résistance à la corrosion des aciers austénitiques. En particulier, l'azote en solution solide permet de renforcer considérablement la matrice austénitique, tout en maintenant sa ténacité à une valeur élevée [11].

Ces matériaux sont généralement utilisés dans le domaine de la transformation de l'énergie, frettes amagnétiques, boulonnerie..., mais aussi pour des applications cryogéniques, le nucléaire, la construction navale, le génie chimique et les récipients sous pression [28,29].

I.3.2) Aciers martensitiques

La présence d'azote en quantité importante dans les aciers martensitiques confère à ces structures d'excellentes propriétés mécaniques à haute température. Ce bon comportement à chaud est relié à la présence de nitrures peu sensibles au grossissement et répartis de façon homogène dans la matrice. L'azote améliore la résistance au vieillissement des aciers à 12% de chrome, en favorisant la précipitation de nitrures de type M_2X aux dépens des carbures Cr_7C_3 .

Les aciers martensitiques à forte teneur en azote sont essentiellement utilisés dans des domaines liés à la transformation de l'énergie pour la fabrication des aubes de turbines, rotors, tuyauterie des étages de réchauffage... Ils semblent aussi pouvoir constituer des matériaux de choix pour les applications à cycles thermiques avancés [30,31].

I.3.3) Conclusions

Ces considérations sur les possibilités futures des aciers inoxydables à forte teneur en azote montrent l'importance d'une meilleure compréhension du rôle de l'azote dans les matrices métalliques. Aussi, malgré les difficultés technologiques liées à l'élaboration de ce type d'aciers, les potentialités offertes par ces nouveaux matériaux justifient les efforts de recherche et les investissements entrepris dans ce domaine.

Références du chapitre I

- [1] H. Schneider: Foundry Trade J. 1960, pp. 408-562
- [2] J. C. Bavay: "Les Aciers Inoxydables", Les Editions de Physique, 1990, pp. 565-610
- [3] L. Colombier: "Le molybdène dans les aciers et alliages inoxydables", Climax Molybdenum, chapitre IV, 1978
- [4] O. Bletton: "Les Aciers Inoxydables", Les Editions de Physique, 1990, pp. 493-518
- [5] A. Desestret et J. Charles: "Les Aciers Inoxydables", Les Editions de Physique, 1990, pp. 631-678
- [6] J. C. Bavay: "Les Aciers Inoxydables", Les Editions de Physique, 1990, pp. 551-563
- [7] S. Daboval: Thèse de Doctorat, Université de Lille Flandres Artois, 21 Décembre 1988
- [8] H. A. Wriedt, N. A. Gokcen et R. H. Nafziger: Bulletin of Alloy Phase Diagrams, volume 8, No 4, 1987, p. 355
- [9] P. Pant, P. Dahlmann, W. Schlump et G. Stein: Steel Research, No 1/87, pp. 18-25
- [10] J. Menzel, G. Stein et P. Dahlmann: Proc. 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, Stahl Eisen, G. Stein and H. Witulski Edts, 1990, pp. 365-371
- [11] M. O. Speidel: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 92-96
- [12] A. Poulalion et R. Botte: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 49-52
- [13] J. Lueg: Dissertation, Ruhr-Universität, Bochum, 1990
- [14] H. Schenk et al.: "Beitrag zur Löslichkeit des Stickstoffs in Eisenlegierungen im Temperaturbereich von 700 bis 1200°C", Stahl und Eisen 83, 1963, 2, pp. 93-99
- [15] G. Stein, J. Menzel et H. Dörr: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 32-38
- [16] M. Okamoto et al.: Tetsu to-Hagane Overseas 2, 1962, No 1, pp. 25-37
- [17] J. Fresher et C. Kubish: Berg- und Hüttenmännische Mh. 108, 1963, pp. 369-380
- [18] G. Torkhov et al. J. Metals 30, 1978, No 12, pp. 20-27
- [19] J. Foct: Proc. 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, Stahl Eisen, G. Stein and H. Witulski Edts, 1990, pp. 1-10
- [20] W. S. Owen: Proc. 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, Stahl Eisen, G. Stein and H. Witulski Edts, 1990, pp. 42-46
- [21] A. Soussan, S. Degallaix et J. Foct: Proc. 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, Stahl Eisen, G. Stein and H. Witulski Edts, 1990, pp. 67-71
- [22] M. O. Speidel: Proc. 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, Stahl Eisen, G. Stein and H. Witulski Edts, 1990, pp. 128-131

- [23] J. E. Truman: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 225-239
- [24] P. Ernst, Y. Hasegawa, N. Tokomitsu, Y. Kawauchi et F. Masuyama: Proc. 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, Stahl Eisen, G. Stein and H. Witulski Edts, 1990, pp. 132-137
- [25] H. Berns et F. Krafft: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 169-173
- [26] W. Holzgruber: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 39-48
- [27] F. Trösken, P. Pant et G. Stein: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 87-91
- [28] Ya. N. Kunakov, V. S. Dub, Yu. F. Zvezdin et V. A. Volkov: Proc. 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, Stahl Eisen, G. Stein and H. Witulski Edts, 1990, pp. 448-450
- [29] M. Rockel, M. Jasner et R. Kirchheiner: Proc. 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, Stahl Eisen, G. Stein and H. Witulski Edts, 1990, pp. 442-447
- [30] G. Stein et J. Menzel: Proc. 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, Stahl Eisen, G. Stein and H. Witulski Edts, 1990, pp. 451-456
- [31] B. R. Anthamatten, P. J. Uggowitzer, Ch. Solenthaler et M. O. Speidel: Proc. 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, Stahl Eisen, G. Stein and H. Witulski Edts, 1990, pp. 436-441

CHAPITRE II

MATERIAUX

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE II: MATERIAUX - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1) MATERIAUX

Les alliages étudiés (une nuance austénitique "A" et deux nuances martensitiques "M1" et "M2") sont des aciers à très forte teneur en azote. Cette teneur élevée en azote résulte de leur mode de fabrication par "electroslag refining" sous pression d'azote (PESR voir chapitre I). Ces aciers ont été élaborés par "Vereinigte Schmiedewerke GmbH". Le tableau II-A précise leur composition chimique.

	C	N	Cr	Mo	V	Ni	Mn	Si	Al	Nb
A	0,06	0,9	18	0,06	0,12	0,05	19	0,4	0,01	0,01
M1	0,086	0,11	10	0,98	0,26	0,5	0,66	0,08	0,007	0,09
M2	0,047	0,24	12	1,05	0,26	0,72	0,22	0,46	0,032	0,09

Tableau II-A: composition chimique des aciers en pourcentages pondéraux.

La nuance austénitique "A" se caractérise par des concentrations importantes en chrome et en manganèse. Ces deux éléments sont en effet connus pour augmenter la solubilité de l'azote dans l'acier liquide.

II.2) TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.2.1) Traitements thermiques

Tous les échantillons (se présentant sous forme de tranches prélevées transversalement à partir de barres de 25 mm de diamètre) sont successivement homogénéisés pendant 30 minutes à 1050°C ou 1150°C, puis vieillis de manière isotherme. Les traitements thermiques sont effectués sous air puis s'achèvent par une trempe:

- à l'eau pour la nuance austénitique,
- généralement à l'air pour les deux alliages martensitiques. Dans le cas particulier de l'acier M1, plusieurs modes de refroidissement ont été utilisés après traitement d'austénitisation: trempe à l'eau, à l'azote liquide, à l'huile et refroidissement dans le four.

Les vieillissements sont conduits respectivement sur l'intervalle [400°C-900°C] pour des durées comprises entre 1 heure et 150 heures pour l'acier austénitique, et sur l'intervalle

[200°C-800°C] pour des durées comprises entre 1 heure et 100 heures pour les deux nuances martensitiques.

L'étude de la structure et du comportement mécanique est effectuée à partir d'échantillons suffisamment polis ou usinés pour enlever l'épaisseur déniturée en surface. Cette profondeur de dénituration est évaluée au moyen des coefficients de diffusion de l'azote dans le fer [1].

II.2.2) Etude microstructurale

II.2.2.1) Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X est réalisée à l'aide d'un diffractomètre Siemens Kristalloflex 810 équipé d'une anticathode au molybdène ($\lambda = 1,790206 \text{ \AA}$) sur des échantillons préalablement polis. Cette technique est utilisée pour suivre l'évolution de divers paramètres avec la température et/ou la durée des traitements thermiques:

- le paramètre cristallin des échantillons,
- le dosage de l'austénite retenue dans l'acier martensitique M1 [2],
- la largeur à mi-hauteur de la raie $(220)_{\alpha'}$, afin de suivre les progrès de la restauration dans les deux alliages martensitiques [3]. La raie $(220)_{\alpha'}$ a été choisie en raison de la valeur élevée de l'angle de Bragg lui correspondant ($\theta \approx 61,5^\circ$), qui permet une meilleure précision sur la mesure.

II.2.2.2) Spectrométrie Mössbauer

Le dosage de la fraction volumique d'austénite retenue dans l'acier M1, est évalué à partir des spectres Mössbauer obtenus sur des échantillons trempés et/ou vieillis. La spectrométrie Mössbauer est basée sur l'absorption résonnante sans recul des photons gamma par le noyau atomique [4]. Cette technique est souvent employée pour mesurer de faibles fractions volumiques d'austénite dans des aciers ferritiques ou martensitiques, car elle permet de s'affranchir des problèmes de texture [5,6].

Les échantillons testés se présentent sous la forme de lames minces d'épaisseur proche de 45 μm obtenues par polissage mécanique.

II.2.2.3) Microscopie optique

La microstructure des échantillons est révélée après polissage mécanique avec finition au diamant 1 μm , et attaque chimique pendant environ 1 minute. Les réactifs utilisés diffèrent selon la nuance de l'acier.

=> *aciers austénitiques: attaque à l'eau régale*

10 cm³ d'acide nitrique
20 à 30 cm³ d'acide chlorhydrique
20 à 30 cm³ de glycérine.

=> *aciers martensitiques: attaque de Vilella*

1 gramme d'acide picrique
5 cm³ d'acide chlorhydrique
10 cm³ d'éthanol.

La dimension moyenne des grains "d" révélés par l'attaque est déterminée par la méthode des interceptions linéaires.

II.2.2.4) Microscopie électronique à balayage

Les mécanismes de rupture des échantillons sont caractérisés d'une part, par l'examen des faciès de rupture des éprouvettes de traction et de résilience et d'autre part, par l'observation des lignes de glissement sur le fût des éprouvettes de traction.

La microstructure après vieillissement de l'acier austénitique a également été étudiée en microscopie électronique à balayage. La préparation des échantillons est identique à celle effectuée avant observation en microscopie optique.

L'appareil utilisé est un microscope Philips 525, fonctionnant sous une tension d'accélération de 20 kV.

II.2.2.5) Microscopie électronique en transmission

La microstructure et l'état de précipitation des échantillons sont caractérisés en microscopie électronique en transmission. Deux types d'échantillons ont été préparés:

=> *répliques extractives*

La technique consiste à extraire les précipités sur un film amorphe de carbone ou de SiO. Après polissage mécanique et finition au diamant 1 µm, il est nécessaire d'effectuer une légère attaque chimique afin de déchausser les précipités sur la surface de l'échantillon. Les réactifs utilisés pour l'étude métallographique par microscopie optique conviennent parfaitement. L'étape suivante consiste en une vaporisation de carbone ou de SiO sous vide

secondaire. Les échantillons sont alors immergés dans une solution d'attaque de composition en volume (5% d'acide chlorhydrique, 10% d'acide nitrique et 85% d'éthanol), de façon à détacher le film amorphe de la surface des échantillons. Les répliques sont ensuite récupérées sur des grilles de cuivre de 3 mm de diamètre, rincées dans un mélange eau/éthanol puis observées en microscopie électronique.

Cette technique est complémentaire de l'étude directe sur lames minces. Elle permet en particulier:

- d'éviter le "masquage" des fines particules par les contrastes de dislocations dans les structures martensitiques.
- de s'affranchir de la contribution de la matrice lors de l'analyse chimique des précipités.

Elle ne permet toutefois pas l'étude de la microstructure des échantillons (densité de dislocations, maclage, taille de lattes ou de grains...), ni la détermination des relations d'orientation cristallographique matrice/secondes phases.

=> *lames minces*

Les lames minces sont obtenues par polissage mécanique des échantillons jusqu'à une épaisseur de l'ordre de 80 à 100 μm . Des rondelles de diamètre 3 mm sont alors prélevées de ces échantillons à l'aide d'une estampeuse. L'étape finale consiste en un perçage électrolytique par la méthode des jets.

Les conditions opératoires pour le polissage électrolytique des échantillons austénitiques sont,

électrolyte: 90% acide acétique et 10% acide perchlorique,

température: # 13°C,

tension: 47 volts,

densité de courant: 0,25 Amm^{-2} ,

et pour les échantillons martensitiques,

électrolyte: 95% acide acétique et 5% acide perchlorique,

température: # 15°C,

tension: 60 volts,

densité de courant: 0,3 Amm^{-2} .

Les observations sont effectuées sur un microscope Jeol 200CX fonctionnant sous une tension d'accélération de 200 kV et un microscope Philips CM30 opérant sous une tension de 300 kV. L'analyse chimique des précipités extraits est réalisée à l'aide du "Philips CM30" équipé d'un système de microanalyse X par dispersion d'énergie (EDX) Tracor. Ce système

tire son efficacité pour l'analyse des éléments légers, d'un détecteur au germanium sans "fenêtre".

II.2.3) Dilatométrie

L'étude dilatométrique a été réalisée à l'aide d'un appareil conçu au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris. Ce dilatomètre de trempe équipé d'un four à radiations permet la chauffe rapide des petites éprouvettes (figure II-1).

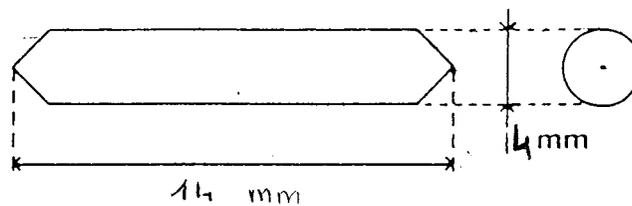


Figure II.1: schéma d'une éprouvette de dilatométrie.

Cette technique est utilisée d'une part, pour déterminer les points de transformation (Ac_1 , Ac_3 , M_s et M_f), et d'autre part, afin de suivre les cinétiques isothermes de précipitation dans l'acier M1.

II.2.4) Essais mécaniques

II.2.4.1) Dureté Vickers

Les mesures de dureté Vickers ont été effectuées sous deux ordres de grandeur de charge:

- macrodureté sous 30 kg (Hv30) sur un duromètre Heckert.
- microdureté sous une charge de 25g (hv 25g) sur un microduromètre Leitz.

II.2.4.2) Résilience instrumentée

La résilience des échantillons est évaluée à l'aide d'un mouton pendule Wolpert de 300 Joules, sur des éprouvettes normalisées de dimensions $10 * 10 * 55 \text{ mm}^3$, à entaille en V (figure II-2). Les essais ont été conduits sur l'intervalle de température $[20^\circ\text{C}-200^\circ\text{C}]$.

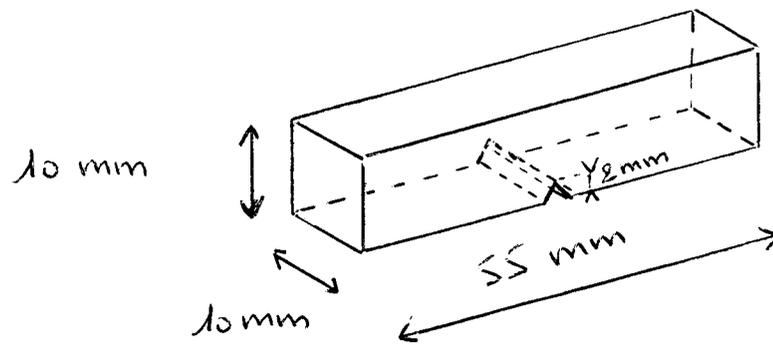


Figure II-2: éprouvettes de résilience.

II.2.4.3) Traction

Les essais de traction ont été réalisés à température ambiante, sur des éprouvettes normalisées (norme AFNOR: longueur utile 30 mm et diamètre 6 mm), prélevées dans le sens long des barres, et préalablement électrolytiquement polies. Pour chaque état vieilli, deux essais ont été réalisés avec une vitesse de déformation de $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Références du chapitre II

- [1] J. Lueg: Dissertation, Ruhr-Universität, Bochum, 1990
- [2] P. Guiraldenq: "Les possibilités actuelles de l'analyse aux rayons X de l'austénite résiduelle", communication présentée à la VI^{ème} journée des aciers spéciaux à Toulouse le 8 juin 1967
- [3] B. D. Cullity: "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley Publishing Company inc, 1967, pp. 263-269
- [4] J. Foct et G. Le Caer: "Application de la spectrométrie Mössbauer à la métallurgie", bulletin C.E.M., volume XIII, 1977
- [5] J. A. Peters, B. Kolk et A. L. Blebloch: Hyperfine Interactions 28, 1986, pp. 1051-1054
- [6] E. Kuzmann, A. Vertes, S. Nagy, F. Köhegyi et G. Tibiassy: Hyperfine Interactions 45, 1989, pp. 373-379

CHAPITRE III

ETUDE DE LA SENSIBILITE AU VIEILLISSEMENT D'UN ACIER AUSTENITIQUE A FORTE TENEUR EN AZOTE NON PRECROUI

CHAPITRE III: ETUDE DE LA SENSIBILITE AU VIEILLISSEMENT D'UN ACIER AUSTENITIQUE A FORTE TENEUR EN AZOTE NON PREECROUI

Dans ce chapitre, on se propose d'étudier l'influence d'une forte teneur en azote sur la stabilité à haute température, de la microstructure d'un acier austénitique inoxydable non préécroui. Les aciers inoxydables austénitiques fortement chargés en azote ($> 0,4\%$ en poids) sont des matériaux nouveaux a priori très prometteurs pour les applications à haute température, du fait de la meilleure résistance au survieillissement des nitrures par rapport aux carbures. Les premières investigations justifient les études de la stabilité thermique de la structure austénitique lors de maintiens en température. Dans un premier temps, nous rappellerons brièvement l'état actuel des connaissances sur les aciers austénitiques à l'azote. Dans un second temps, nous exposerons les résultats obtenus au cours de cette étude et nous les discuterons.

III.1) RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

III.1.1) Généralités

En règle générale, les aciers austénitiques ont un large domaine d'applications essentiellement dû à leur excellente résistance à la corrosion et leur bonne formabilité à froid [1]. Leurs contraintes d'écoulement sont souvent inférieures à celle des aciers ferritiques ou martensitiques et leur coût de production reste relativement élevé. Cependant, il est possible d'améliorer considérablement le comportement mécanique des alliages austénitiques par l'ajout d'éléments en solution ou sous forme précipitée.

En particulier l'azote en solution solide confère aux aciers inoxydables austénitiques d'étonnantes propriétés [2]. Il accroît la stabilité du réseau cubique à faces centrées de l'austénite, améliore la résistance à la corrosion par piqûres, à la corrosion intergranulaire et à la corrosion sous contraintes. Et surtout, il augmente de façon considérable la limite d'élasticité de l'austénite tout en maintenant sa ténacité à une valeur élevée.

Ces dernières années, le développement d'une technologie fiable de production à l'échelle industrielle, d'aciers inoxydables très fortement chargés en azote a conduit à améliorer considérablement les propriétés des aciers austénitiques, et a contribué à élargir le domaine d'application de ces nouveaux matériaux. Ils sont à l'heure actuelle des concurrents sérieux des superalliages à base nickel pour la fabrication des anneaux de rétention et des écrous de turbine utilisés dans les centrales thermiques [3]. Pour ces applications, les cahiers des charges imposent des températures de fonctionnement supérieures à 600°C .

III.1.2) Influence de l'azote dans les aciers austénitiques

Il existe de nombreux avantages liés à l'addition d'azote dans les aciers austénitiques, en particulier:

- une stabilisation de la phase austénitique γ ,
- une amélioration de la résistance mécanique,
- un accroissement de la résistance à la corrosion.

III.1.2.1) Stabilisation de la phase austénitique

Dans les aciers austénitiques classiques, la stabilité de la phase austénitique est essentiellement due à une teneur élevée en nickel (aciers de la série 300). Cependant, la possibilité de remplacer cet élément par d'autres éléments gammagènes est un objectif fréquent des sidérurgistes, le nickel restant un élément particulièrement onéreux.

L'azote, élément fortement gammagène, est depuis quelques années utilisé en combinaison avec le manganèse - élément augmentant la solubilité de l'azote dans l'acier à l'état liquide - pour produire des nuances d'aciers à teneur réduite en nickel [4,5,6]. Les teneurs en manganèse dans les aciers austénitiques peuvent atteindre 20% en poids, et ce, malgré la présence de chrome en quantité importante. Le chrome augmente également la solubilité de l'azote.

III.1.2.2) Amélioration de la résistance mécanique

L'influence de l'azote sur le comportement mécanique [7,8] et en particulier sur la limite d'élasticité des aciers austénitiques a été considérée par quelques auteurs [9,10,11]. Cependant, le mécanisme par lequel les interstitiels d'azote en solution solide durcissent la phase austénitique n'est pas encore clairement identifié. L'augmentation de la limite d'élasticité avec la teneur nominale en azote des alliages semble résulter de quatre phénomènes.

III.1.2.2.a) Durcissement de solution solide

Le durcissement de l'austénite par solution solide est visible pour différents éléments d'alliages sur la figure III-1 [12]. Un durcissement considérable est obtenu dans les solutions solides interstitielles en particulier d'azote, à comparer au durcissement plus modéré obtenu en présence d'éléments d'alliage substitutionnels. Les interstitiels, et à un plus faible degré les substitutionnels agissent comme agents durcissants de l'austénite. Dans le cas particulier des interstitiels, le durcissement s'explique essentiellement par des interactions d'origine élastique

entre le champ de déformation occasionné par les interstitiels, et les dislocations mobiles [13]. Le mouvement des dislocations est très sensible aux distortions du réseau cristallin.

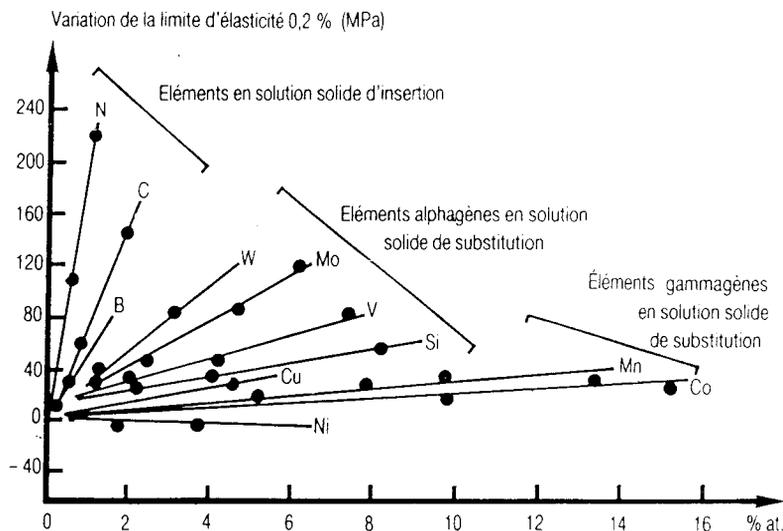


Figure III-1: effet de durcissement de solution solide dans les aciers inoxydables austénitiques.

La théorie de Fleischer [10] permet d'exprimer la variation de la limite d'élasticité due à un durcissement de solution solide en fonction de la concentration en azote:

$$\Delta\sigma^{\gamma} = K \sqrt{C_N^{\gamma}}$$

où C_N^{γ} est la concentration atomique en azote dans l'austénite.

Il s'agit essentiellement d'un effet de taille des interstitiels d'azote qui dilatent le réseau C.F.C. proportionnellement à leur concentration atomique (figure III-2) [10].

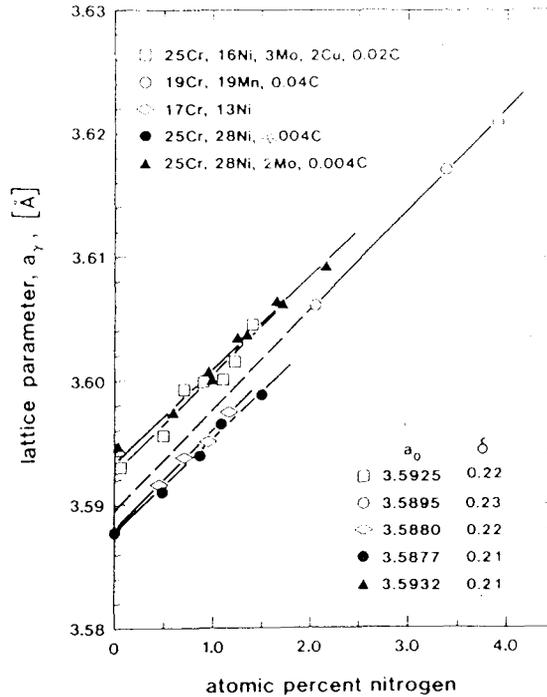


Figure III-2: évolution du paramètre cristallin d'aciers inoxydables austénitiques avec la teneur en azote.

D'autre part, certains auteurs évoquent plutôt la possibilité d'un effet durcissant de l'azote par des phénomènes de mise en ordre à courte distance [14,15,16]. Leur raisonnement est basé sur le fait que les déformations associées aux atomes d'azote en solution solide dans le réseau cubique à faces centrées de l'austénite sont relativement faibles et de plus symétriques: elles auraient donc peu d'influence sur le mouvement des dislocations. Ces auteurs expliquent l'effet durcissant de l'azote dans les aciers austénitiques par l'existence de fortes liaisons Cr-N et/ou Mo-N bloquant les dislocations. De plus, ils relient le glissement plan observé dans les aciers austénitiques fortement chargés en azote à l'existence de cet ordre à courte distance, plutôt qu'à une diminution de l'énergie de faute d'empilement associée généralement à des teneurs importantes en azote [17].

L'existence de glissement plan dans les structures ordonnées s'explique par la destruction localisée de l'ordre qui crée des chemins préférentiels de glissement. D'autre part, un abaissement de l'énergie de faute d'empilement se traduit par une dissociation des dislocations parfaites qui rend difficile tout phénomène de glissement dévié ou de montée.

La présence de complexes de type Mo-N, Cr-N et Mo-Cr-N dans la phase austénitique d'aciers duplex austéno-ferritiques a en effet été mise en évidence par Wahlberg et al. lors d'une étude par microscopie ionique [18]. Ces auteurs ont constaté que les complexes de type Mo-N

sont présents même lorsque que le matériau est fortement déformé: cette observation les conduit à penser que le fort effet durcissant de l'azote dans leurs aciers est dû à l'existence d'une dispersion de complexes Mo-N dans la matrice austénitique.

III.1.2.2.b) Durcissement par affinage du grain

Le durcissement associé à l'affinement de la taille de grains s'exprime par la relation de Hall-Petch

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + k_y d^{-\frac{1}{2}}$$

où $\sigma_{0,2}$ est la limite d'élasticité conventionnelle à 0,2% d'allongement,
 d est le diamètre moyen des grains,
 σ_0 est la contrainte d'écoulement pour des tailles de grains infinies,
 et k_y , une constante fonction du matériau.

Les figures III-3 et III-4 [10] montrent la forte influence de la teneur en azote et de la température sur le coefficient k_y . A une température donnée, k_y augmente linéairement avec la concentration en azote. Il est par ailleurs d'autant plus élevé que la température est plus basse.

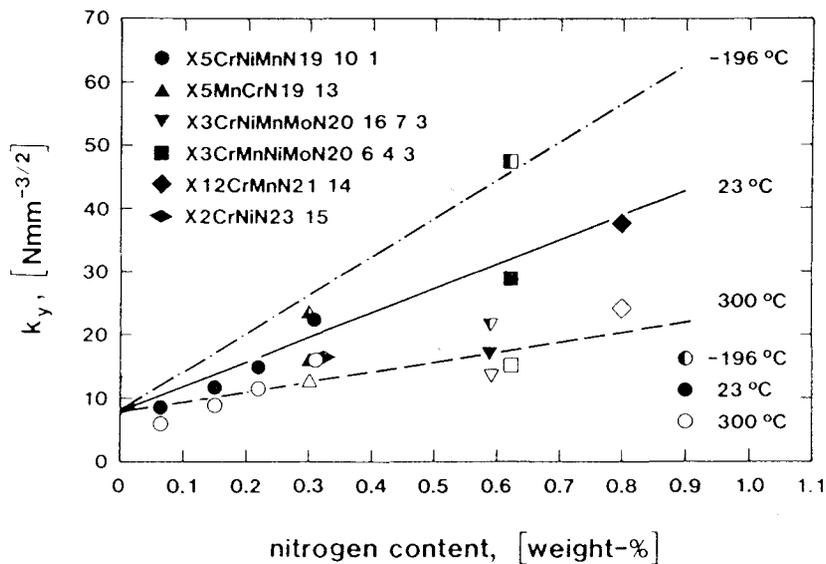


Figure III-3: variation du coefficient de Hall-Petch k_y avec la teneur en azote pour différentes températures.

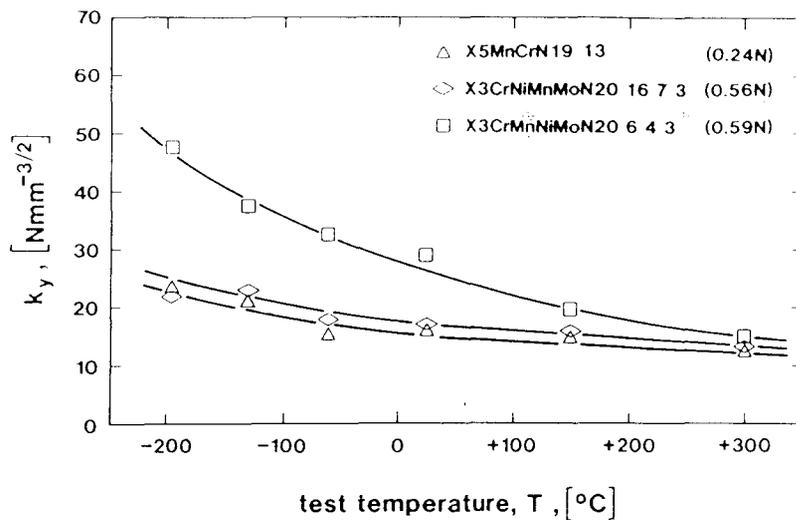


Figure III-4: variation du coefficient de Hall-Petch k_y avec la température pour trois aciers austénitiques.

Le durcissement dû à la taille de grains est ainsi décrit quantitativement par l'équation semi-empirique suivante [19]:

$$\Delta\sigma \text{ (MPa)} = \left(8 + 75 \left(1 - \left(\frac{T}{823} \right)^{\frac{2}{3}} \right) C_N \right) d^{-\frac{1}{2}}$$

où T est la température en Kelvin,
 C_N est le pourcentage en poids d'azote,
et d la taille de grains en mm.

L'efficacité de l'azote sur le durcissement par les joints de grains est généralement expliquée par l'abaissement de l'énergie de faute d'empilement associée à la présence d'azote. En présence de glissement plan, on s'attend à ce que les joints de grains constituent des obstacles particulièrement efficaces au mouvement des dislocations [10].

III.1.2.2.c) Durcissement de précipitation

La précipitation intragranulaire de fins nitrures répartis de façon homogène dans la matrice est un mode de durcissement important des aciers inoxydables austénitiques [20,21,22].

III.1.2.2.d) Durcissement par écrouissage à froid

Une particularité étonnante des aciers austénitiques à forte teneur en azote semble être une grande capacité de déformation homogène à froid [10,11]. Cette caractéristique découle de l'absence de transformation martensitique lorsque le pourcentage en poids excède 0,5%N [10].

La consolidation à froid permet alors d'accroître considérablement la limite d'élasticité de ces aciers, et ce, d'autant plus que la concentration en azote est élevée. La figure III-5 [10] présente l'influence combinée de la teneur en azote et de la déformation à froid sur cette caractéristique mécanique.

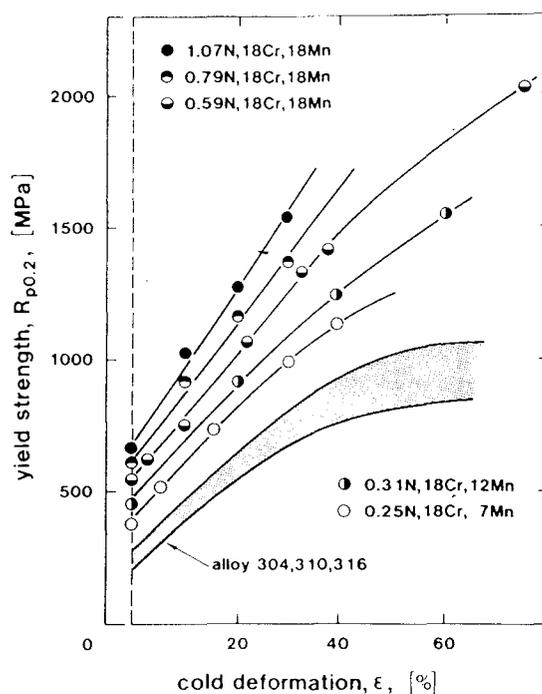


Figure III-5: effet d'un écrouissage à froid sur la limite d'élasticité de différents aciers austénitiques.

Cette étonnante capacité d'écrouissage des aciers austénitiques fortement chargés en azote a suscité la plupart des études [10,11,22,23,24]. La déformation à froid est essentiellement utilisée

- en tant qu'étape préliminaire à la recristallisation, dans le but d'affiner la taille des grains et d'augmenter la limite d'élasticité (loi de Hall-Petch),
- en tant que génératrice de dislocations, afin de créer des sites de germination intragranulaire de nitrures, d'accélérer leur précipitation au cours de traitements de vieillissement et finalement d'augmenter l'intensité du durcissement secondaire.

Au contraire, rares sont les études qui considèrent le vieillissement des matériaux non précécrouis.

III.1.2.3) Influence de l'azote sur la résistance à la corrosion

On sait depuis longtemps que les aciers inoxydables austénitiques sont très sensibles à la corrosion intergranulaire, par précipitation de carbures $M_{23}C_6$ riches en chrome dans les joints de grains. Cette précipitation de carbures conduit à un appauvrissement en chrome des zones matricielles au voisinage des joints de grains, avec pour conséquence directe une diminution importante de la résistance à la corrosion. En présence d'azote, la précipitation des carbures $M_{23}C_6$ est retardée, voire supprimée, ce qui diminue fortement le risque de corrosion intergranulaire.

III.1.3) **Stabilité thermique de l'austénite**

Du fait de la très forte influence d'une déformation préalable sur la précipitation dans les aciers austénitiques, il convient de distinguer la réponse aux traitements thermiques des matériaux prédéformés ou non. Ce paragraphe traite plus spécialement des austénites non prédéformées.

Les aciers inoxydables austénitiques ne sont pas stables lors de maintiens à des températures comprises entre 500°C et 900°C. Les éléments substitutionnels entrant dans la composition des alliages entraînent une déstabilisation de l'austénite par précipitation de carbures, carbonitrides ou nitrures, ainsi que de phases intermétalliques dont les principaux constituants sont avec le fer, le chrome et le molybdène.

Il faut noter que ces phénomènes de précipitation sont multiples et complexes et qu'ils dépendent fortement de la composition chimique de l'acier et des éventuels traitements thermomécaniques antérieurs au vieillissement.

III.1.3.1) Séquences de précipitation

Pour des températures de vieillissement supérieures à 500°C, ce sont les carbures $M_{23}C_6$ de structure cubique à faces centrées qui précipitent les premiers: ils apparaissent successivement aux joints de grains, aux joints de macles incohérents puis cohérents, et enfin sur les dislocations [25].

Lorsque la précipitation de $M_{23}C_6$ est terminée, apparaissent alors les phases intermétalliques χ de structure cubique centrée et η de structure hexagonale. La phase χ dont la composition typique est $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ précipite aux joints de grains, aux joints de macles

incohérents puis cohérents et pour finir sur les dislocations. Au contraire, la phase η , composé Mo-Fe-Cr-Ni, précipite essentiellement de façon intragranulaire [25].

Pour des durées de vieillissement plus importantes, il y a précipitation de la phase σ aux interfaces de forte énergie (joints de grains à grand angle, joints de macles incohérents, points triples...). La phase σ possède un grand domaine de stabilité temps-température; elle se présente sous forme de particules massives très fragilisantes pour le matériau [25].

En dernier lieu surviennent les carbures M_6C de structure cubique à faces centrées qui précipitent plutôt dans la matrice en raison du faible coefficient de diffusion de leur composé essentiel, le molybdène.

III.1.3.2) Influence de la composition chimique

La composition chimique de l'acier a une influence considérable sur les séquences de précipitation précédemment citées. En particulier, des teneurs élevées en interstitiels modifient les schémas classiques de précipitation. Une sursaturation en azote et/ou en carbone conduit à la décomposition de la matrice austénitique lors de maintiens en température, par un mécanisme de précipitation cellulaire.

Une étude de Hetmanczyk et al. dans un acier austénitique à 15%Cr, 19%Mn, 0,55%C et 0,25%N met en évidence une précipitation discontinue, d'apparence quasi-perlitique, de carbonitrides de type $M_{23}(CN)_6$ aux joints de grains [26]. Ce mode de précipitation correspond à la formation et à la croissance de zones constituées de lamelles de seconde phase en alternance avec des feuillettes de matrice appauvrie en éléments d'alliage.

La présence d'azote en quantité plus élevée entraîne la précipitation de nitrures de chrome Cr_2N de structure hexagonale, aussi bien en position inter que intragranulaire. Pour des teneurs très importantes en azote (>0,5%), il apparaît une forme particulière de précipitation discontinue qui s'apparente à celle observée par Hetmanczyk et al. dans un acier à fort carbone [27,28,29,30]. Les zones de précipitation sont cette fois constituées par une alternance de Cr_2N et d'austénite. Cette forme de précipitation est couramment appelée par abus de langage "perlite à l'azote".

De façon générale, un appauvrissement en carbone réduit la précipitation des carbures $M_{23}C_6$, mais accélère celle des phases intermétalliques [25]. L'effet de l'azote sur la précipitation de la phase σ est en général assez controversé, mais la plupart des auteurs s'accorde sur un effet de ralentissement [31]. Enfin carbone et azote ne gênent la précipitation des phases intermétalliques χ et η que lorsqu'ils se trouvent en solution solide.

Le nickel, le manganèse et le cobalt favorisent la précipitation de carbures en augmentant l'activité et la diffusion du carbone dans l'austénite. Le molybdène réduit la solubilité du carbone dans la matrice accélérant ainsi la formation de fins carbures $M_{23}C_6$. Il favorise d'autre

part la formation des phases σ et η , et étend leur domaine d'existence dans les diagrammes T.T.P. (Temps-Température-Précipitation).

Le titane, le niobium et le vanadium retardent la formation et la croissance des carbures $M_{23}C_6$ par formation de carbonitrides finement dispersés dans la matrice [21]. Mais le niobium favorise la formation de phase σ et le titane accélère celle des phases σ et χ .

Enfin le chrome et le silicium favorisent la formation de la phase σ tandis que le manganèse a peu d'effet sur celle-ci.

En présence d'azote et de niobium, on observe généralement la précipitation d'un composé CrNbN intragranulaire connu sous le nom de phase Z [27].

III.1.3.3) Influence d'un écrouissage

Un écrouissage préalable au traitement thermique déplace les domaines de précipitation vers les plus faibles températures et les temps de maintien plus courts.

Lorsque les déformations plastiques obtenues après écrouissage excèdent un certain seuil critique, généralement $\epsilon > 80-95\%$, la précipitation discontinue est retardée voire supprimée au profit d'une précipitation de type continu [32]. Ce phénomène est expliqué par différents facteurs en particulier: une diminution de la force motrice de décomposition due à une ségrégation des éléments d'alliage sur les dislocations et les parois de sous-grains; une diminution de l'énergie des centres de germination de la nouvelle phase; une augmentation du taux de précipitation continue; une augmentation du rôle de la diffusion le long des lignes de dislocations et des joints de sous-grains faiblement désorientés.

III.1.4) **Conclusions**

Ce paragraphe démontre l'intérêt des études approfondies des mécanismes de précipitation dans les aciers à l'azote, et de leur influence sur le comportement mécanique. Les études de précipitation dans les aciers austénitiques non précrocuis sont très rares. Les travaux les plus détaillés se sont limités à la caractérisation des cinétiques globales de la précipitation discontinue, qui en reflètent plus ou moins bien le mécanisme. L'influence de cette forme de précipitation sur les propriétés mécaniques est par ailleurs controversée. Ces considérations justifient l'intérêt de la présente étude.

III.2) RESULTATS

III.2.1) Stabilité thermique de la structure austénitique lors de maintiens en température

III.2.1.1) Evolution structurale au cours de maintiens isochrones de 1h

III.2.1.1.a) *Caractérisation de l'acier homogénéisé*

L'acier étudié est un acier inoxydable austénitique à 18% de chrome, 19% de manganèse et 0,9% d'azote. Préalablement à toute étude de vieillissement, l'acier a subi un traitement d'homogénéisation à 1150°C pendant 30 minutes suivi d'une trempe à l'eau. Ce traitement est destiné à remettre en solution les éventuels carbures et/ou nitrures résultant des opérations d'élaboration du matériau. Un rapide examen en microscopie électronique en transmission nous assure de la bonne propreté de ces états. La figure III-6 permet de constater l'absence de précipités intergranulaires dans les joints de grains. Quelques rares particules intragranulaires, dont la taille n'excède pas 100 nm subsistent dans la structure (figure III-7).

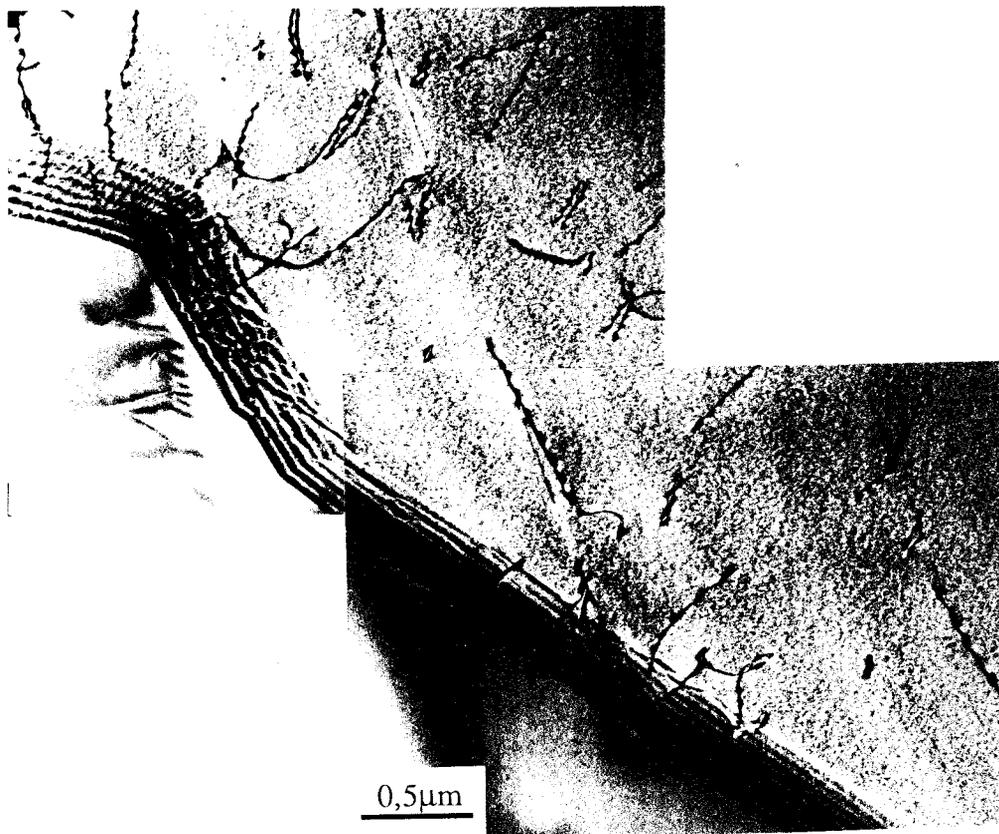


Figure III-6: état homogénéisé 30 minutes à 1150°C - Aspect des joints de grains austénitiques.

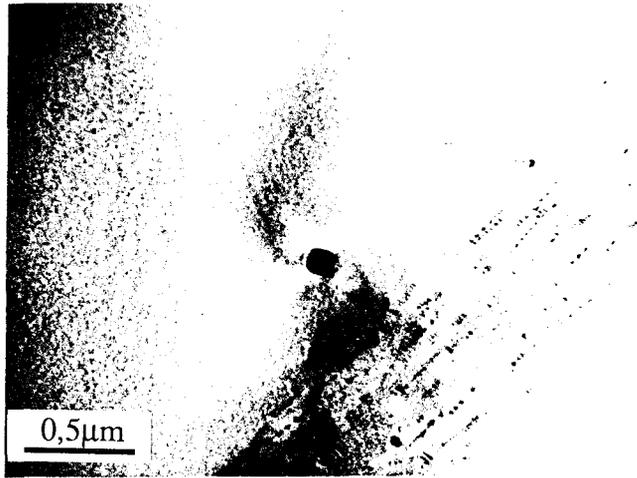


Figure III-7: état homogénéisé 30 minutes à 1150°C - Particule intragranulaire non dissoute.

La figure III-8 présente la microstructure de l'acier après homogénéisation: la structure est entièrement austénitique avec une taille de grains d'environ 80 µm. A l'état hypertrempé, l'acier est dans un état de recristallisation avancée, caractérisé par la présence de nombreuses macles de croissance.

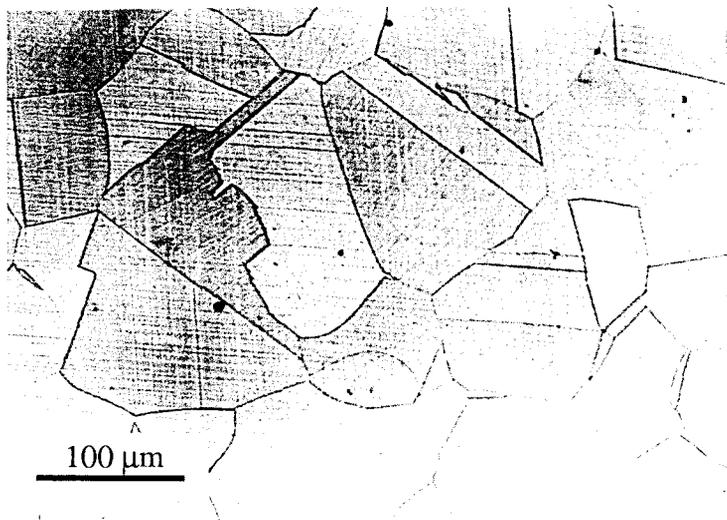


Figure III-8: échantillon homogénéisé 30 minutes à 1150°C.

Le tableau III-A regroupe les principales caractéristiques de l'acier après le traitement d'homogénéisation.

paramètre cristallin (nm)	$0,3621 \pm 0,0003$
taille de grains (μm)	82 ± 15
dureté Vickers sous 30kg (Hv30)	254 ± 5
microdureté sous 25g (hv25g)	434 ± 15

Tableau III-A: caractéristiques de l'acier après homogénéisation.

III.2.1.1.b) Influence de la température de vieillissement sur la microstructure

Afin d'étudier la sensibilité au vieillissement de l'acier considéré, nous avons fait subir aux échantillons des traitements thermiques isochrones d'une durée de 1 heure à diverses températures comprises entre 400°C et 900°C par pas de 100°C. Dans ces échantillons, nous avons suivi les évolutions du paramètre cristallin de l'austénite, de la microstructure, et de la taille de grains austénitiques.

=> Paramètre cristallin

Les variations de paramètre cristallin des échantillons à la suite des différents maintiens, ont été suivies par diffraction des rayons X. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau III-B en fonction de la température de vieillissement.

paramètre cristallin (nm)	température de vieillissement (°C)
$0,3623 \pm 0,0003$	400
$0,3623 \pm 0,0003$	500
$0,3626 \pm 0,0003$	600
$0,3624 \pm 0,0003$	700
$0,3622 \pm 0,0003$	800
$0,3624 \pm 0,0003$	900

Tableau III-B: évolution du paramètre cristallin de l'austénite en fonction de la température de vieillissement.

La figure III-9 permet de constater qu'il n'y a aucune variation systématique du paramètre cristallin de l'austénite avec la température des maintiens isochrones. Les valeurs obtenues se situent autour d'un paramètre moyen évalué à 0,3623 nm. Cependant on retrouve dans cette valeur élevée du paramètre (0,3623 nm contre 0,3585 nm habituellement) l'influence de l'azote en solution solide qui dilate le réseau cubique à faces centrées de l'austénite [10]. Il faut rappeler ici que la concentration en azote de l'acier atteint presque 1% en poids, soit environ 4% atomique.

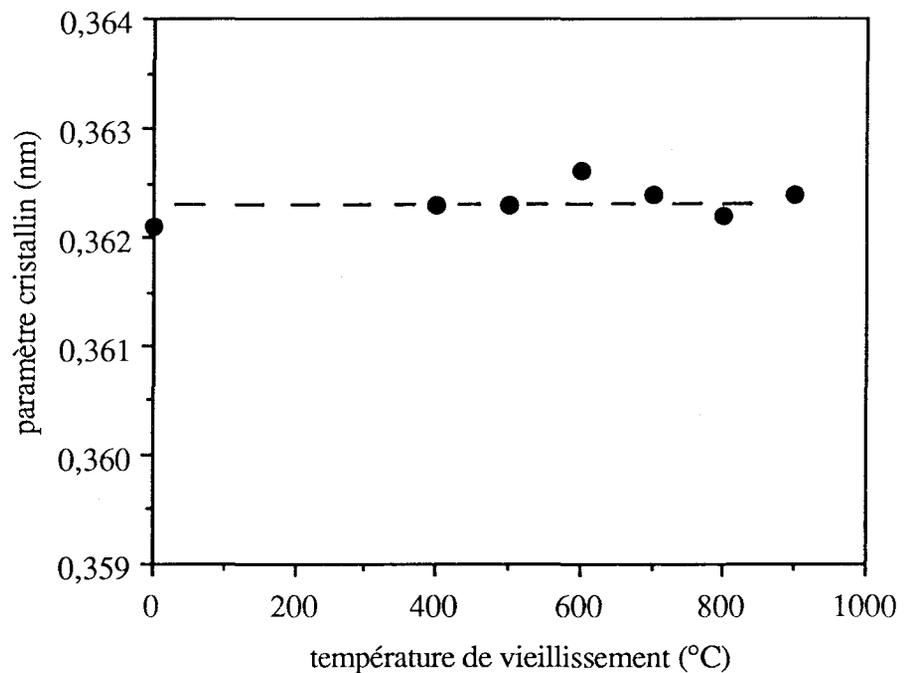


Figure III-9: influence de la température de maintien sur le paramètre cristallin de l'austénite.

=> Microstructure

Après traitement thermique et diffractométrie X, les échantillons polis ont été attaqués quelques minutes à l'eau régale puis observés au microscope optique. La figure III-10 présente la microstructure des échantillons en fonction de la température de vieillissement. Aucune évolution notable de la structure ne peut être observée pour les traitements effectués aux températures inférieures à 700°C. Par contre, dans le domaine [700°C-900°C], des plages particulières de seconde phase apparaissent au niveau des joints de grains austénitiques (figures III-10-d à III-10-f). Ces domaines seront identifiés ultérieurement par microscopie électronique en transmission à des zones de précipitation discontinue de Cr₂N.

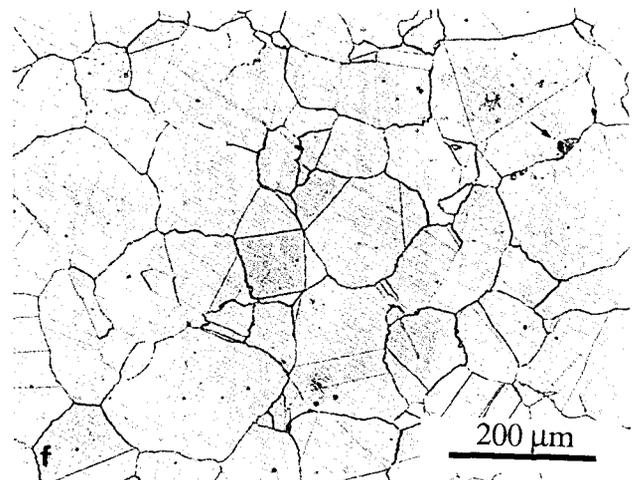
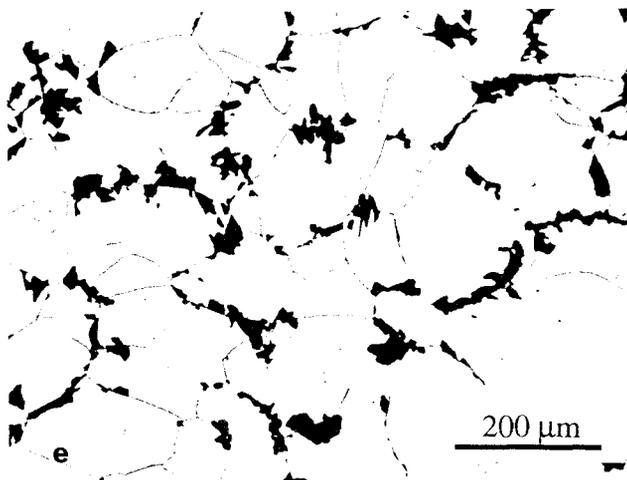
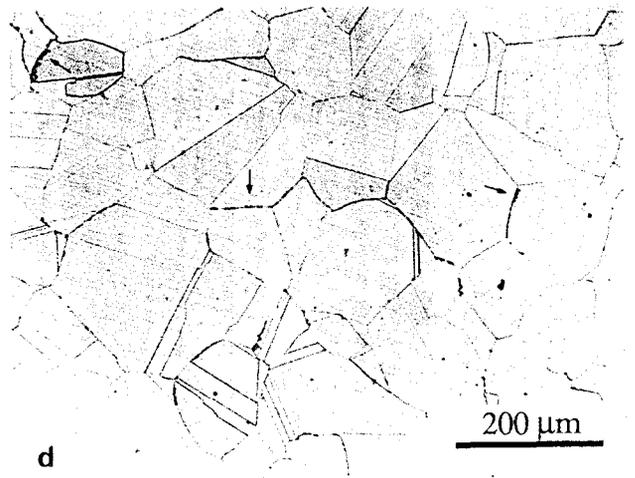
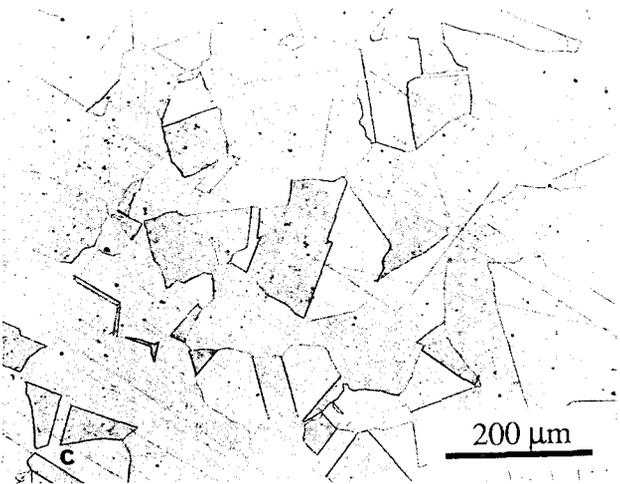
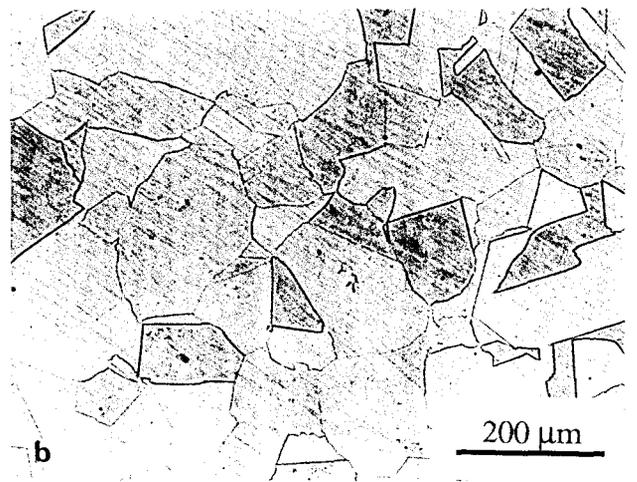
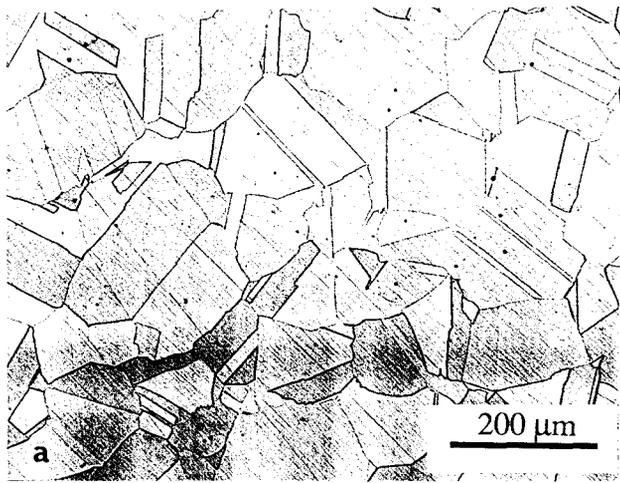


Figure III-10: évolution microstructurale de l'acier avec la température de vieillissement.

a) 400°C b) 500°C c) 600°C d) 700°C e) 800°C f) 900°C

Seul l'échantillon maintenu 1h à 800°C contient une quantité non négligeable de cette seconde phase: une évaluation surfacique du pourcentage des zones précipitées conduit à une valeur d'environ 8,5% (figure III-10-e). Des traces de cette réaction sont également décelables dans les échantillons traités à 700°C et à 900°C (figures III-10-d et f), mais le phénomène reste peu marqué dans ces deux échantillons. Compte-tenu des traitements thermiques évoqués, "700°C-1h" apparaît comme proche du début du domaine de précipitation de Cr₂N.

Les figures III-11 prises à des grossissements plus importants révèlent l'aspect biphasé de cette précipitation. Un examen au microscope électronique à balayage (M.E.B) confirme sans ambiguïté ce résultat: la précipitation est d'apparence quasi-perlitique, les domaines de précipitation étant constitués d'une alternance de lamelles de Cr₂N et de matrice (figure III-12).

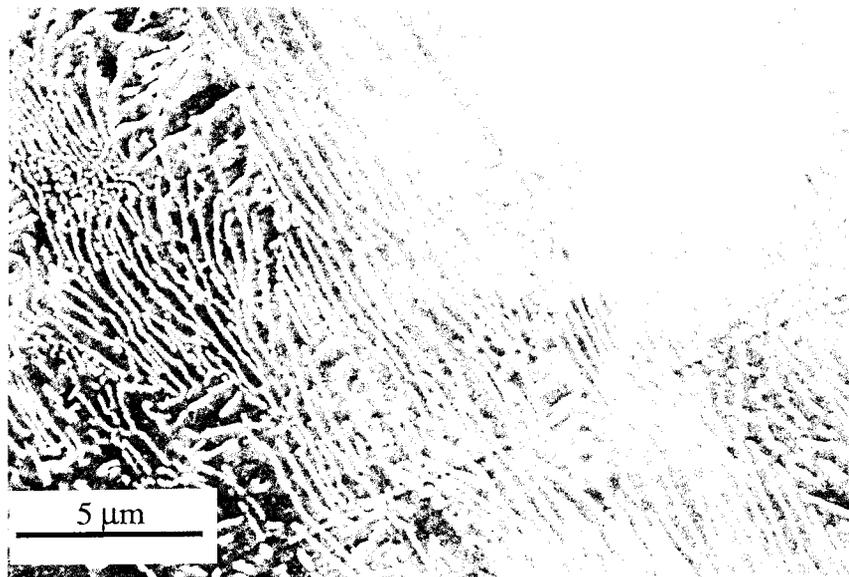


Figure III-12: état vieilli 1h à 800°C - Plage de précipitation discontinue en microscopie électronique en balayage.

D'autre part, et exception faite des cellules de précipitation, la fréquence d'apparition des particules de Cr₂N dans les joints de grains austénitiques augmente avec la température de maintien sur l'intervalle [700°C-900°C] (figure III-11). Cette forme classique de précipitation intergranulaire passe de l'état de traces dans les échantillons vieillis 1h à 700°C (figure III-11-a) à celui de liseret quasi-continu dans les matériaux recuits 1h à 900°C (figure III-11-c).

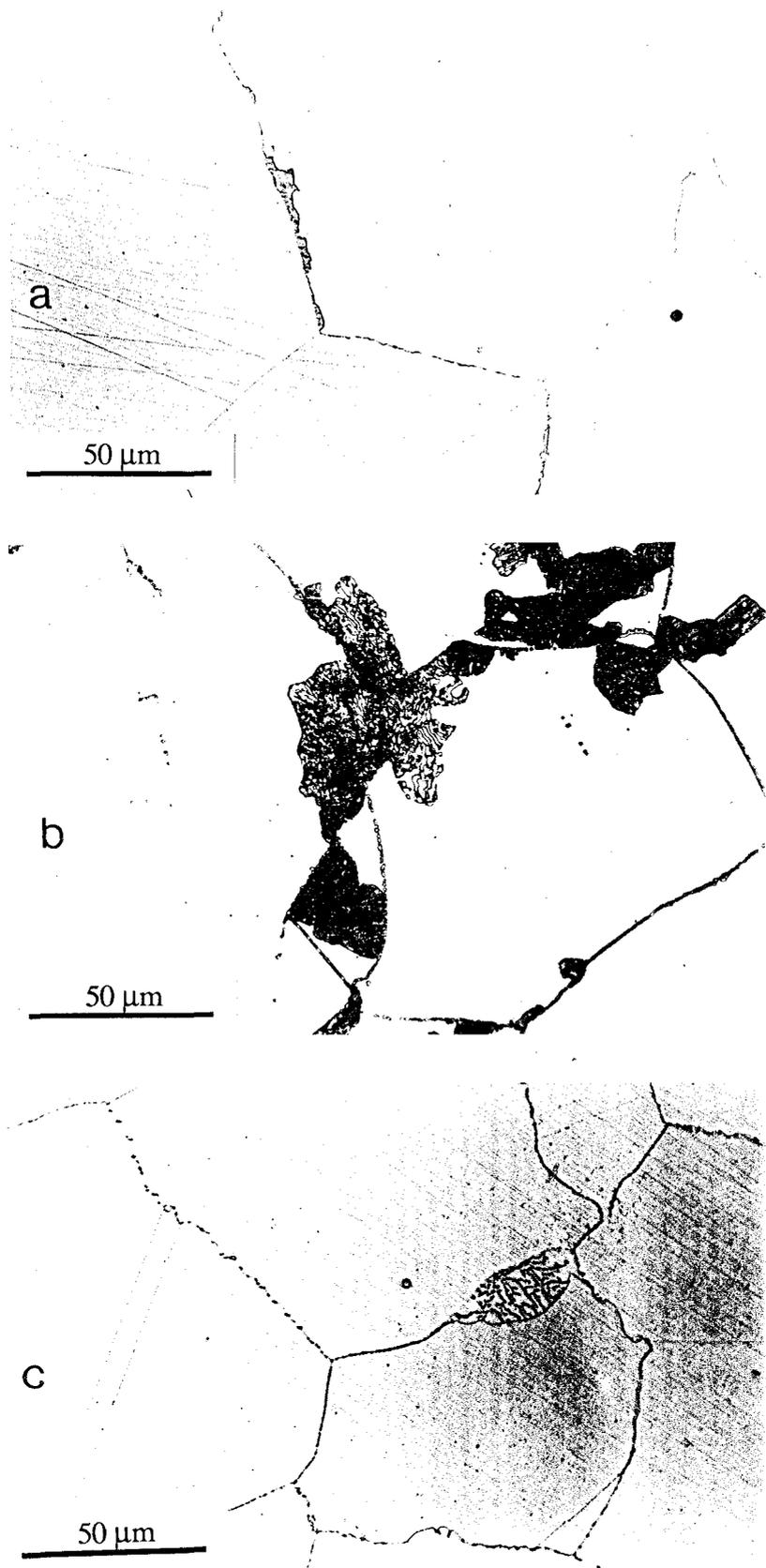


Figure III-11: zones de précipitation cellulaire dans les échantillons vieillis entre 700°C et 900°C.

a) 700°C

b) 800°C

c) 900°C

=> Taille de grains austénitiques

Nous avons suivi l'évolution de la taille de grains austénitiques au cours des différents maintiens. Les valeurs obtenues dans le domaine de températures considéré sont regroupées dans le tableau III-C.

taille de grains (μm)	température de vieillissement ($^{\circ}\text{C}$)
84 ± 15	400
84 ± 15	500
84 ± 15	600
91 ± 15	700
109 ± 15	800
118 ± 15	900

Tableau III-C: variation du diamètre des grains austénitiques avec la température de vieillissement.

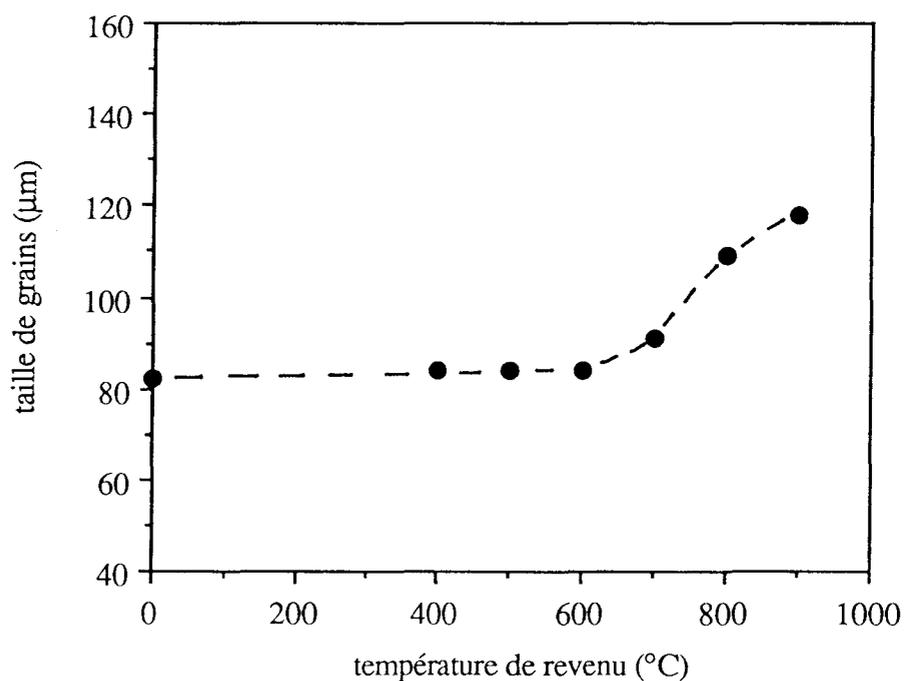


Figure III-13: évolution de la taille de grains avec la température de vieillissement.

La figure III-13 nous permet de distinguer deux domaines de températures: entre 400°C et 600°C inclus, la taille de grains reste constante. A partir de 700°C, on note une légère augmentation de la taille de grains avec la température. Il est intéressant de constater que cet accroissement du diamètre moyen des grains coïncide avec le démarrage de la précipitation de Cr₂N.

D'autre part, c'est également à partir de cette température de 700°C que l'aspect des joints de grains subit des modifications très nettes. Dans l'échantillon vieilli 1h à 700°C, les joints sur lesquels il y a précipitation de Cr₂N ont un aspect beaucoup moins rectiligne que dans l'état hypereffé (figure III-11-a). Ce phénomène est particulièrement visible dans le cas de l'échantillon traité 1h à 900°C (figure III-11-c).

III.2.1.2) Evolution structurale au cours de maintiens isothermes à 800°C

Les premiers résultats concernant la sensibilité au vieillissement du matériau montrent une déstabilisation thermique importante de l'austénite suite à un maintien de 1 heure à 800°C. Cette déstabilisation s'accompagne de la formation de domaines de précipitation d'apparence perlitique constitués d'une alternance de lamelles de Cr₂N et d'austénite. Afin d'approfondir l'origine de ce phénomène, nous avons étudié pour cette température particulière de 800°C le comportement du matériau au cours de maintiens prolongés. Pour cela, nous avons vieilli les échantillons à 800°C pour des durées allant de 1 heure à 150 heures en suivant l'évolution des divers paramètres microstructuraux.

III.2.1.2 a) *Suivi de l'évolution structurale par diffraction des rayons X*

L'étude en diffractométrie X des échantillons révèle un dédoublement des pics caractéristiques de l'austénite qui ne peut pas être attribué à la raie κ_2 de l'anticathode. La figure III-14 illustre ce phénomène dans le cas de la raie (311)_γ. Ce dédoublement tire son origine de la présence de deux austénites de paramètres cristallins différents correspondant respectivement à la matrice non transformée (γ) et à la matrice interlamellaire (γ'). Deux valeurs de paramètres de réseau a_γ et $a_{\gamma'}$ ont donc pu être déterminées (cf tableau III-D), et nous avons également quantifié le pourcentage relatif d'austénite γ (non transformée) et d'austénite γ' (interlamellaire) en fonction du temps de maintien à 800°C, par intégration de l'aire des pics de diffraction relatifs à chaque phase (voir tableau III-E).

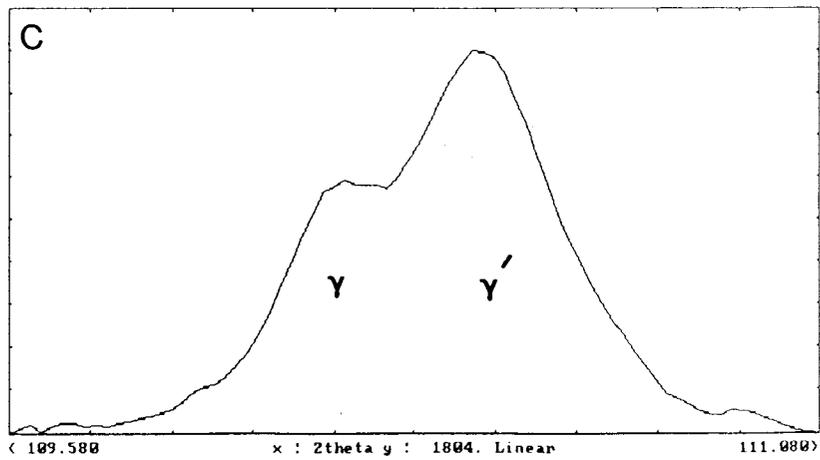
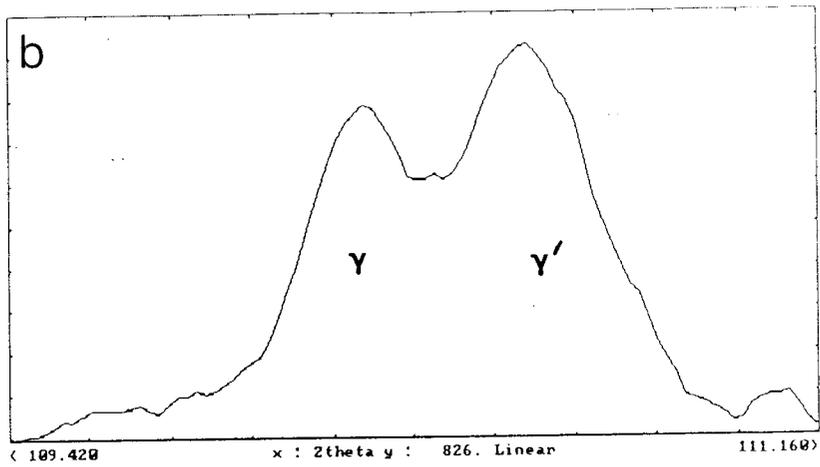
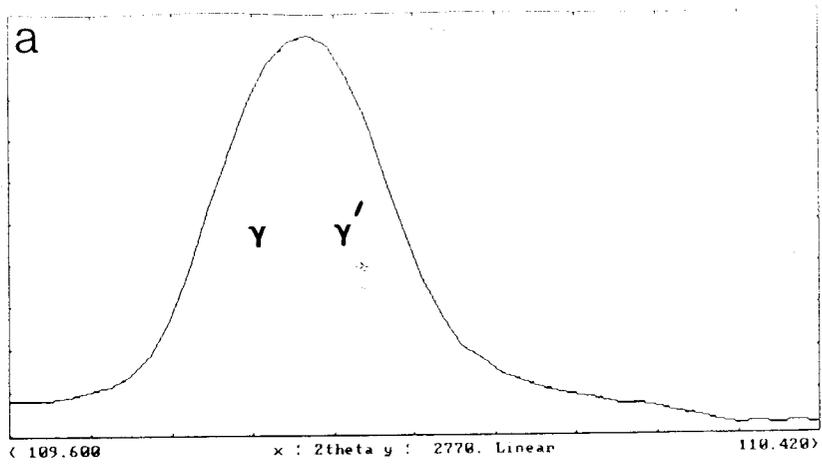


Figure III-14: influence de la durée du maintien à 800°C sur la raie (311) de l'austénite.

a) 1 heure

b) 10 heures

c) 150 heures

a_γ (nm)	$a_{\gamma'}$ (nm)	durée du vieillissement (h)
$0,3622 \pm 0,0003$	$0,3608 \pm 0,0003$	1
$0,3616 \pm 0,0003$	$0,3608 \pm 0,0003$	10
$0,3616 \pm 0,0003$	$0,3608 \pm 0,0003$	50
$0,3616 \pm 0,0003$	$0,3608 \pm 0,0003$	150

Tableau III-D: évolution du paramètre cristallin des austénites γ et γ' avec le temps de maintien à 800°C.

% γ (non transformée)	% γ' (interlamellaire)	durée du vieillissement (h)
94	6	1
55	45	10
30	70	50
20	80	150

Tableau III-E: variations des pourcentages volumiques de γ et de γ' avec la durée du maintien à 800°C.

Tous ces résultats sont synthétisés sur les figures III-15 et III-16.

Il convient de remarquer que a_γ diminue entre 1 heure et 10 heures de maintien à 800°C, tandis que $a_{\gamma'}$ demeure constant au cours du temps. En ce qui concerne le pourcentage volumique des phases en présence, l'évolution est considérable:

- après 1 heure de vieillissement, c'est la phase γ qui est majoritaire au sein de l'échantillon,
- après 10 heures de maintien, γ et γ' se retrouvent à peu près dans les mêmes proportions,
- après 150 heures de traitement, c'est au contraire la phase γ' que l'on retrouve en grande majorité dans le matériau.

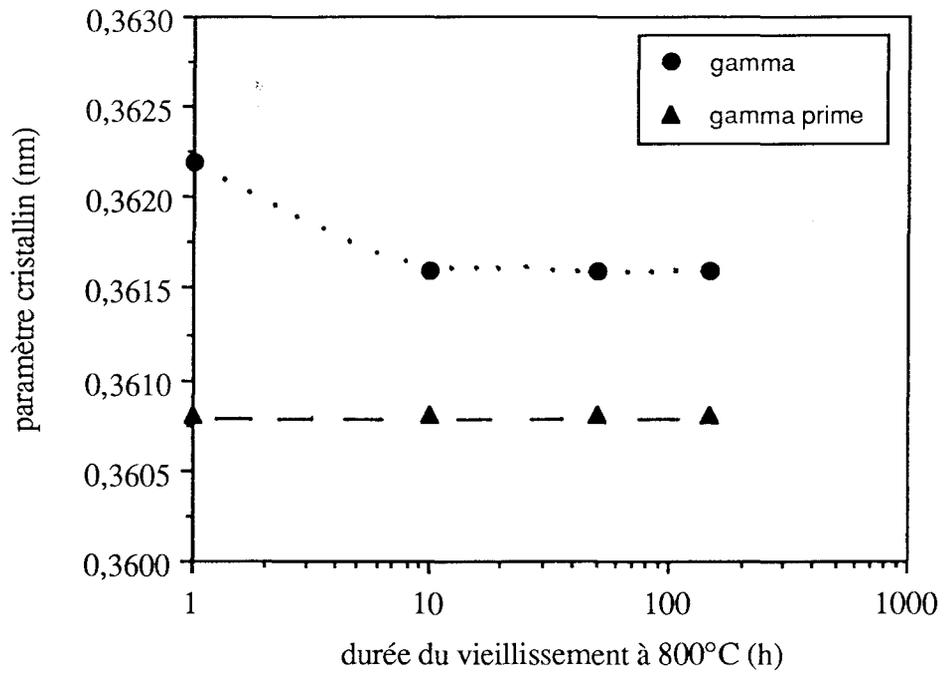


Figure III-15: influence de la durée du maintien à 800°C sur le paramètre cristallin des austénites.

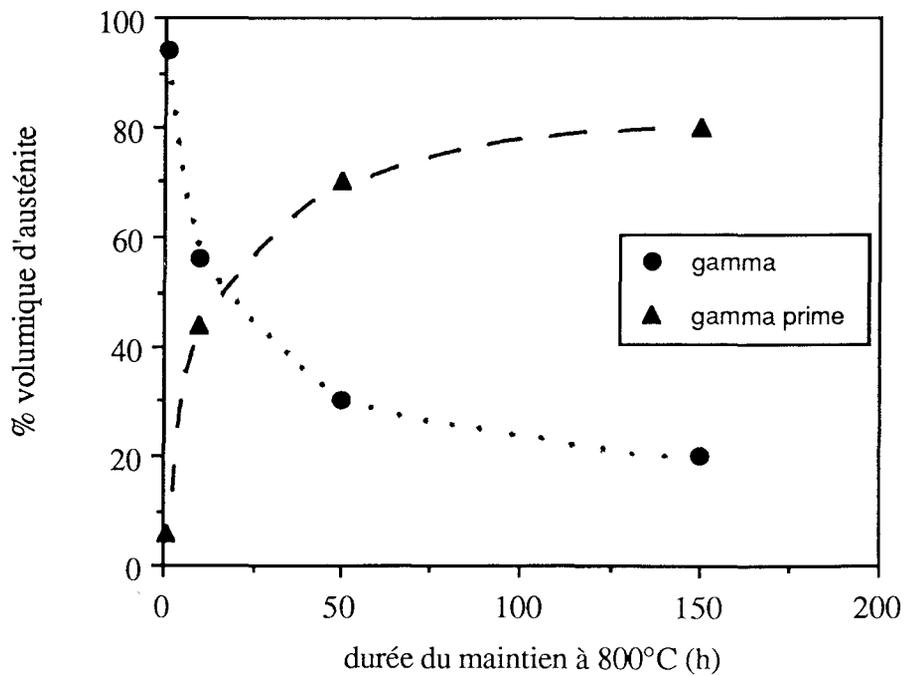


Figure III-16: évolution des pourcentages d'austénite γ et d'austénite γ' en fonction de la durée du vieillissement à 800°C.

Pour le vieillissement de 150h à 800°C, le diffractogramme X présente clairement de nouveaux pics pour des distances réticulaires s'apparentant à celles de la phase σ [33]. La présence au sein du matériau de ce composé très fragilisant sera confirmée ultérieurement par d'autres techniques d'investigation microstructurale.

III.2 1.2.b) Aspect métallographique

=> cellules de précipitation discontinue ($\gamma' + Cr_2N$)

En accord avec les résultats de diffractométrie X (figure III-16), le phénomène de précipitation amorcé dans le cas de l'échantillon vieilli 1 heure à 800°C s'intensifie nettement lorsque l'on prolonge la durée du traitement (figure III-17). Les domaines biphasés envahissent progressivement la quasi-totalité du matériau.

Le tableau III-F regroupe les mesures de pourcentage surfacique de zones mixtes ($\gamma' + Cr_2N$) aux différentes durées de maintien.

% phase "perlitique"	durée du vieillissement (h)
8,5	1
57	10
77	50
81	150

Tableau III-F: la fraction surfacique de zones "perlitiques" augmente avec la durée du maintien à 800°C.

La figure III-18 suggère que la précipitation des domaines ($\gamma' + Cr_2N$) n'est pas totale. Le pourcentage de zones précipitées augmente rapidement au cours des cinquante premières heures de vieillissement pour se stabiliser ensuite à une valeur proche de 80%. Ces résultats métallographiques sont conformes aux dosages des phases γ et γ' par diffractométrie X (figure III-16).

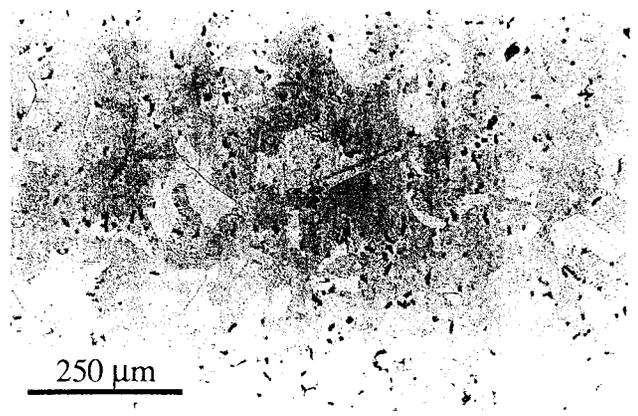
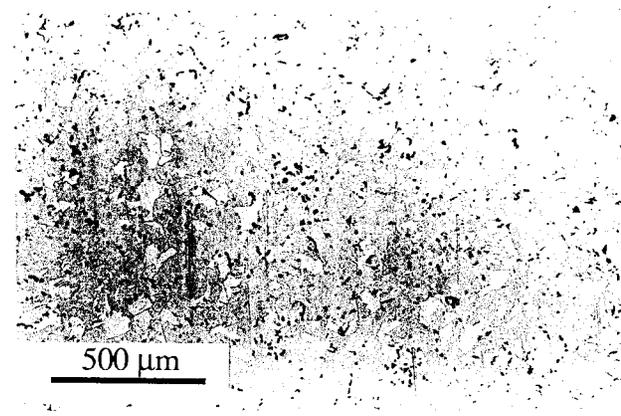
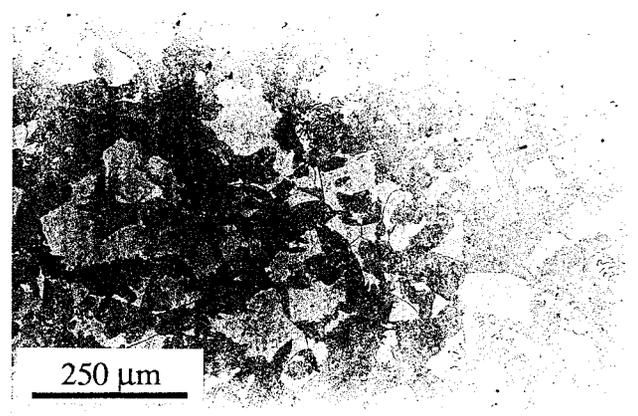
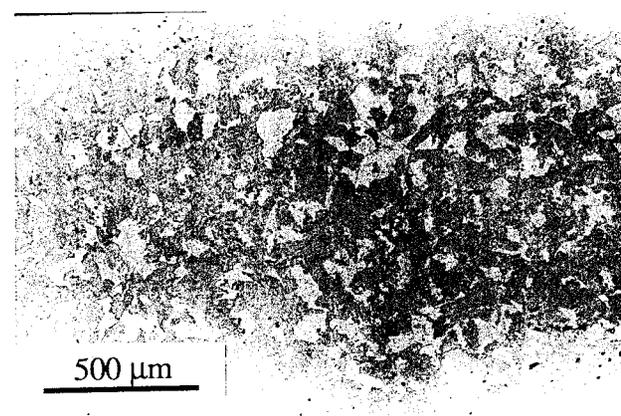
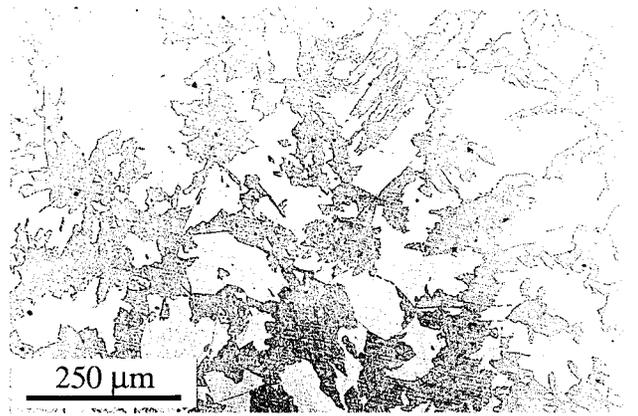
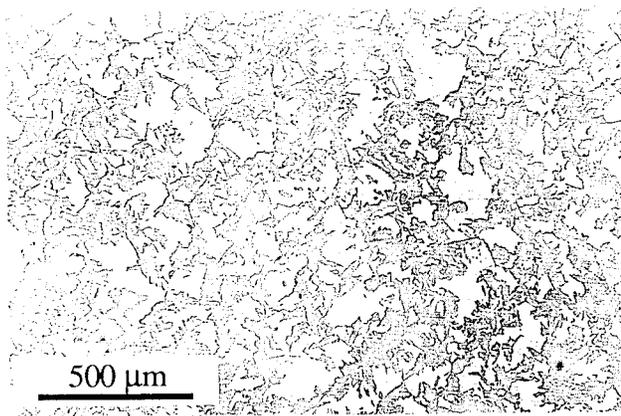
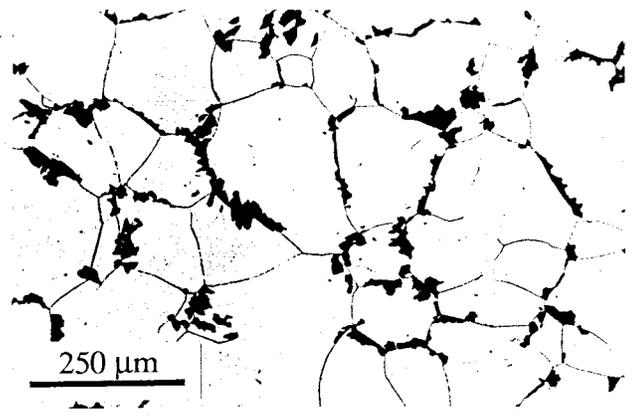
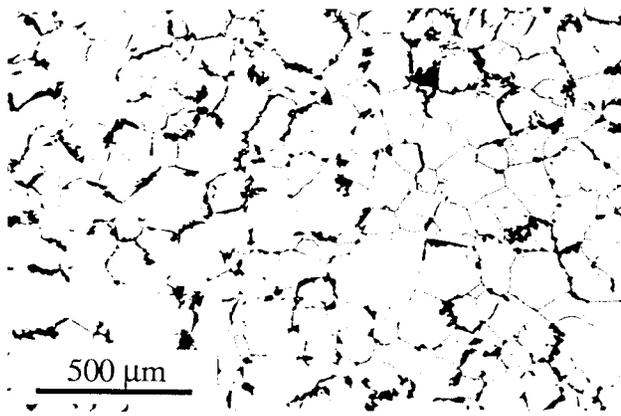


Figure III-17: aspect métallographique des échantillons à l'issue d'un maintien à 800°C.

a) 1 heure b) 10 heures c) 50 heures d) 150 heures

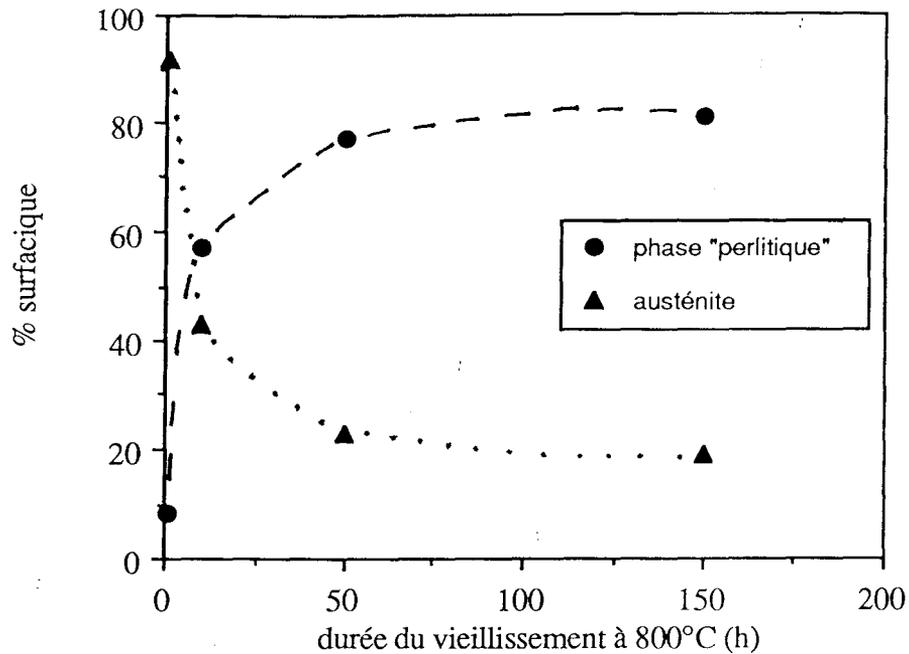


Figure III-18: évolution des pourcentages surfaciques de la "perlite" et de l'austénite des zones non transformées avec la durée du vieillissement à 800°C.

Les micrographies de la figure III-17 montrent que dès 10 heures de maintien à 800°C, il n'est plus possible d'évaluer une taille moyenne de grains austénitiques, ceux-ci étant progressivement envahis par la précipitation discontinue de Cr_2N .

=> Mise en évidence de la phase σ

Lorsque la durée de vieillissement atteint 50 heures, des particules massives de morphologies variables deviennent visibles au sein des échantillons (figures III-17 et III-19). Après 150 heures de maintien à 800°C, la fraction volumique de ces particules a nettement augmenté et s'étend maintenant à tout l'échantillon (figures III-17-c et d, et III-20). Ces précipités seront identifiés ultérieurement en microscopie électronique en transmission comme des particules de phase σ . Ces observations indiquent que la formation de σ nécessite un temps d'incubation d'au moins 10 heures, et donc nettement plus important que celui de la précipitation cellulaire de Cr_2N .

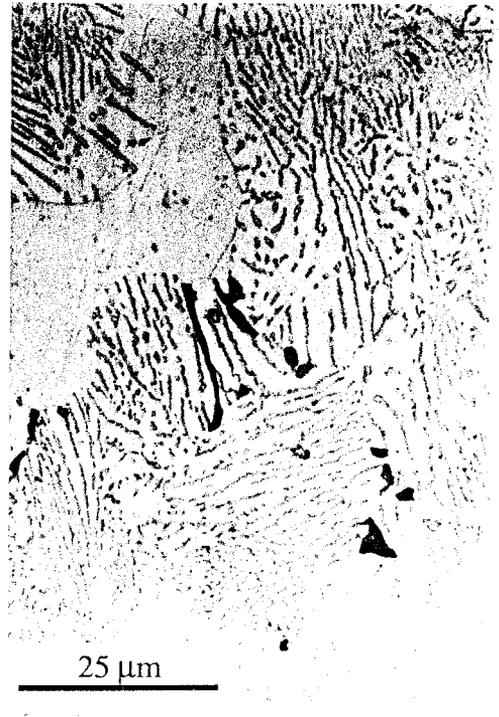
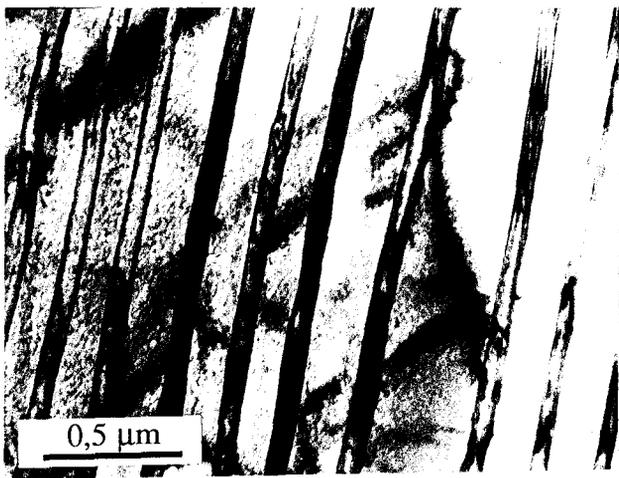


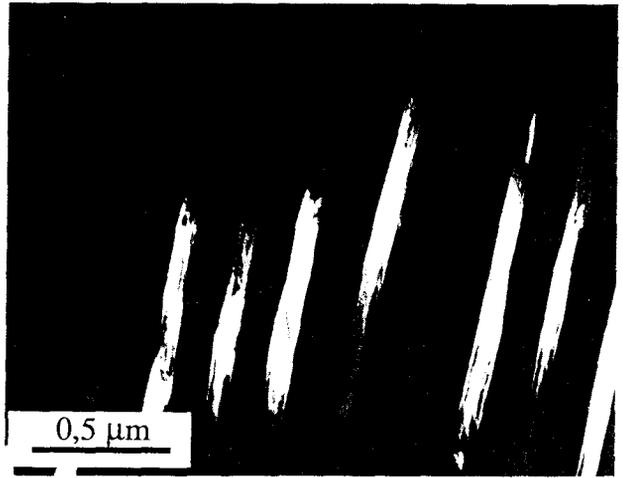
Figure III-19: échantillon vieilli 50h à 800°C - précipitation de phase σ .



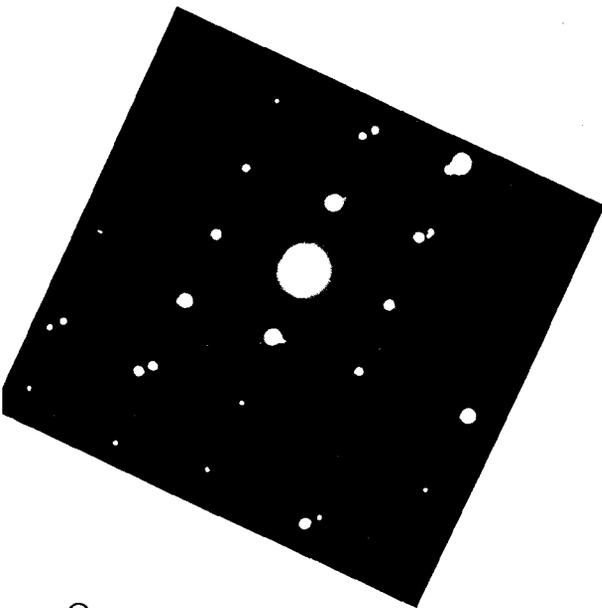
Figure III-20: aspect de la précipitation de la phase σ dans l'échantillon vieilli 150 heures à 800°C.



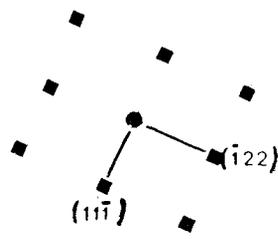
a



b



c



$[413] \text{Cr}_2\text{N}$

d

Figure III-21: étude par microscopie électronique en transmission de la cristallographie des domaines de précipitation cellulaire dans l'échantillon vieilli 1 heure à 800°C.

a) champ clair

b) champ sombre centré sur $(122) \text{Cr}_2\text{N}$

c) diagramme de diffraction expérimental

d) diagramme de diffraction interprété

III.2.2) Etude des phénomènes de précipitation

III.2.2.1) Caractérisation des états de précipitation par microscopie électronique en transmission

III.2.2.1.a) *Nature des phases*

L'étude en microscopie électronique en transmission identifie sans ambiguïté la nature des domaines biphasés de précipitation observés dans les échantillons (figure III-21). Ces domaines sont constitués par une alternance de lamelles d'austénite et de précipités de structure Cr_2N dont les caractéristiques cristallographiques sont les suivantes:

- structure hexagonale
- groupe spatial $P\bar{3}1m$
- paramètres de réseau $a = 0,478 \text{ nm}$
 $c = 0,444 \text{ nm}$

Les échantillons vieillis entre 10 et 150 heures à 800°C présentent d'autres morphologies de précipités de Cr_2N dues à une dégénérescence de la structure lamellaire en bâtonnets au point de rencontres de plusieurs zones (figure III-22). Ce type de comportement est très fréquent dans les structures analogues de perlite ($\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$) des aciers ferritiques.

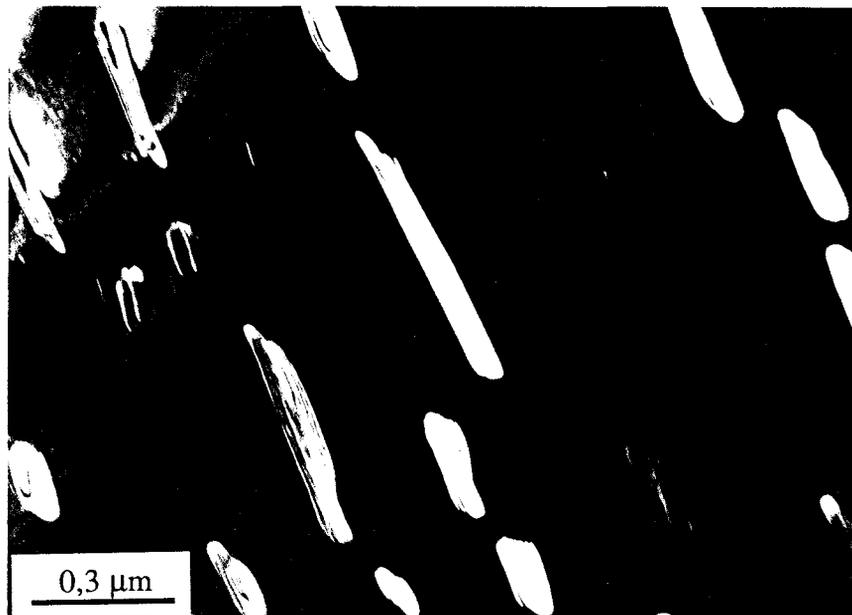


Figure III-22: état vieilli 150h à 800°C - Champ sombre sur un faisceau (111) Cr_2N montrant la dégénérescence de la structure lamellaire de Cr_2N .

Les échantillons vieillis pendant 50 heures et 150 heures à 800°C sont caractérisés par la présence de particules massives de phase σ (figure III-23). Les caractéristiques cristallographiques de la phase σ sont les suivantes:

-structure tétragonale

-groupe spatial $P4_2/mnm$

-paramètres de réseau $a = b = 0,880 \text{ nm}$
 $c = 0,4544 \text{ nm}$

Les dimensions de ces particules peuvent atteindre 6-7 μm dans leur plus grande longueur et 2,5 μm en largeur.

III.2.2.1.b) Relations d'orientation précipités/matrice

=> Cr_2N

Les relations d'orientation entre les lamelles de Cr_2N et la matrice austénitique sont déterminées par projection stéréographique sur la base des résultats de diffraction électronique. On trouve en général les quatre relations suivantes:

$(\bar{1}21)\text{Cr}_2\text{N} // (0\bar{1}0)\gamma$

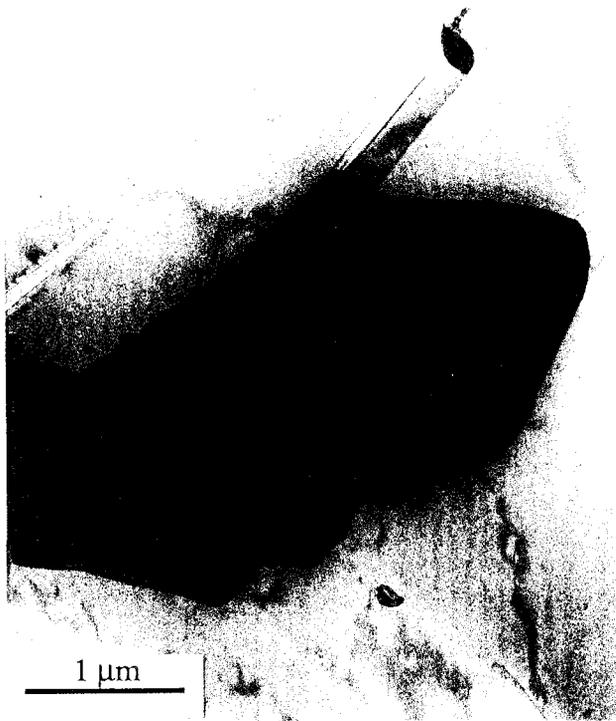
$(11\bar{1})\text{Cr}_2\text{N} // (100)\gamma$

$(111)\text{Cr}_2\text{N} // (111)\gamma$

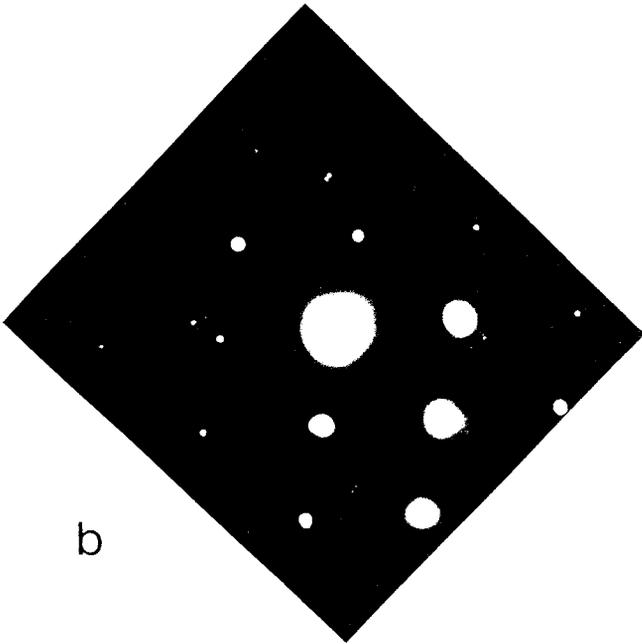
$(10\bar{1})\text{Cr}_2\text{N} // (3\bar{1}\bar{1})\gamma$

Il convient de remarquer que la relation d'orientation n'est pas parfaite (désorientation de quelques degrés entre les plans de chaque phase). Le tableau III-G compare les valeurs des angles entre les plans impliqués dans les relations précédentes, et appartenant respectivement à la structure cubique à faces centrées de l'austénite et à la structure hexagonale de Cr_2N .

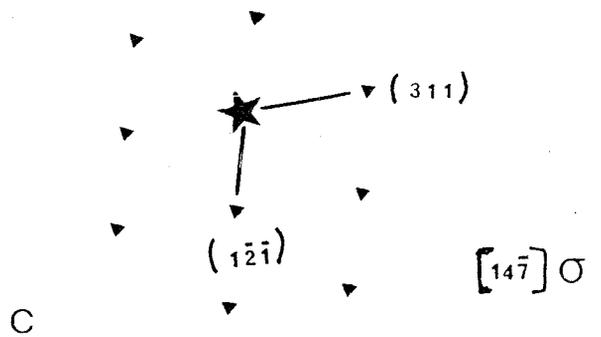
De plus, les relations d'orientation trouvées dans ce travail diffèrent notablement des rares indexations trouvées dans la littérature [27].



a



b



c

Figure III-23: état vieilli 150 heures à 800°C - Précipitation de phase σ .

a) champ clair

b) diagramme de diffraction associé

c) diagramme de diffraction interprété

plans de γ	angle entre plans	plans de Cr_2N	angle entre plans
(100) (0 $\bar{1}$ 0)	90°	(11 $\bar{1}$) (1 $\bar{2}$ $\bar{1}$)	99°
(100) (111)	54°74'	(11 $\bar{1}$) (111)	57°
(100) (3 $\bar{1}$ $\bar{1}$)	25°24'	(11 $\bar{1}$) (10 $\bar{1}$)	28°
(111) (3 $\bar{1}$ $\bar{1}$)	79°98'	(111) (10 $\bar{1}$)	76°

Tableau III-G: comparaison des angles entre les plans impliqués dans les relations d'orientation.

=> phase σ

La phase σ ne présente pas a priori de relations d'orientations bien définies avec la matrice austénitique.

III.2.2.1.c) Composition chimique

=> Cr_2N

Des analyses en STEM-EDX montrent que les précipités de type Cr_2N sont composés en majeure partie de chrome (73% Cr, 10% Mn, 17% Fe). La figure III-24 présente deux spectres de microanalyse X, l'un caractéristique du précipité et l'autre obtenu dans la zone austénitique interlamellaire. L'enrichissement en chrome des lamelles de Cr_2N est évident, comparé à la composition de la zone interlamellaire (18,5% Cr, 18% Mn et 63,5% Fe).

=> phase σ

Les particules de phase σ sont dans le cas présent des composés intermétalliques fer-chrome-manganèse dont la composition chimique est la suivante: 50% Fe, 33% Cr, 17% Mn. La figure III-25 présente un spectre caractéristique de la phase σ dans l'échantillon vieilli 150h à 800°C.

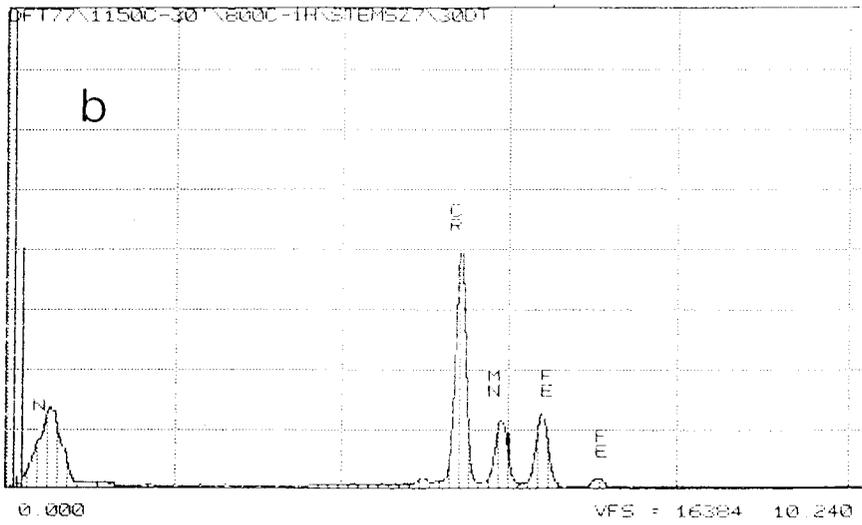
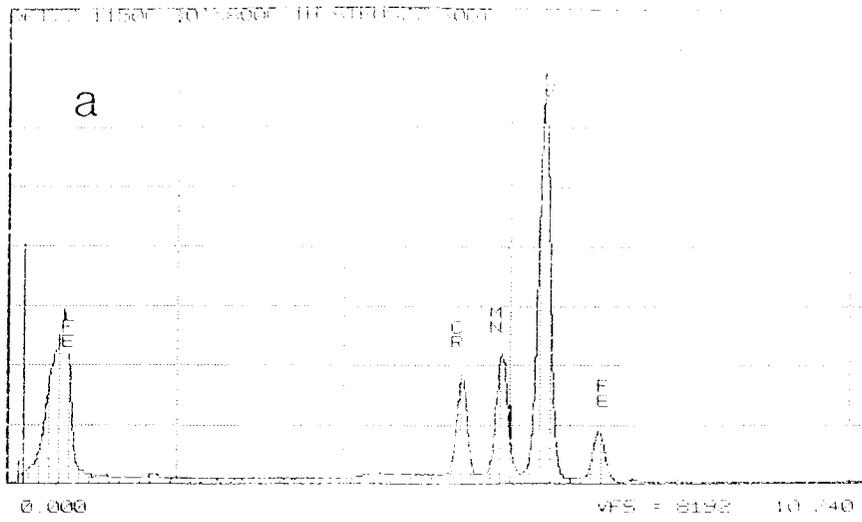


Figure III-24: spectres E. D. X. caractéristiques a) de la matrice interlamellaire b) des précipités de Cr_2N .

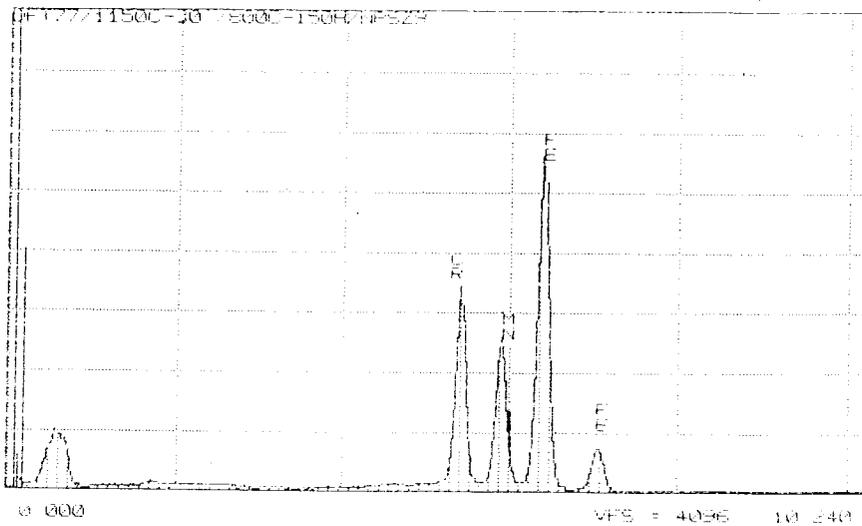


Figure III-25: spectre E. D. X. caractéristique de la phase σ .

III.2.2.1.d) Sites de germination

=> Cr_2N

La précipitation exclusivement intergranulaire de Cr_2N est la conséquence du caractère hétérogène de sa germination [11]. De la même manière, il est bien connu que la précipitation intragranulaire continue de Cr_2N n'existe qu'à la condition sine qua non de la déformation préalable de la matrice (paragraphe III.1.3). En accord avec cette interprétation, la précipitation démarre toujours au niveau d'un joint de grain, et jamais au niveau d'un joint de macle (figures III-10 et III-11). Ces observations suggèrent une forte énergie d'interface des particules de Cr_2N sans doute liée à leur nature incohérente. La complexité des relations d'orientation observées ne nous a cependant pas permis de vérifier quantitativement cette hypothèse.

=> phase σ

La localisation exclusive de la phase σ au niveau des fronts de précipitation des domaines ($\gamma' + \text{Cr}_2\text{N}$) s'accorde bien avec le caractère hétérogène de sa germination (figures III-19 et III-20), qui nécessite des interfaces de haute énergie [25]. La figure III-26 montre par ailleurs de façon très évidente que la phase σ tend à se former en lieu et place des plaquettes de Cr_2N et que sa croissance s'accompagne d'une dissolution des particules de nitrures.

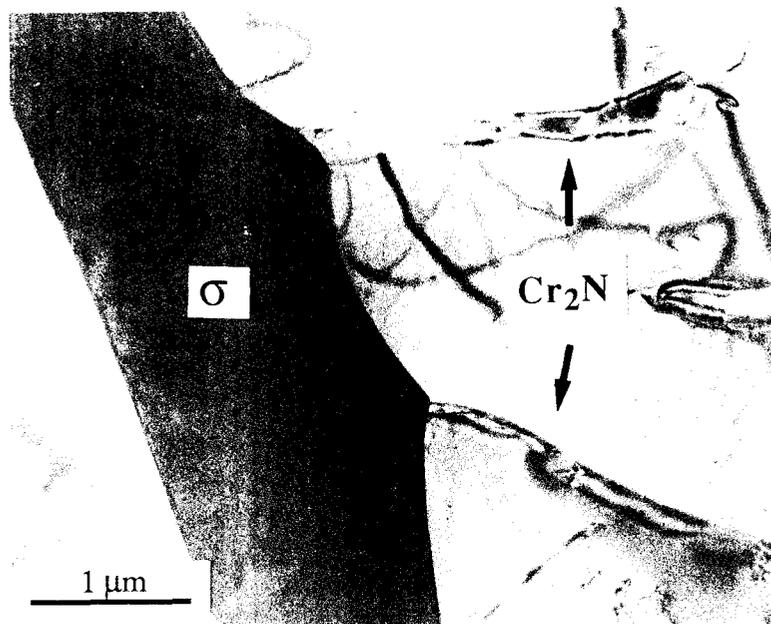


Figure III-26: échantillon vieilli 150 heures à 800°C - Formation préférentielle de la phase σ au contact des précipités de Cr_2N .

III.2.2.2) Mise en évidence d'un phénomène de précipitation discontinue de Cr₂N

III.2.2.2.a) *La précipitation discontinue*

=> définition

Le contenu de ce paragraphe est inspiré par la bibliographie [26,27,28,29,34,35]. Il y a précipitation discontinue quand, pendant la transformation, le cristal est divisé en deux catégories de régions, les unes où la transformation est complète, les autres où la solution solide sursaturée reste inchangée. La précipitation discontinue résulte en la germination et la croissance de "cellules biphasées" au contact d'un joint de réaction. Partant de la solution solide sursaturée α_s , on obtient un mélange d'une solution solide α réorientée ou non par rapport à la phase mère et appauvrie, et d'une nouvelle phase β dispersée dans α . La réaction progresse par l'avancée de la frontière qui sépare la partie transformée de la partie non transformée. La traversée de cette frontière correspond à un changement de structure et se manifeste par une discontinuité brusque des propriétés de la matrice: orientation cristallographique, composition chimique, paramètre cristallin: d'où l'origine du nom de précipitation discontinue. Compte-tenu de ces propriétés, le paramètre cristallin possède deux valeurs distinctes, l'une intrinsèque à la matrice sursaturée non transformée (avec la concentration initiale), l'autre caractéristique de la matrice appauvrie.

La précipitation discontinue n'intervient que lorsque que l'on se trouve en présence d'une sursaturation importante. Elle se produit généralement en conjonction avec une recristallisation, ou plus précisément avec une migration des joints de grains. En effet, la croissance s'effectue à partir des joints de grains de la phase mère. Ceux-ci se couvrent de festons, qui se développent alternativement dans un grain ou dans l'autre: on observe alors un déplacement local du joint qui se courbe. Cette combinaison d'une précipitation hétérogène aux joints de grains et d'une migration de ces joints donne lieu à des phénomènes complexes modélisés par de nombreux modèles de cinétiques de croissance.

La précipitation discontinue a suscité un vif intérêt en métallurgie et en sciences des matériaux car elle s'accompagne généralement d'une détérioration des propriétés mécaniques, physiques et chimiques de nombreux alliages commerciaux [30].

=> les différents schémas de réaction

On peut classer les réactions de précipitation discontinue en trois catégories [34] (figure III-27).

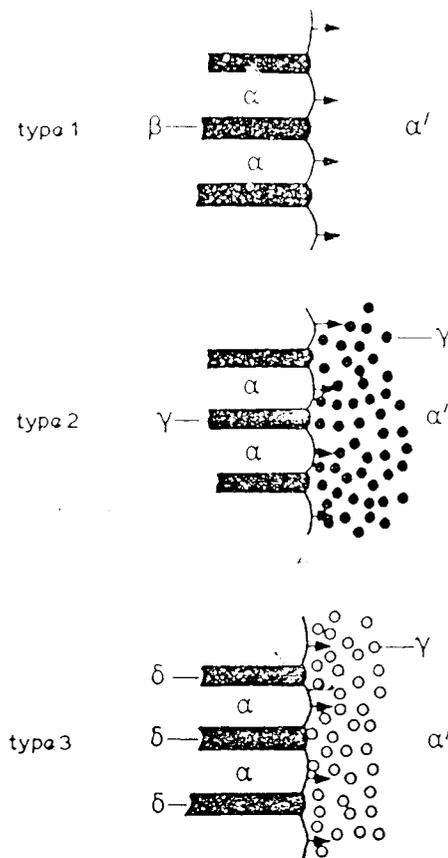


Figure III-27: schémas types des réactions de précipitation discontinue [34].

schéma 1: $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$

Dans ce cas, une matrice monophasée sursaturée α' se décompose au niveau d'un joint de grains mobile en une zone constituée d'une alternance de lamelles de phase β enrichie en soluté et plus stable thermodynamiquement, et de lamelles de matrice α appauvrie en soluté. Il n'y a pas de changement de structure cristallographique entre α et α' ce qui, en plus de la nature différente des mécanismes de diffusion mis en jeu [36], différencie ces réactions des transformations eutectoides également à structure lamellaire. Les réactions de type 1 sont essentiellement décrites comme des phénomènes de précipitation aux joints de grains associés à une migration des joints.

schéma 2: $\alpha' + \gamma \rightarrow \alpha + \gamma$

Dans ce type de réactions, γ est un précipité cohérent avec la matrice qui se transforme en lamelles plus grossières lorsque l'interface se déplace.

schéma 3: $\alpha' + \gamma \rightarrow \alpha + \delta$

Lors de cette réaction la phase γ métastable se transforme en une phase δ plus stable thermodynamiquement.

III.2.2.2.b) Etude de la précipitation discontinue de Cr_2N

=> discontinuité de paramètre cristallin de l'austénite

Lors de l'étude de la stabilité thermique du matériau au cours de maintiens prolongés à 800°C, la diffractométrie des rayons X a permis de mettre en évidence la présence de deux austénites de paramètres cristallins différents (voir paragraphe III.2.1.2.a). Cette observation s'accorde parfaitement a priori, avec une discontinuité de paramètre de réseau de l'austénite au passage du front de précipitation, dans le cas d'un phénomène de précipitation discontinue. Ces valeurs différentes de a (respectivement 0,3616 nm et 0,3608 nm) sont à relier à la présence au sein de l'acier de deux austénites de composition chimique différente.

=> discontinuité de composition chimique

Si l'on considère que ce sont les atomes interstitiels qui dilatent le réseau C.F.C. de l'austénite proportionnellement à leur concentration atomique, on peut relier directement le paramètre cristallin de l'austénite à une teneur en interstitiels en solution solide, dans notre cas à une teneur en azote puisque notre acier ne contient quasiment pas de carbone. Conformément à cette hypothèse, la figure III-2 [10] nous permet d'évaluer la concentration atomique en azote dans nos deux austénites γ et γ' . Les résultats sont reportés dans le tableau III-H. La discontinuité de paramètre cristallin de l'austénite entre la matrice non transformée et les zones de précipitation serait la conséquence directe d'une discontinuité de composition chimique, ici, de teneur en azote.

[N] atomique dans γ	[N] atomique dans γ'	durée du vieil. à 800°C (h)
4%	2,3%	1
3,3%	2,3%	10
3,3%	2,3%	50
3,3%	2,3%	150

Tableau III-H: estimation de la teneur en azote en solution solide dans les austénites γ et γ' .

=> discontinuité cristallographique

Les observations par microscopie électronique en transmission vérifient que les zones interlamellaires ont même orientation cristallographique que leur joint d'origine. Le changement d'orientation se manifeste uniquement au niveau du joint de grains mobile (figure III-28).

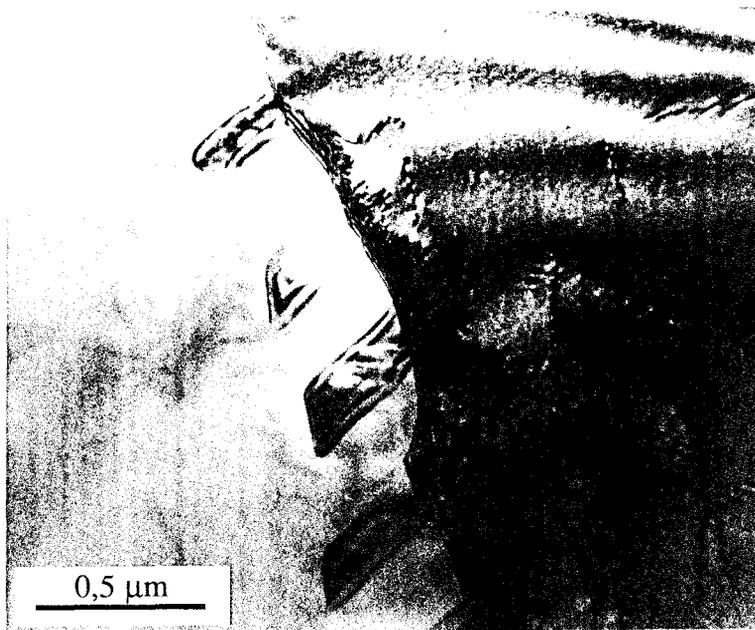
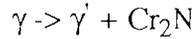


Figure III-28: micrographie illustrant une discontinuité cristallographique à la traversée du front de précipitation dans l'échantillon vieilli 1 heure à 900°C.

III.2.2.2.c) Conclusion

Toutes ces observations permettent de conclure sur la nature discontinue de la précipitation de Cr_2N . On peut écrire sous la forme suivante la réaction de précipitation observée:



La matrice austénitique sursaturée en azote (γ) se décompose en une structure biphasée constituée d'une austénite appauvrie en azote γ' et de lamelles de Cr_2N . Cette réaction se produit sur un intervalle de température compris approximativement entre 650°C et 950°C . La transformation s'accompagne d'une discontinuité des paramètres caractéristiques de la matrice (paramètre cristallin, composition chimique, cristallographie).

III.2.2.3) Mécanisme de germination de la précipitation discontinue

Dans le cas présent, la précipitation intergranulaire de Cr_2N est la cause, au moins partielle, de la précipitation discontinue (figure III-29).

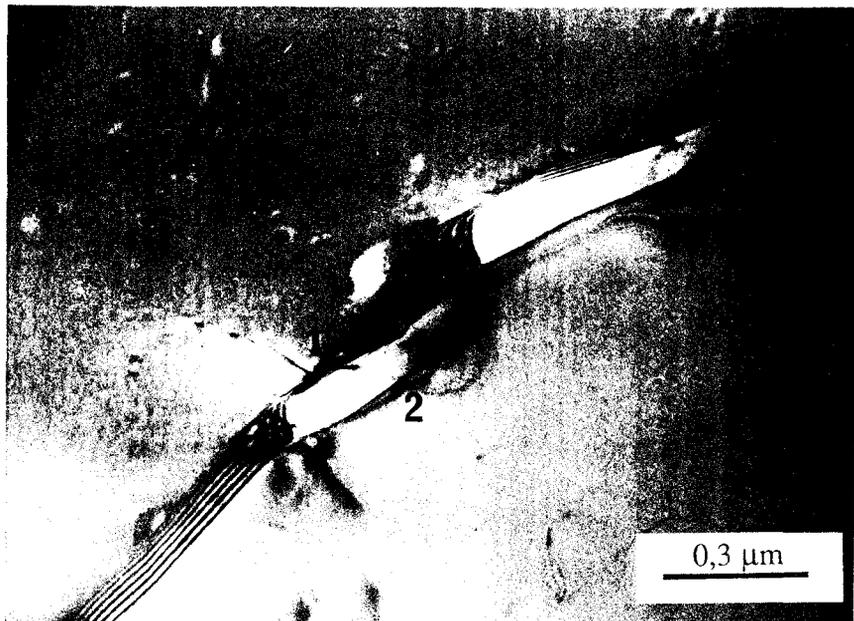


Figure III-29: échantillon vieilli 1h à 900°C - La germination de la précipitation discontinue s'effectue par "pucker mechanism."

Au départ, il y a précipitation classique d'une plaquette de Cr_2N dans le joint de grains austénitique, cette plaquette ayant une interface de forte énergie (1) avec le joint et une interface de plus basse énergie (2) avec le grain dans lequel elle a précipité. Afin de minimiser l'énergie interne du matériau, le joint de grain se déplace de façon à remplacer une partie de l'interface (1) par une nouvelle surface de plus faible énergie entre la plaquette et son grain d'origine.

La répétition de ce déplacement du joint de grains sur des plaquettes de Cr_2N adjacentes, conduit à la précipitation discontinue par croissance alimentée par diffusion intergranulaire, de ces précipités. Ce mécanisme de germination de la précipitation discontinue est connu sous le nom de "pucker mechanism" [35].

III.2.2.4) Mécanisme de croissance de la précipitation discontinue

L'approche théorique de la phase de croissance de la précipitation discontinue nécessite la connaissance de divers paramètres [34] qui sont:

- la fraction finale de matrice transformée,
- la vitesse d'avancée du front de précipitation,
- l'espacement interlamellaire,
- la fraction de précipités dans les cellules,
- la composition moyenne dans les zones précipitées,
- la composition de la matrice non transformée.

Nous allons maintenant étudier successivement ces divers paramètres dans le cadre de la précipitation discontinue de Cr_2N et montrer en particulier que les hypothèses des théories classiques de croissance ne sont pas vérifiées [37].

III.2.2.4.a) Fraction finale de matrice transformée

La figure III-18 montre que la fraction surfacique maximale de matrice transformée se stabilise à une valeur proche de 80% à partir de 50 heures de vieillissement à 800°C. Cette observation suggère que, au contraire des prévisions des théories classiques,

- 1) la précipitation discontinue n'est pas totale, et que,
- 2) la vitesse d'avancée du front de précipitation diminue fortement avec la prolongation du maintien isotherme à 800°C.

III.2.2.4.b) Vitesse d'avancée "G" du front de précipitation et espacement interlamellaire "L"

La vitesse d'avancée "G" du front de précipitation est estimée à partir de la dimension des plus grosses cellules de précipitation discontinue pour différents temps de maintiens. L'espacement interlamellaire est déterminé à partir d'un grand nombre de mesures par microscopie électronique à balayage. Les résultats sont regroupés dans le tableau III-I.

espacement interlamellaire "L" (nm)	vitesse d'avancée du front de précipitation "G" ($\mu\text{m/h}$)	durée du vieillissement à 800°C (h)
270 \pm 100	31,5	1
310 \pm 100	5,6	10
430 \pm 150	1,0	50
495 \pm 300	0,4	150

Tableau III-I: évolutions de l'espacement interlamellaire "L" et de la vitesse d'avancée du front de précipitation "G" avec la durée du maintien à 800°C.

Les marges d'erreur très élevées associées à chaque valeur de l'espacement interlamellaire témoignent du caractère variable de ce paramètre au sein d'un même échantillon. Ce phénomène est plus particulièrement marqué dans le cas de l'échantillon le plus vieilli pour lequel l'incertitude de la mesure atteint 60% de la valeur calculée.

Les cinétiques d'évolution de "G" et de "L" sont représentées sur les figures III-30 et III-31. Il convient de remarquer que les variations de "L" et de "G" en conditions isothermes contredisent les théories usuelles qui prévoient l'invariance de ces paramètres [34]. La comparaison des figures III-30 et III-31 révèle que "G" diminue alors que "L" augmente lors du maintien isotherme à 800°C. Cette corrélation ne vérifie cependant pas les théories de croissance en conditions stationnaires de la précipitation discontinue, qui prévoient une variation de "G" proportionnelle à "L"⁻ⁿ avec n=1 ou n=2, suivant que le phénomène est contrôlé respectivement par la diffusion en volume ou aux joints de grains d'un élément en substitution [34]. Ces écarts à la théorie s'expliquent par des conditions non stationnaires de la présente réaction.

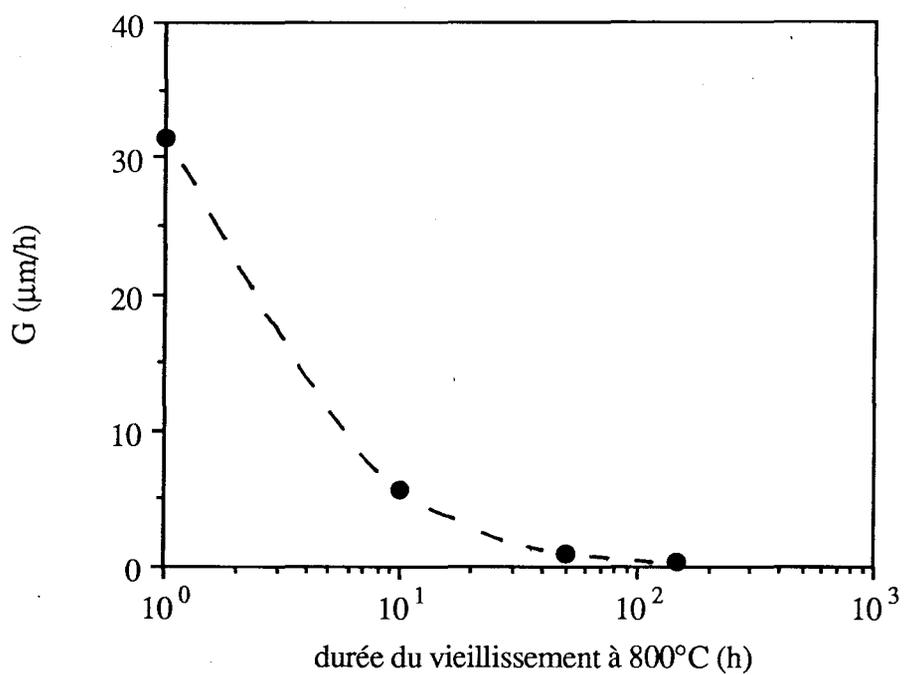


Figure III-30: diminution de la vitesse d'avancée du front de précipitation au cours des maintiens isothermes à 800°C.

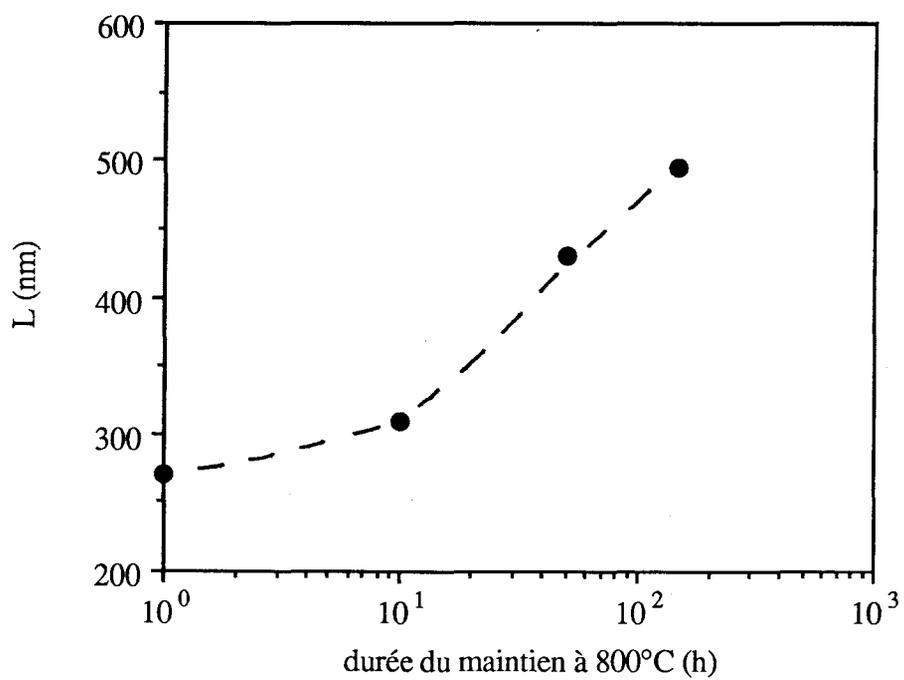


Figure III-31: augmentation de l'espacement interlamellaire avec la durée du vieillissement à 800°C.

III.2.2.4.c) Fraction volumique de précipités et teneur moyenne en azote dans les cellules

La fraction volumique de Cr₂N dans les zones précipitées est évaluée à partir de la méthode présentée dans l'annexe 1. Les résultats figurent dans le tableau III-J.

fraction volumique de Cr ₂ N dans les zones précipitées (%)	[N] atomique dans les zones précipitées (%)	durée du vieillissement à 800°C (h)
20	5	1
25	5,9	10
25	5,9	50
25	5,9	150

Tableau III-J: influence de la durée du vieillissement à 800°C sur la fraction volumique de Cr₂N et la teneur moyenne en azote dans les zones de précipitation discontinue.

La légère croissance de ces deux paramètres au cours du maintien isotherme (figures III-32 et III-33) contredit une fois de plus les hypothèses des théories de croissance qui prévoient l'invariance de la fraction volumique de précipités et de la teneur moyenne en soluté dans les zones de précipitation en conditions isothermes.

III.2.2.4.d) Evolution de la teneur en azote de l'austénite dans la matrice non transformée et dans les espaces interlamellaires

Les teneurs moyennes en azote de la matrice non transformée et de l'austénite interlamellaire des échantillons vieillis sont déduites des mesures de leurs paramètres cristallins par diffractométrie X, et de la variation du paramètre cristallin des austénites à 19% de manganèse et 19% de chrome avec leur teneur en azote (figure III-2 [10]). Le tableau III-K rassemble les valeurs des paramètres cristallins et des teneurs en azote de la matrice non transformée (γ) et de l'austénite interlamellaire (γ').

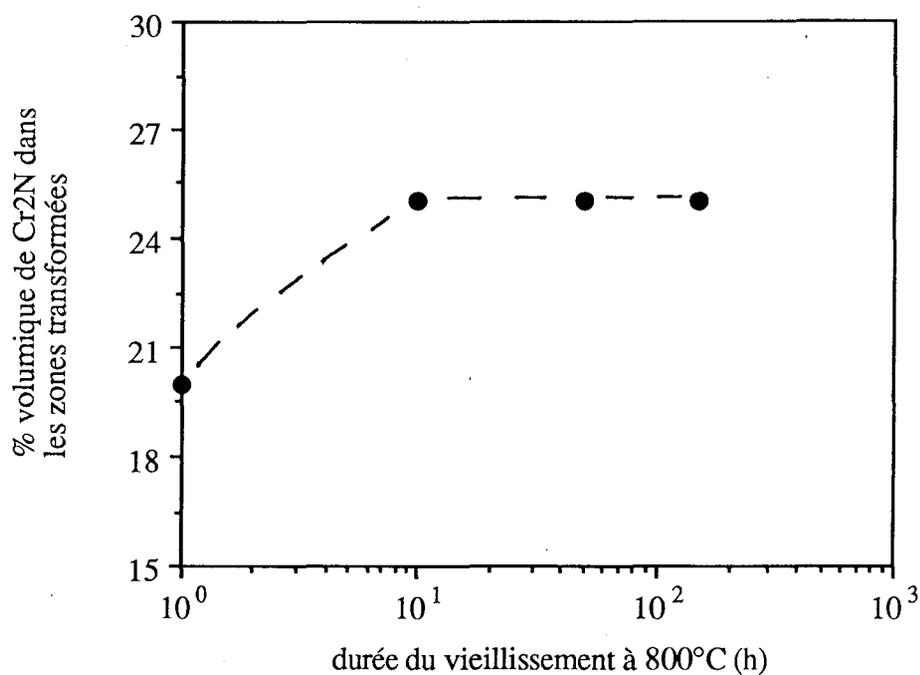


Figure III-32: évolution de la fraction volumique de précipités dans les zones transformées au cours d'un vieillissement à 800°C.

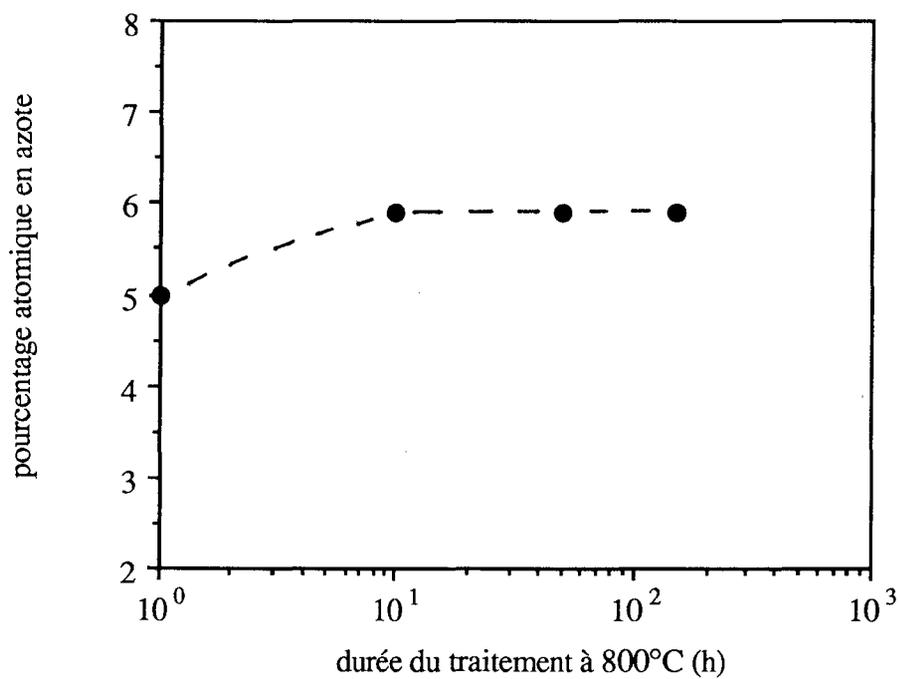


Figure III-33: la teneur moyenne en azote des domaines de précipitation discontinue augmente avec la durée du traitement thermique à 800°C.

a_γ (nm)	$a_{\gamma'}$ (nm)	$[N]_\gamma$ (% atom.)	$[N]_{\gamma'}$ (% atom.)	durée (h)
0,3621	-	4	-	H*
0,3622	0,3608	4	2,3	1
0,3616	0,3608	3,3	2,3	10
0,3616	0,3608	3,3	2,3	50
0,3616	0,3608	3,3	2,3	150

H*: état hypertrempe

Tableau III-K: modifications du paramètre cristallin et de la teneur en azote dans la matrice non transformée (γ) et dans l'austénite interlamellaire (γ') avec la durée du maintien à 800°C.

Contrairement aux hypothèses des modèles, la concentration en soluté ne reste pas invariante dans les zones non transformées (austénite γ), à longue distance du front de réaction. Cette particularité est illustrée par la figure III-34-b qui montre que, en conséquence de la diminution du paramètre cristallin de γ (figure III-34-a), la concentration moyenne en azote de la matrice austénitique diminue entre 1 heure et 10 heures de maintien à 800°C.

Il convient par contre de remarquer que la concentration moyenne en azote des espaces interlamellaires reste constante pendant la durée du phénomène de précipitation. Cela signifie que l'on a atteint un état d'équilibre: la solubilité de l'azote dans l'austénite γ' en équilibre avec Cr_2N est d'environ 2,3% atomique soit 0,6% en poids. Cette valeur est supérieure à celle déterminée par Kikuchi et al. dans un acier austénitique à 25Cr-20Ni-0,41N, caractérisé par une concentration d'équilibre à 0,271% en poids d'azote [38]. On retrouve sans doute ici les influences du manganèse qui augmente la solubilité de l'azote dans le cas de notre acier, ainsi que du nickel qui, au contraire du manganèse, diminue la solubilité de l'azote dans l'austénite.

D'autre part, la diminution de la teneur en azote des zones non transformées semble indiquer l'intervention de la diffusion en volume à longue distance de l'azote interstitiel dans la croissance de la précipitation discontinue.

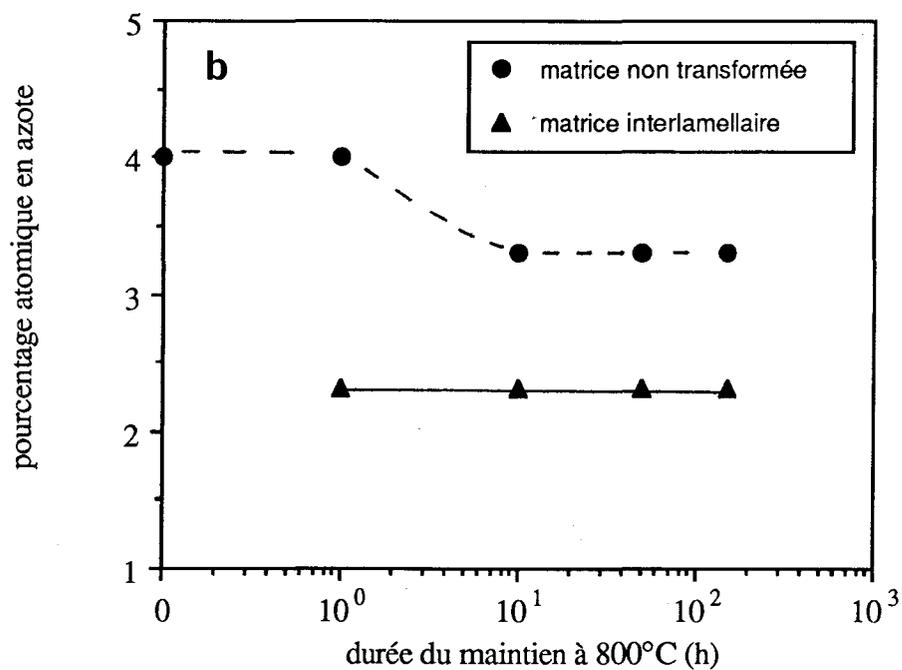
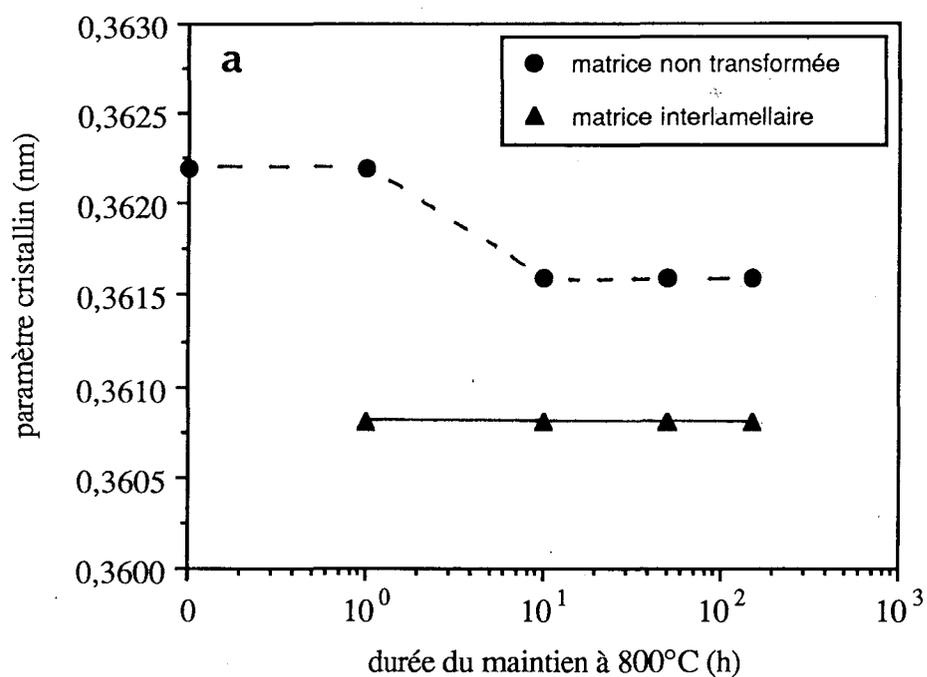


Figure III-34: évolutions a) du paramètre cristallin b) de la teneur moyenne en azote dans la matrice non transformée et dans les zones précipitées avec la durée du vieillissement à 800°C.

III.2.2.4.e) Récapitulation des caractéristiques de la phase de croissance de la précipitation discontinue de Cr₂N et comparaison avec les hypothèses des théories classiques

Dans ce paragraphe, les observations relatives à l'étape de croissance de la précipitation discontinue de Cr₂N dans un acier austénitique à très forte teneur en azote sont recensées (tableau III-L), puis comparées avec les caractéristiques des modèles usuels traitant de la croissance des phénomènes de précipitation cellulaire.

caractéristiques de la croissance	théories classiques	<i>cette étude</i>
fraction finale de matrice transformée	100%	80%
vitesse d'avancée de l'interface	constante	<i>diminue</i>
espacement interlamellaire	constant	<i>augmente</i>
fraction volumique de précipités dans les zones transformées	constante	<i>augmente</i>
composition moyenne en soluté dans les zones transformées	constante	<i>[N] augmente</i>
composition de la matrice non transformée	constante	<i>[N] diminue</i>

Tableau III-L: synthèse des caractéristiques de croissance de la précipitation discontinue de Cr₂N et comparaison avec les théories classiques.

III.2.3) Etude du durcissement lié à la précipitation de Cr₂N

III.2.3.1) Maintiens isochrones de 1 heure entre 400°C et 900°C

Le tableau III-M rapporte les mesures de macrodureté (sous 30kg) effectuées sur les états vieillis pendant 1 heure entre 400°C et 900°C.

macrodureté Hv30	température de vieillissement (°C)
258 ± 5	400
254 ± 5	500
256 ± 5	600
261 ± 5	700
272 ± 5	800
258 ± 5	900

Tableau III-M: influence de la température de maintiens isochrones sur la dureté du matériau.

La figure III-35 montre que l'acier durcit légèrement pour une température de vieillissement de 800°C. Ce durcissement coïncide avec la formation en quantité significative de la précipitation cellulaire de Cr₂N dans le matériau (figure III-10).

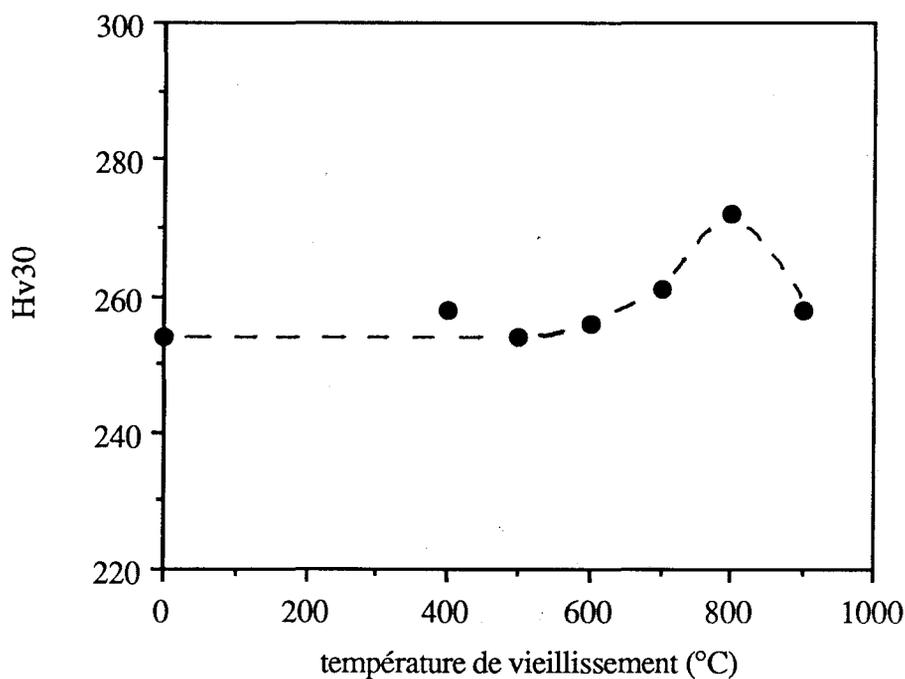


Figure III-35: évolution de la dureté du matériau avec la température de vieillissement.

III.2.3.2) Maintiens isothermes à 800°C

Le durcissement s'affirme suite à la prolongation des maintiens à 800°C (figure III-36). La dureté augmente de façon sensible pendant les dix premières heures de vieillissement, puis

se stabilise à un niveau élevé proche de 300 Hv pour les états vieillis entre 10 et 150 heures. Les valeurs des duretés à 800°C sont regroupées dans le tableau III-N.

dureté Hv30	durée du vieillissement (h)
272 ± 5	1
299 ± 5	10
302 ± 5	50
302 ± 5	150

Tableau III-N: influence de la durée du maintien à 800°C sur le durcissement de l'acier.

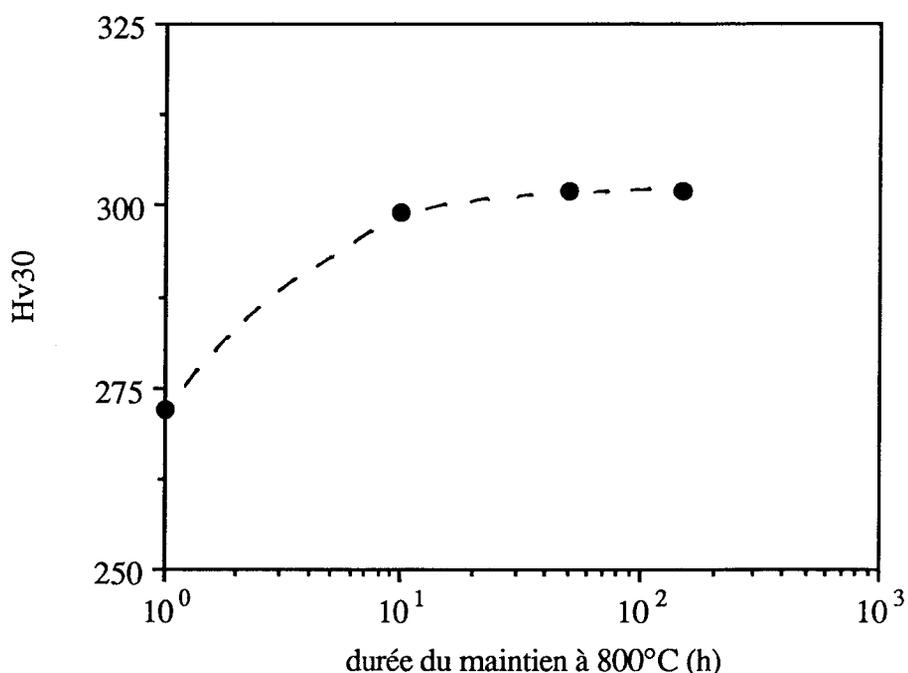


Figure III-36: le durcissement augmente avec la durée du maintien à 800°C.

III.2.3.3) Caractérisation de la dureté de la matrice non transformée et des domaines de précipitation discontinue

La simultanéité préalablement soulignée entre la précipitation cellulaire et le durcissement suggère une relation de cause à effet entre les deux phénomènes. L'augmentation de dureté coïncide en effet avec l'apparition des zones de précipitation "perlitique" $\gamma' + Cr_2N$. Il nous a paru intéressant d'essayer d'évaluer la dureté spécifique de chacun des domaines en présence. A cet effet, nous avons effectué des mesures de microdureté sous une charge de 25g dans la

matrice austénitique non transformée et dans les plages de précipitation discontinue. Il est important de remarquer que, à cette valeur de charge, la microdureté qualifie l'ensemble des zones biphasées. Les résultats obtenus sont regroupés dans les deux tableaux ci-dessous III-O et III-P.

hv25g (matrice)	hv25g (zones précipitées)	température des maintiens isochrones de 1h (°C)
439 ± 15	-	400
432 ± 15	-	500
441 ± 15	-	600
434 ± 15	536 ± 50	700
438 ± 15	700 ± 50	800
432 ± 15	518 ± 50	900

Tableau III-O: incidence de la température des vieillissements isochrones de 1 heure sur la microdureté de la matrice non transformée et des zones précipitées.

hv25g (matrice)	hv25g (zones de précipitation)	durée du vieillissement à 800°C (h)
438 ± 15	700 ± 50	1
421 ± 15	701 ± 50	10
406 ± 15	620 ± 50	50
405 ± 15	583 ± 50	150

Tableau III-P: évolutions de la microdureté de la matrice non transformée et des zones précipitées avec la durée du maintien à 800°C.

Suite aux maintiens isochrones de 1 heure, la dureté de la matrice non transformée reste sensiblement constante. Les zones précipitées ont une dureté supérieure à celle de l'austénite (par exemple, 438 pour la matrice à 800°C contre 700 pour les zones mixtes). Les valeurs plus faibles enregistrées pour les plages de précipitation discontinue à 700°C et à 900°C sont essentiellement dues au fait, qu'à ce stade de la réaction, la taille des domaines de précipitation est généralement inférieure à la taille de l'empreinte de dureté, ce qui diminue considérablement la mesure.

Ces différents résultats sont illustrés par la figure III-37.

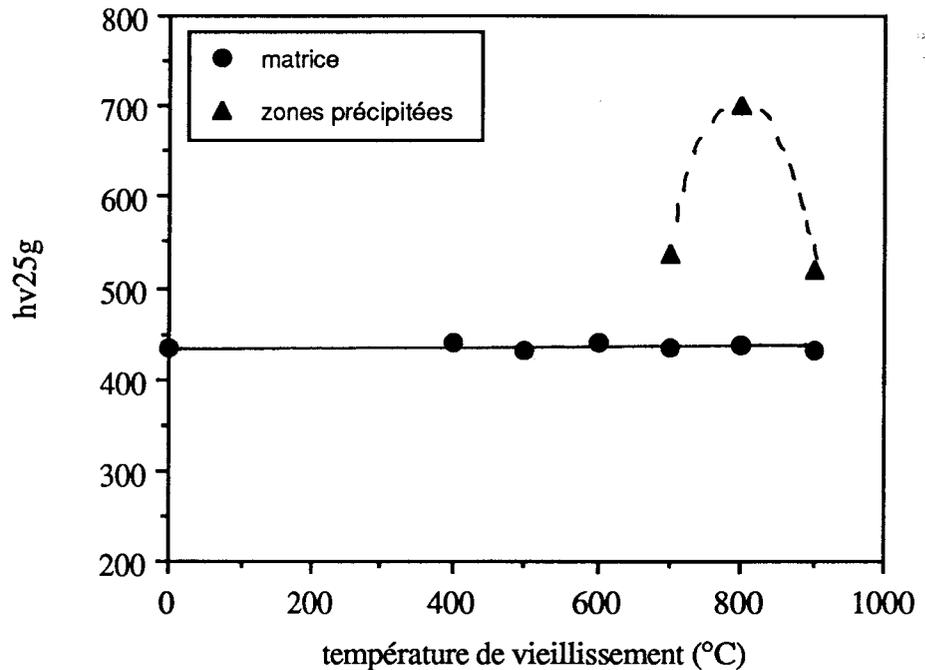


Figure III-37: variations de la microdureté de la matrice non transformée et des zones de précipitation discontinue consécutives aux maintiens isothermes de 1 heure.

Lorsque l'on prolonge le traitement thermique à 800°C, les duretés de la matrice et des zones cellulaires amorcent une légère diminution (figure III-38). Il faut cependant garder à l'esprit que la dureté globale du matériau (Hv30) continue à augmenter dans le même temps (figure III-36).

Si l'on peut relier la diminution de dureté de la matrice non transformée à une perte d'azote en solution solide (voir paragraphe III.2.2.4.d), ce raisonnement n'est pas applicable aux cas des zones de précipitation discontinue puisque l'on a vérifié que la concentration en azote dans l'austénite interlamellaire restait constante avec la durée du vieillissement à 800°C. Il est plus judicieux d'attribuer la décroissance de dureté dans les cellules à une augmentation de l'espacement interlamellaire "L". A ce titre, la figure III-39 pourrait tendre à établir une relation de proportionnalité inverse entre la microdureté des domaines biphasés et "L".

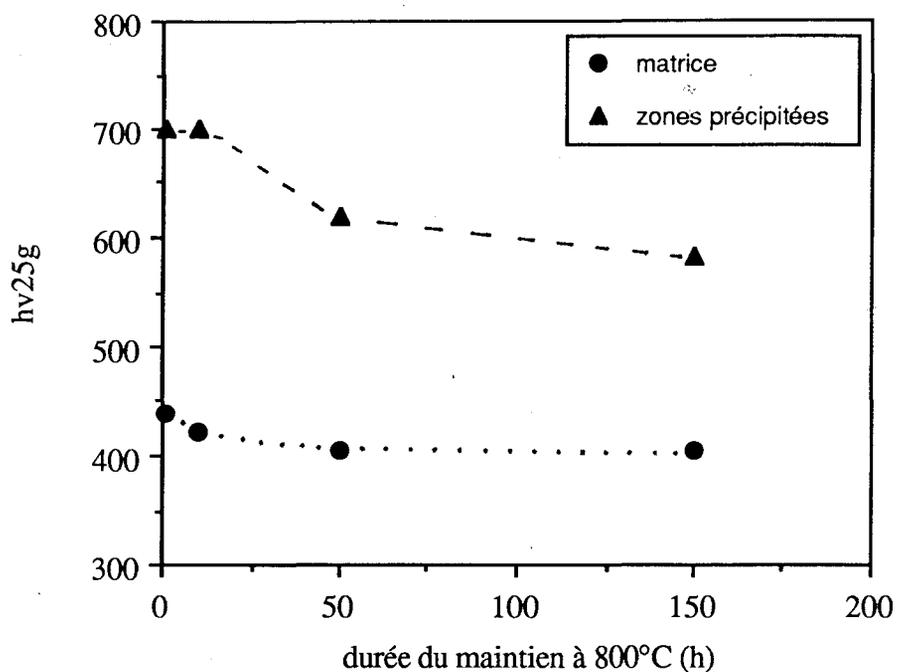


Figure III-38: modifications de la microdureté de la matrice non transformée et des zones précipitées avec la durée du vieillissement à 800°C.

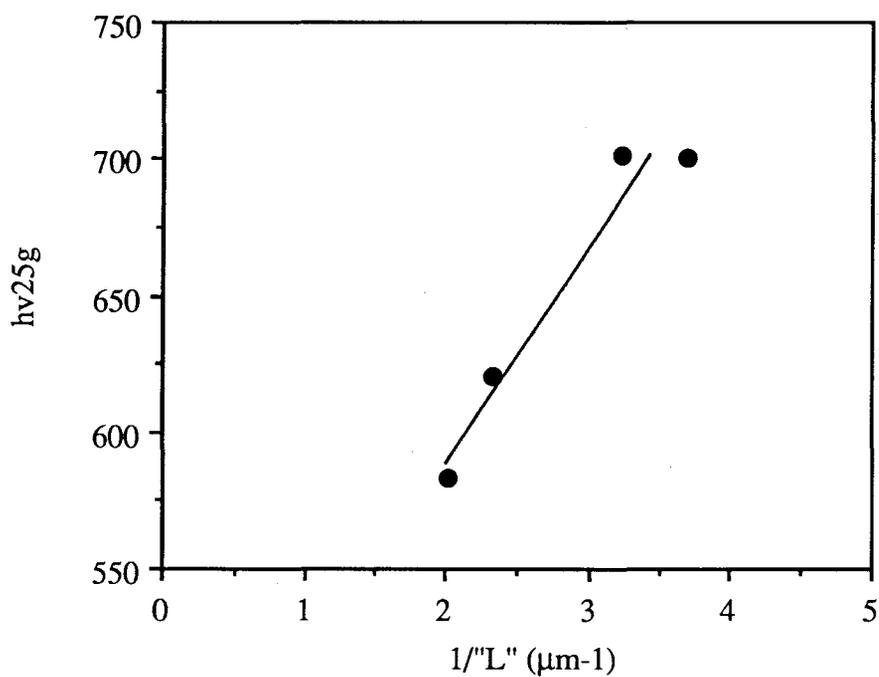


Figure III-39: relation entre la microdureté des zones précipitées et l'inverse de l'espacement interlamellaire.

III.3) DISCUSSION

III.3.1) Mécanisme de croissance de la précipitation discontinue

L'étude de la phase de croissance de la précipitation discontinue de Cr_2N a montré que les observations expérimentales ne s'accordaient pas avec les caractéristiques décrites par les modèles usuels. Ces écarts à la théorie s'expliquent par les conditions non stationnaires de la présente réaction à savoir, d'une part, un changement de mécanisme avec la prolongation du vieillissement et d'autre part, une modification des concentrations en solutés. Par ailleurs, il est intéressant de souligner la complexité de la réaction considérée qui met en jeu un double phénomène de diffusion, la diffusion d'un élément interstitiel l'azote et la diffusion d'un élément substitutionnel le chrome. Compte-tenu de ces remarques, les écarts à la théorie se conçoivent puisque la plupart des modèles sont basés sur des phénomènes de précipitation discontinue en conditions stationnaires dans des alliages binaires de substitution. A partir de là, trois problèmes (au moins) doivent être abordés et si possible résolus.

La première question concerne la redistribution des solutés au cours de l'étape de croissance.

Le second problème est concerné par les conséquences du caractère non stationnaire de la réaction sur la vitesse d'avancée du front de précipitation, à savoir, pourquoi y a-t-il diminution de la vitesse d'avancée de l'interface mobile au cours du temps?

Enfin, pourquoi la réaction est-elle stoppée avant que la précipitation discontinue ne soit totale?

III.3.1.1) Redistribution des solutés

III.3.1.1.a) Mise en évidence d'une diffusion en volume de l'azote

Contrairement aux hypothèses des modèles, la concentration en soluté ne reste pas constante dans la matrice non transformée et a fortiori, à longue distance du front de précipitation. La diminution de la teneur en azote de l'austénite a été mise en évidence de deux manières. D'une part, la diminution du paramètre cristallin de l'austénite non transformée est à relier à une perte d'azote en solution solide (figure III-2 et référence 10). D'autre part, la diminution de la dureté de la matrice s'accorde bien avec une diminution de la teneur en azote en solution solide (figure III-38). Ces observations indiquent l'intervention de la diffusion à longue distance de l'azote interstitiel dans la croissance de la précipitation discontinue.

Cette déduction est confirmée par la rapidité de la diffusion en volume de l'azote à la température envisagée et par l'accroissement de la teneur moyenne en azote des cellules de précipitation avec la durée du vieillissement. Le temps nécessaire à un atome d'azote pour

traverser un grain d'austénite est estimé à $1,5 \cdot 10^4$ secondes (# 4,2 heures) soit du même ordre de grandeur que la durée de l'appauvrissement constaté. Ce calcul est effectué en assimilant le coefficient de diffusion de l'azote à sa valeur ($4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ à 800°C) dans les aciers inoxydables austénitiques Cr-Ni [29]. D'autre part, ce coefficient est au moins 10^5 fois supérieur au coefficient de diffusion du chrome dans les mêmes conditions. Ce résultat nous incite donc à penser que la cinétique de croissance de la précipitation discontinue de Cr_2N est contrôlée par la diffusion plus lente du chrome.

III.3.1.1.b) Changement de mécanisme en cours de réaction

Dans l'hypothèse d'une croissance contrôlée par la diffusion du chrome, la vitesse expérimentale d'avancée du front de précipitation "G" doit être proche de:

$$G = \frac{D_{\text{Cr}}^{\text{volume}}}{L}$$

si la réaction est régie par la diffusion en volume du chrome ou de

$$G = \frac{4 \delta D_{\text{Cr}}^{\text{intergranulaire}}}{L^2}$$

dans le cas d'un phénomène contrôlé par la diffusion intergranulaire du chrome [29].

Dans ces formules, $D_{\text{Cr}}^{\text{volume}}$ et $D_{\text{Cr}}^{\text{intergranulaire}}$ sont les coefficients de diffusion du chrome respectivement, en volume et aux joints de grains, L est l'espacement interlamellaire, et δ la largeur de l'interface mobile. La figure III-40 compare les valeurs théoriques et expérimentales des cinétiques à 800°C . Les calculs ont été effectués à l'aide des coefficients de diffusion du chrome dans des aciers austénitiques Cr-Ni:

$$D_{\text{Cr}}^{\text{volume}} = 2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2\text{s}^{-1} [39]$$

$$\text{et } \delta D_{\text{Cr}}^{\text{intergranulaire}} = 4 \cdot 10^{-22} \text{ m}^3\text{s}^{-1} [40]$$

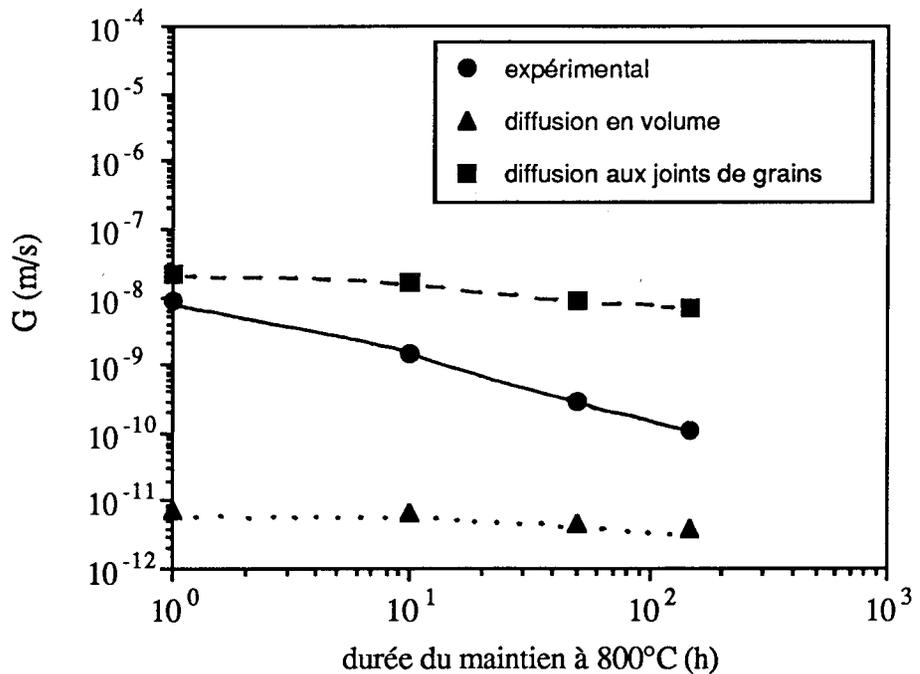


Figure III-40: comparaisons entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées de la vitesse d'avancée du front de précipitation.

Aux faibles durées de vieillissement, la diffusion intergranulaire du chrome semble être le mécanisme dominant l'étape de croissance de la précipitation discontinue compte-tenu de l'accord étonnamment bon entre la théorie et l'expérience. Lorsque l'on prolonge le vieillissement à 800°C, les cinétiques expérimentales tendent au contraire à se rapprocher des valeurs calculées dans l'hypothèse d'une réaction régie par la diffusion intragranulaire du chrome. Des résultats identiques ont déjà été rapportés dans des aciers inoxydables austénitiques Fe-Ni-N [29].

En conséquence, nous insisterons sur le fait que les modèles de croissance existant pour la précipitation discontinue ne sont appropriés qu'aux systèmes qui satisfont en continu à leurs hypothèses. Ils se révèlent ainsi incapables de décrire une réaction complexe caractérisée comme la présente par un mécanisme qui évolue dans le temps.

III.3.1.2) Décroissance de la vitesse d'avancée du front de précipitation

La figure III-41 [29] retrace l'évolution de la vitesse d'avancée de l'interface mobile en fonction du paramètre cristallin de l'austénite non transformée pour différentes concentrations initiales en azote dans des aciers austénitiques. Le fait que tous les points soient placés sur une même courbe signifie que la vitesse d'avancée de l'interface est principalement déterminée par le degré de sursaturation de l'azote dans la matrice non transformée. Au début de la réaction de

précipitation de Cr_2N , l'azote diffuse très rapidement de l'austénite vers les domaines de précipitation par un mécanisme de diffusion en volume. Cela provoque une diminution de la sursaturation en azote d'où une diminution de la force motrice de la réaction; conduisant à un ralentissement de la migration du joint mobile.

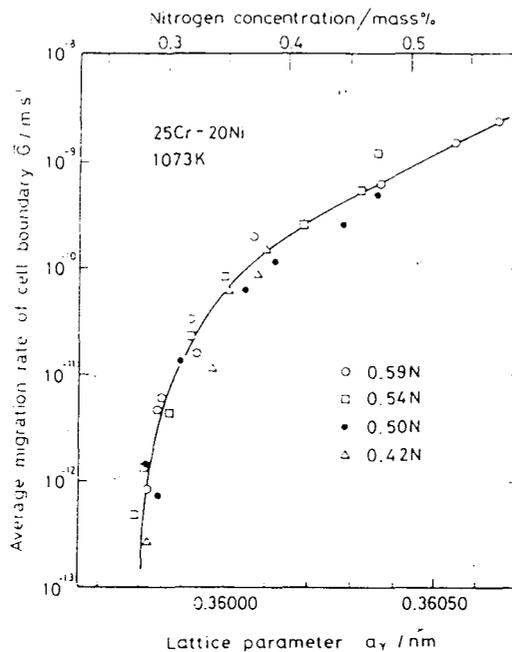


Figure III-41: variation de la vitesse d'avancée du front de précipitation avec le paramètre cristallin de la matrice non transformée à 800°C [29].

D'autre part, Kikuchi et al. [29] ont démontré l'existence aux longues durées de vieillissement d'une zone appauvrie en chrome dans la matrice, et au contact immédiat du front de la précipitation discontinue de Cr_2N , dans des aciers austénitiques Cr-Ni-N. Dans le cas présent, et pour les échantillons les plus vieillis, l'attaque chimique des matériaux semble plus prononcée suivant un liseret en avant du front de précipitation. Ce liseret semble témoigner de la réalité de cette bande déchromée, qui est occasionnée par la diffusion en volume du chrome aux longues durées de maintiens. Le caractère incomplet du phénomène de précipitation serait associé à l'élargissement de cette zone appauvrie en chrome. Cet appauvrissement s'accompagne d'une diminution de la force motrice de la précipitation discontinue, avec la conséquence de la diminution de la vitesse d'avancée du front de réaction. En définitive, la croissance peut stopper bien que la matrice demeure sursaturée.

III.3.2) Précipitation de la phase σ

La localisation préférentielle de la phase σ sur les fronts de précipitation discontinue ne peut s'expliquer par une composition chimique locale favorable à sa germination lors d'une dissolution des nitrures de Cr_2N . Un tel phénomène entraînerait une forte teneur locale en azote et en chrome. Or d'une part, il est bien connu que l'azote en solution solide nuit à la formation de σ [41] et d'autre part, la composition en chrome de cette phase (33% en poids) est bien inférieure à celles des nitrures. Cette observation suggère une plus grande stabilité thermodynamique de la phase σ par rapport à Cr_2N . Cependant, l'abondance de ce composé intermétallique dans notre acier est tout à fait conforme à l'influence favorable du manganèse sur la stabilité de la phase σ de type Fe-Cr [41].

III.3.3) Comportement mécanique des états vieillis

La comparaison entre les évolutions de dureté et de microstructure des matériaux vieillis attribue le durcissement à l'effet prépondérant de la précipitation discontinue. A cet égard, nous avons montré que le durcissement n'existe qu'en présence de précipitation discontinue et que son amplitude est maximale lorsque la fraction surfacique de précipitation discontinue est elle-même maximale.

Il est possible de caractériser la microdureté des états vieillis par une loi des mélanges de type ferrito-perlitique en ceci qu'elle considère la fraction volumique des phases à la puissance 1/3 [42] (figure III-42):

$$\text{Hv}_{25} = f_{\gamma}^{\frac{1}{3}} \text{Hv}_{25}_{\gamma} + (1 - f_{\gamma}^{\frac{1}{3}}) \text{Hv}_{25}_{\text{zones précipitées}}$$

Hv_{25} symbolise la microdureté du matériau à l'état vieilli. Elle est déduite des mesures de macrodureté sous 30 kg au moyen d'une loi de correspondance étalonnée sur les états non précipités ($\text{Hv}_{30\text{kg}} = 1,7 \text{ hv}_{25\text{g}}$). Du fait de la complexité, de la multiplicité des phénomènes de précipitation (présence de phase σ), et de la difficulté à modéliser le comportement mécanique des structures duplex, l'accord entre les points calculés et les points expérimentaux est très satisfaisant.

A ce sujet, nous envisageons une étude plus complète basée sur la modélisation du durcissement de précipitation en traction, à partir des mécanismes d'interactions particules dislocations.

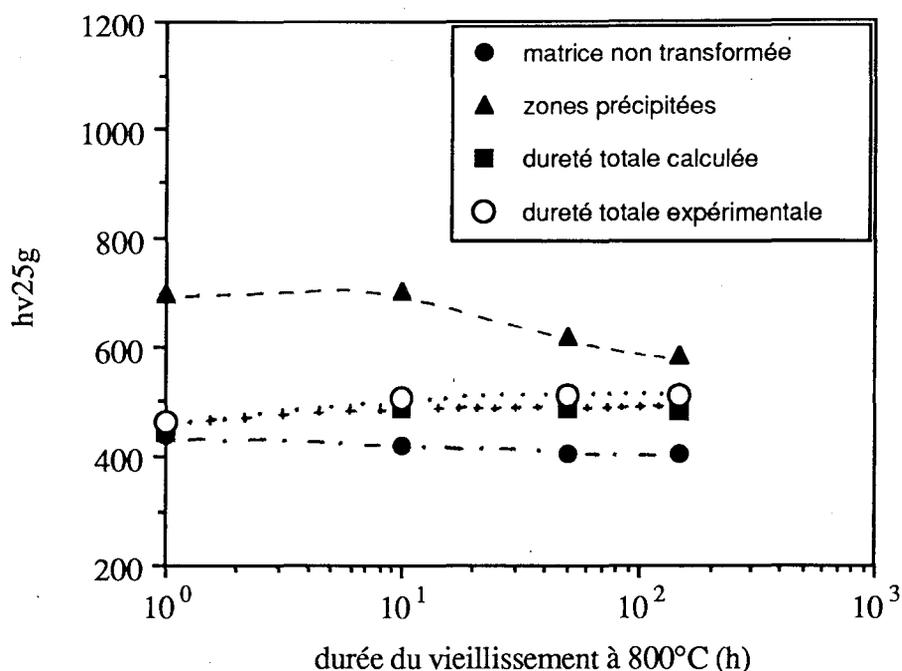


Figure III-42: la microdureté des états vieillis à 800°C vérifie une loi des mélanges de type perlitique.

III.4) CONCLUSIONS

L'acier étudié ne semble a priori pas devoir convenir aux applications à haute température. En effet, même si l'effet de la précipitation discontinue de Cr_2N sur les propriétés mécaniques semble assez controversé pour le moment [3,30], la présence en quantité importante de la phase σ fragilisante [43,44] dès les faibles durées de maintiens à 800°C peut paraître rédhitoire pour les applications envisagées. Pour une éventuelle utilisation de cet acier à 600°C, il pourrait être intéressant de prolonger les traitements à cette température.

Les phénomènes de précipitation observés sont complexes. La germination de la précipitation discontinue de Cr_2N s'explique par le "pucker mechanism" de Tu et Turnbull. Le stade de croissance de cette précipitation ne vérifie pas les hypothèses des théories classiques du fait de ses conditions non stationnaires, qui se traduisent par le passage d'une réaction contrôlée par la diffusion intergranulaire du chrome à une réaction régie par la diffusion en volume. L'apparition de la phase σ aux plus longs temps de maintiens s'explique par sa stabilité thermodynamique supérieure à celle des nitrures.

La résistance mécanique du matériau peut être décrite par une loi des mélanges de type perlitique. Cependant, le stade de la modélisation est assez rudimentaire, et une étude plus complète du durcissement de précipitation basée sur les caractérisations du comportement mécanique et des mécanismes d'interactions dislocations-particules par essais de traction est envisagée.

Références du chapitre III

- [1] J. C. Bavay: "Les aciers inoxydables", Les Editions de Physique, chapitre 16, 1990
- [2] M. O. Speidel: Proc. 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, Stahl Eisen, G. Stein and H. Witulski Edts, 1990, pp. 128-131
- [3] J. Menzel, G. Stein and P. Dahlmann: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 147-150
- [4] Yu. M. Pomarin et G. M. Grigorenko: Proc. 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, Stahl Eisen, G. Stein and H. Witulski Edts, 1990, pp. 27-31
- [5] P. Perrot et J. Foct: Proc. 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, Stahl Eisen, G. Stein and H. Witulski Edts, 1990, pp. 32-37
- [6] K. Forch, G. Stein et J. Menzel: Proc. 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, Stahl Eisen, G. Stein and H. Witulski Edts, 1990, pp. 258-267
- [7] V. G. Gavriljuk et S. P. Jephimenko: Proc. 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, Stahl Eisen, G. Stein and H. Witulski Edts, 1990, pp. 11-21
- [8] M. Liska, V. Vodarek, M. Sobotkova et J. Sobotka: Proc. 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, Stahl Eisen, G. Stein and H. Witulski Edts, 1990, pp. 78-83
- [9] A. Soussan, S. Degallaix and J. Foct: Proc. 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, Stahl Eisen, G. Stein and H. Witulski Edts, 1990, pp. 67-71
- [10] P.J. Uggowitzer and M. Harzenmoser: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 174-179
- [11] P.J. Uggowitzer and M.O. Speidel: Proc. 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, Stahl Eisen, G. Stein and H. Witulski Edts, 1990, pp. 156-160
- [12] K.J. Irvine, D.T. Llewellyn and F.B. Pickering: JISI, 1961, 199, 153
- [13] R. W. Cahn et P. Haasen: "Physical Metallurgy", 3^{ème} édition, North-Holland Physics Publishing, 1983
- [14] M. Grujcic, J.O. Nilsson, W.S. Owen and T. Thorvaldsson: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 151-158
- [15] J. Sassen, A. J. Garrat-Reed and W.S. Owen: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 159-162
- [16] W.S. Owen: Proc. 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, Stahl Eisen, G. Stein and H. Witulski Edts, 1990, pp. 42-46
- [17] R. Taillard et J. Foct: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 387-391
- [18] G. Wahlberg, U. Rolander and H-O Andrén: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 163-168

- [19] M. A. Harzenmoser et P. J. Uggowitzer: "Ergebnisse der Werkstoff-Forschung, Band 1, Moderne Stähle", P. J. Uggowitzer Edt, 1987
- [20] R. L. Klueh et P. J. Maziasz: *Materials Science and Engineering*, A 127, 1990, pp. 17-31
- [21] L. Karlsson, A. Henjered, H. O. Andren et H. Norden: *Materials Science and Technology*, May 1985, vol. 1, pp. 337-342
- [22] D. B. Rayaprolu et A. Hendry: *Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels*, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 358-362
- [23] O.A. Bannykh, V.M. Blinov, I.L. Poymenov: *Proc. 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels*, Stahl Eisen, G. Stein and H. Witulski Edts, 1990, pp. 112-116
- [24] V.G. Gavriljuk, V.A. Duz, S.P. Jephimenko: *Proc. 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels*, Stahl Eisen, G. Stein and H. Witulski Edts, 1990, pp. 100-103
- [25] B. Weiss et R. Stickler: *Metallurgical Transactions*, volume 3, avril 1972, pp. 851-866
- [26] M. Hetmanczyk, A. Maciejny and G. Niewielski: *Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels*, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 112-116
- [27] D. B. Rayaprolu and A. Hendry: *Materials Science and Technology*, April 1989, Vol.5, pp 328-332
- [28] G. P. Negoda, G. M. Grigorenko, D. P. Novikova et V. Yu. Orlovsky: *Proc. 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels*, Stahl Eisen, G. Stein and H. Witulski Edts, 1990, pp. 123-12
- [29] M. Kikuchi, M. Kajihara et S. K. Choi: *Materials Science and Engineering*, A 146, 1991, pp. 131-150
- [30] O. A. Bannykh et V. M. Blinov: *Steel Research* 62, n° 1, 1991, pp. 38-45
- [31] J. Barcik: *Materials Science and Technology*, 4, 1988, pp. 5-15
- [32] R.D. Stokratov, N.I. Afanas'ev and D.L. Krasavin: *The Physics of Metals and Metallography*, Vol. 75, No 2, 1993
- [33] K. W. Andrews, D. J. Dyson et S. R. Keown: "Interpretation of Electron Diffraction Patterns", seconde édition, Adam Hilger LTD, 1971, p. 216
- [34] D. B. Williams et E. P. Butler: *International Metals Reviews*, 1981, n°3, pp. 153-183
- [35] K. N. Tu et D. Turnbull: *Acta Metallurgica*, 15, 1967, pp. 1317-1323
- [36] D. A. Porter et K. E. Easterling: "Phase Transformations in Metals and Alloys", Van Nostrand Reinhold, 1981, pp. 326-334
- [37] F. Vanderschaeve, R. Taillard et J. Foct: à paraître dans les proceedings du 36^{ème} Colloque de Métallurgie de l'INSTN, "Changements de Phases et Microstructures", CE. Saclay/INSTN, 22-23 Juin 1993
- [38] M. Kikuchi, M. Kajihara and K. Frisk: *Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels*, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 63-74
- [39] R. A. Perkins, R. A. Padgett et N. K. Tunali: *Metallurgical Transactions*, 4, 1973, pp. 2535
- [40] W. Assassa et P. Guiraldenq: *Met. Corr. Ind.*, 621, 1977, pp. 170

- [41] K. Fritscher: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Focf and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 208-212
- [42] F. B. Pickering: "Physical Metallurgy and the Design of Steels", Materials Science Series, Applied Science Publishers, London, 1983
- [43] S. Daboval: Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Techniques de Lille, 1988
- [44] M. T. Léger: "La Phase Sigma dans les Aciers Réfractaires", Editions Techniques des Industries de la Fonderie, 1969

CHAPITRE IV

MICROSTRUCTURE HERITEE DE LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE

CHAPITRE IV: MICROSTRUCTURE HERITEE DE LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE

Le chapitre est concerné par l'influence du traitement d'austénitisation sur la structure martensitique d'aciers inoxydables à 10-12% de chrome et à forte teneur en azote. Il considère plus particulièrement les influences de la température d'austénitisation et de la vitesse de refroidissement sur la morphologie de la martensite, la taille des anciens grains austénitiques, la présence au sein de la martensite d'éventuelles secondes phases... Le chapitre débute par une étude bibliographique de la structure martensitique des aciers à 12% de chrome, et se termine par les résultats obtenus au cours de ce travail.

IV.1) RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

IV.1.1) La transformation martensitique

IV.1.1.1) Introduction

Les aciers inoxydables à 10-12% de chrome et 1% de molybdène présentent une transformation structurale conduisant à une phase métastable, lorsqu'il sont refroidis suffisamment rapidement depuis le domaine monophasé austénitique (domaine d'homogénéisation ou de normalisation du matériau), jusqu'à température ambiante. Cette transformation hors équilibre est connue sous le nom de transformation martensitique. Par opposition avec les autres modes de décomposition de l'austénite au refroidissement (germination et croissance de la ferrite et des carbures, ou transformation bainitique), la transformation martensitique ne met pas en jeu de phénomènes de diffusion. Elle est initiée par un mouvement coopératif des atomes dû à un cisaillement de la matrice austénitique.

IV.1.1.2) Température de transformation martensitique

Si la vitesse de refroidissement à partir du domaine monophasé austénitique est suffisamment rapide, la transformation martensitique se produit à partir d'une température appelée M_s (martensite start). Cette température de début de transformation martensitique dépend essentiellement de la composition chimique de l'alliage, et par conséquent de la composition de la phase austénitique à haute température. Il existe un certain nombre d'expressions empiriques qui relient la température M_s à la composition chimique de l'acier. Ces équations supposent implicitement que tous les éléments sont à l'état dissous dans

l'austénite. Cela impose en particulier, que le traitement d'homogénéisation du matériau soit effectué à des températures et durées suffisantes, pour permettre la remise en solution complète des précipités issus du traitement d'élaboration du matériau. Si ce n'est pas le cas, et qu'il reste dans la structure des précipités stables jusqu'à de très hautes températures, la validité de ces relations va dépendre de l'effet concentrateur de contraintes des particules, qui est susceptible d'anticiper le cisaillement martensitique. En l'absence de cet effet, les équations ne doivent s'appliquer en toute rigueur qu'à la composition chimique de la solution solide austénitique. Dans le cas contraire, il conviendrait d'augmenter M_s par l'ajout d'un terme correctif approprié.

Pour des aciers très fortement alliés, Kung et Rayment [1] ont montré que seules les équations de Andrews [2] et de Steven et Haynes [3] conduisaient à des valeurs calculées proches des valeurs expérimentales. Ces auteurs ont de plus légèrement modifié les équations originales en y incluant l'effet du silicium et du cobalt ce qui donne:

$$\{I\} \quad M_s (\text{°C}) = 539 - 423 C - 30,4 \text{ Mn} - 17,7 \text{ Ni} - 12,1 \text{ Cr} - 7,5 \text{ Mo} - 7,5 \text{ Si} + 10 \text{ Co}$$

pour la formule de type "Andrews" et,

$$\{II\} \quad M_s (\text{°C}) = 561 - 474 C - 33 \text{ Mn} - 17 \text{ Cr} - 17 \text{ Ni} - 21 \text{ Mo} - 7,5 \text{ Si} + 10 \text{ Co}$$

pour l'équation de type "Steven-Haynes".

Ces formules font apparaître l'effet des éléments fortement gammagènes (C, Mn, Ni) qui améliorent la trempabilité de l'acier en abaissant M_s . Certains auteurs prennent en compte le poids de l'azote qui est un grand stabilisateur de la phase austénitique [4]. Les formules deviennent alors:

$$\{I'\} \quad M_s (\text{°C}) = 539 - 450 N - 423 C - 30,4 \text{ Mn} - 17,7 \text{ Ni} - 12,1 \text{ Cr} - 7,5 \text{ Mo} - 7,5 \text{ Si} + 10 \text{ Co}$$

$$\{II'\} \quad M_s (\text{°C}) = 561 - 474 C - 450 N - 33 \text{ Mn} - 17 \text{ Cr} - 17 \text{ Ni} - 21 \text{ Mo} - 7,5 \text{ Si} + 10 \text{ Co}$$

IV.1.1.3) Redistribution des interstitiels au cours de la trempe

La plupart des aciers ayant une température de début de transformation martensitique M_s supérieure à la température ambiante, on observe fréquemment des phénomènes de redistribution du carbone au cours de la trempe, sous forme de ségrégation aux joints de lattes et/ou sur les dislocations, ou sous forme de précipitation de carbures [5,6,7].

Pour des teneurs en carbone inférieures à 0,2% en poids, Speich a calculé que cette ségrégation du carbone sur les défauts du réseau cristallin (dislocations ...) pouvait atteindre 90% [8]. Au-delà de 0,2% en poids de carbone, les défauts cristallins sont rapidement saturés et les atomes de carbone demeurent sur les sites interstitiels. C'est d'ailleurs à partir de 0,2% de carbone que l'on commence à détecter la tétragonalité de la martensite. La ségrégation du carbone sur les défauts cristallins pourrait expliquer l'absence de tétragonalité aux teneurs en carbone inférieures à 0,2% en poids.

La redistribution du carbone s'effectue également par précipitation de cémentite Fe_3C au cours de la trempe. Ce phénomène est connu sous le nom de "auto-revenu".

Par ailleurs, Winchell et Cohen ont mis en évidence une diffusion rapide du carbone à des températures aussi basses que $-60^{\circ}C$, dans des martensites Fe-Ni-C [9].

Peu d'études sont consacrées à la redistribution des atomes d'azote au cours de la trempe. Mittemeijer et al. évoquent cependant la possibilité d'une ségrégation de l'azote sur les défauts cristallins au cours de la trempe d'alliages binaires Fe-N [10].

IV.1.2) Microstructure de la martensite en lattes

IV.1.2.1) Morphologie

Les deux types de martensite les plus fréquemment rencontrés dans les alliages à base de fer sont d'après la terminologie définie par Krauss et Marder [11], la martensite en lattes et la martensite en plaquettes. Ces deux types de martensite couvrent un vaste domaine de composition. La morphologie en lattes est observée dans les alliages de fer et des éléments suivants: C, Co, Cr, Cu, Ir, Mn, Mo, N, Ni, Pt, Ru, Sn, V et W. La morphologie en plaquettes ne se trouve qu'en présence de C, Mn, N, Ni et Pt. Dans ces derniers alliages, on passe de la structure en lattes à la structure en plaquettes en augmentant la teneur en soluté et il existe des domaines de composition pour lesquels on trouve un mélange des deux morphologies. Dans la suite du développement, nous nous intéresserons uniquement à la structure en lattes qui est celle que nous avons rencontrée lors de l'étude.

Les lattes sont assemblées en groupes de lattes ayant leur plus grande dimension parallèle, que l'on appelle conventionnellement paquets martensitiques. Chaque latte est le résultat d'un cisaillement homogène et ce sont ces cisaillements successifs qui conduisent à la structure en paquets.

Les lattes contiennent toujours une grande densité de dislocations qui résultent du mécanisme de transformation par cisaillement de la phase mère austénitique [12]. Cette densité de dislocations est d'ailleurs beaucoup trop importante pour être évaluée en microscopie électronique en transmission. Speich a montré qu'elle était comprise entre 3 et 9.10^{11} cm par

cm³, par des mesures de résistivité électrique [8]. Certaines lattes contiennent également de fines macles inclinées par rapport à la plus grande direction de la latte.

Conformément à la cristallographie du glissement dans la structure austénitique, la plus grande dimension des lattes est généralement parallèle à une direction $\langle 111 \rangle_{\alpha}$, et le plan d'accolement entre lattes est voisin d'un plan $\{110\}_{\alpha}$ [13,14].

IV.1.2.2) Structure cristallographique

Le réseau cristallographique de la martensite est de type quadratique centré. La tétragonalité de la martensite augmente avec la teneur en interstitiels en solution solide selon la relation:

$$c/a = 1,000 + 0,045 [C] \quad \text{où } [C] \text{ est le pourcentage en poids en carbone [15].}$$

Liu Cheng et al. proposent les relations suivantes pour des martensites Fe-N [16]:

$$a \text{ (nm)} = 0,28664 - 0,00018 [N]$$

$$\text{et } c \text{ (nm)} = 0,28664 + 0,00263 [N]$$

où [N] est le pourcentage atomique d'azote.

Ces relations montrent que lorsque la teneur globale en interstitiels de la matrice est faible, on peut assimiler le réseau de la martensite à une structure cubique centrée.

IV.1.2.3) Relations d'orientation avec la phase austénitique

Deux types de relations d'orientation cristallographique entre la phase mère austénitique et la martensite sont généralement proposés. Ces relations sont connues sous le nom de

- relations de Kurdjumov-Sachs [17] (111) γ // (011) α
[110] γ // [111] α

ou

- relations de Nishiyama-Wassermann [18,19] (111) γ // (110) α
[110] γ // [001] α

Il est toutefois intéressant de constater que l'écart entre ces deux relations est de l'ordre de grandeur de l'incertitude expérimentale de la projection stéréographique.

IV.1.3) Conclusions

Cette première partie du chapitre IV sert simplement à présenter les bases nécessaires à l'étude des structures martensitiques. L'accent est particulièrement mis sur l'influence des éléments d'alliage sur la température M_s , et ses conséquences sur la redistribution des interstitiels au cours de la trempe. Cette introduction suggère l'intérêt de l'étude de la remise en solution des précipités hérités des traitements d'élaboration, sur la microstructure de la martensite. La cristallographie de la structure martensitique a par ailleurs été présentée.

IV.2) RESULTATS

IV.2.1) Structure martensitique

IV.2.1.1) Morphologie de la martensite

IV.2.1.1.a) Etude métallographique

Les figures IV-1 à IV-3 présentent la structure des échantillons refroidis à l'air, après traitement d'austénitisation à 1050°C ou 1150°C. Ces micrographies sont caractéristiques de structures martensitiques. Vu la complexité de la microstructure, les anciens joints de grains austénitiques sont plus ou moins bien visibles mais se devinent par leurs contours polygonaux. A l'intérieur d'un grain on définit des zones constituées d'unités parallèles très minces et allongées dans une même direction. Ces zones sont conventionnellement appelées "paquets martensitiques".

La comparaison des figures IV-1 et IV-2 montre qu'une augmentation de la température d'austénitisation de 1050°C à 1150°C conduit à une croissance significative des anciens grains austénitiques dont le diamètre moyen passe de 8 μm à 40 μm . Ces valeurs restent cependant bien inférieures à celles mesurées pour des aciers à 12% de chrome de composition chimique voisine, mais sans addition d'azote: pour des conditions d'austénitisation semblables (1150°C - 30'), les tailles de grains de ces aciers sont comprises entre 120 μm et 170 μm [20].

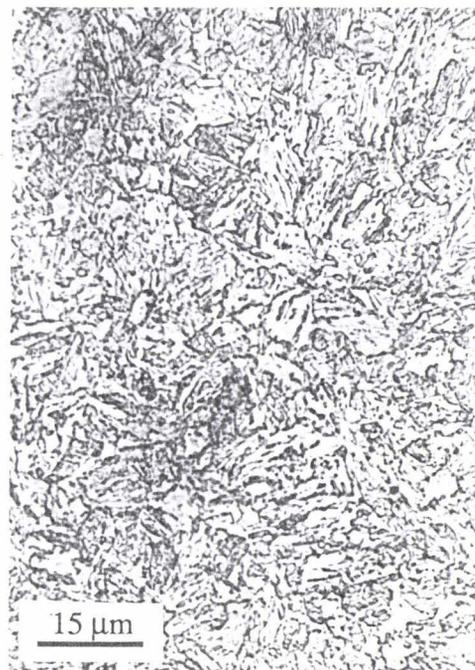
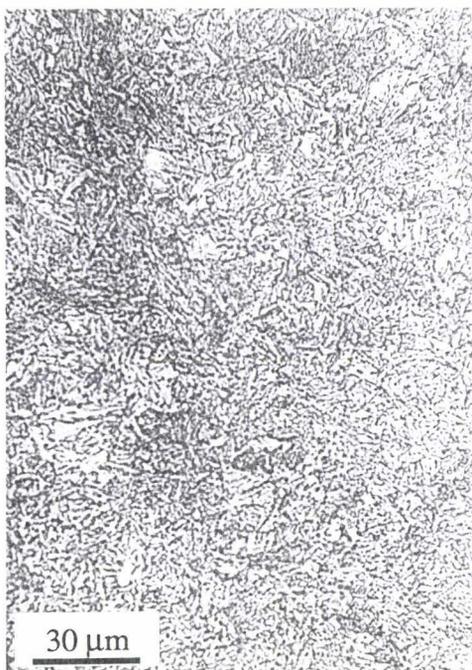


Figure IV-1: acier M1 austénitisé 30' à 1050°C - Aspect métallographique de la structure.



Figure IV-2: microstructure de l'acier M1 austénitisé 30' à 1150°C.

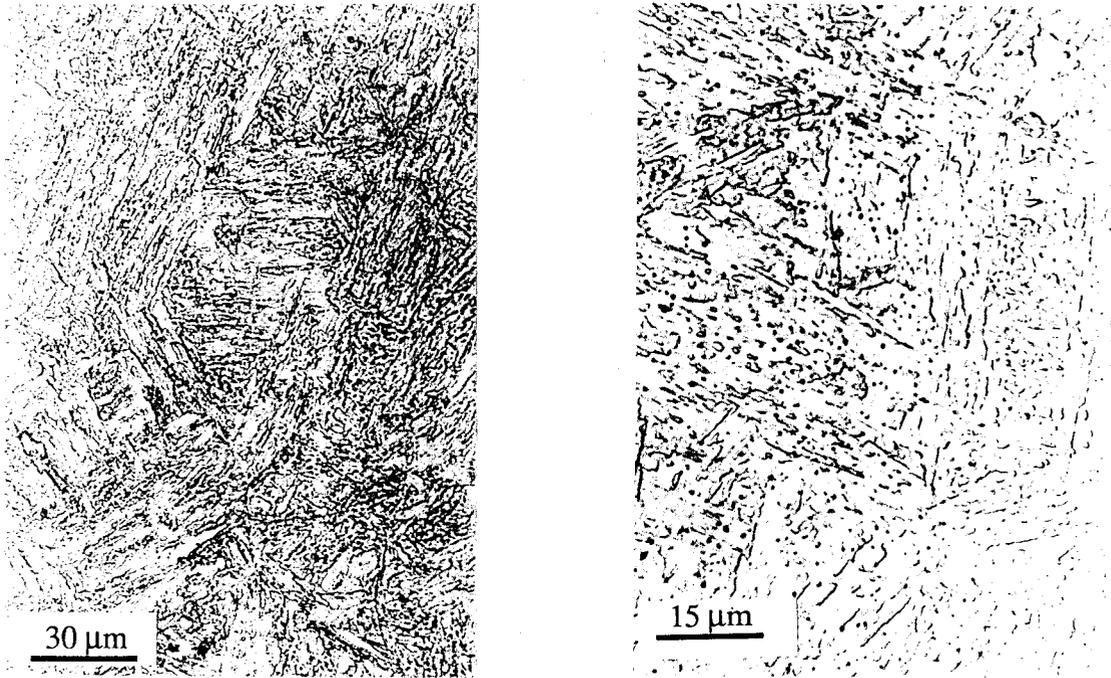


Figure IV-3: structure martensitique de l'acier M2 austénitisé 30' à 1150°C puis trempé à l'air.

Nous avons constaté un changement de morphologie de la martensite avec la température d'austénitisation. La figure IV-2 représentative de l'échantillon M1 austénitisé à 1150°C présente une structure de martensite assez classique constituée de paquets de lattes désorientés d'environ 60°. On retrouve les mêmes caractéristiques structurales dans le cas de l'acier M2 trempé à partir de 1150°C (figure IV-3). Au contraire, dans l'échantillon M1 homogénéisé à 1050°C l'acicularité de la structure est beaucoup moins évidente. On observe une juxtaposition de paquets de lattes et de zones beaucoup plus grossières et plus équiaxes (figure IV-1). Comme on le verra au cours de l'étude en microscopie électronique en transmission, cette différence de morphologie ne correspond pas à un changement de microstructure, qui reste martensitique en lattes. La différence n'est qu'apparente, et due au faible pouvoir de résolution de la microscopie optique.

Il est important de signaler que nous n'avons jamais observé de ferrite δ dans nos échantillons même aux températures d'austénitisation les plus élevées. On retrouve ici l'effet gammagène de l'azote qui élargit le domaine austénitique. Dans les aciers à 12%Cr classiques, la probabilité de former de la ferrite δ est très importante lorsque la température d'homogénéisation dépasse 1070°C [20].

IV.2.1.1.b) Microscopie électronique

En microscopie électronique en transmission, quel que soit l'acier considéré, la structure est typique d'une martensite en lattes (figure IV-4). La largeur des lattes est d'environ $400 \text{ nm} \pm 150 \text{ nm}$ pour les échantillons, aux deux températures d'austénitisation considérées (1050°C et 1150°C). Cela signifie que ni la taille des anciens grains austénitiques ni la teneur en azote de l'acier (0,11% ou 0,24%) n'ont d'influence sur la largeur des lattes. Cette observation, à rapprocher de celle des figures IV-1 à IV-3, vérifie qu'il est difficile de relier les observations à l'échelle macroscopique et à l'échelle microscopique.

Les lattes sont agencées par groupes d'une dizaine de lattes ayant leur grande dimension parallèle, et d'orientation cristallographique voisine. La grande direction des lattes correspond à une direction de type $\langle 111 \rangle_\alpha$ de la martensite, et le plan d'accolement des lattes dans un paquet est de type $\{110\}_\alpha$.

La transformation martensitique conduit à une densité de dislocations très importante à l'intérieur des lattes. Ces dislocations forment des enchevêtrements particulièrement denses que l'on retrouve dans l'ensemble du matériau.

Quelques lattes (essentiellement dans l'acier M1) sont maclées à cinquante degrés par rapport au grand axe de la latte (figure IV-5). En général, ces macles ne traversent pas la latte mais restent plutôt concentrées en son milieu. Le système de maclage est typique des structures cubiques centrées à savoir $\{112\}_\alpha \langle 111 \rangle_\alpha$.

IV.2.1.2) Dureté de la martensite

Les mesures de dureté Vickers (Hv_{30kg}) effectuées sur les échantillons après trempe à l'air sont reportées dans le tableau IV-A.

température d'austénitisation ($^\circ\text{C}$)	M1	M2
1050	424 ± 10	-
1150	438 ± 10	489 ± 10

Tableau IV-A: dureté des aciers M1 et M2 en fonction de la température d'austénitisation.

On constate une très légère augmentation de dureté pour l'acier M1 lorsque la température d'austénitisation passe de 1050°C à 1150°C . A traitement d'austénitisation identique, la dureté est beaucoup plus importante dans le cas de l'acier M2.



Figure IV-4-a: structure martensitique en lattes de l'acier M1 austénitisé 30 minutes à 1150°C.



Figure IV-4-b: structure martensitique en lattes de l'acier M2 austénitisé 30 minutes à 1150°C.

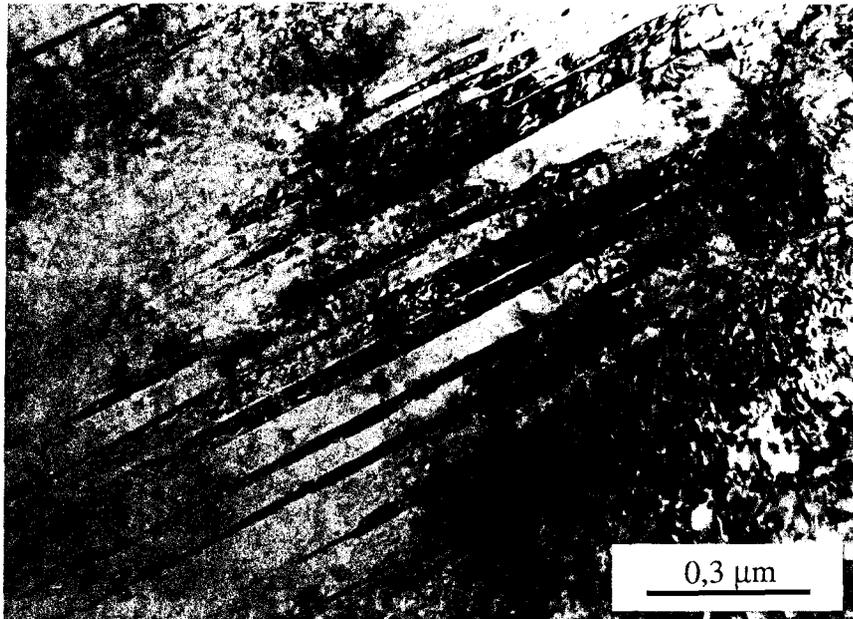


Figure IV-5: macles dans une latte - Acier M1 austénitisé à 1150°C.

IV.2.1.3) Etude des points de transformations



Les différents points de transformation caractéristiques du traitement d'austénitisation de l'acier M1, ont été déterminés par dilatométrie absolue. Au chauffage, les valeurs des points de transformations sont estimées respectivement à 830°C pour Ac_1 et à 890°C pour Ac_3 . La température de début de transformation martensitique au refroidissement M_s se situe aux alentours de 340°C et la température de fin de transformation martensitique M_f aux alentours de 235°C.

IV.2.2) **Etats de précipitation**

Le traitement d'austénitisation a pour principal objectif une "homogénéisation" de la microstructure des alliages et doit donc conduire à une remise en solution aussi complète que possible, des précipités "d'élaboration" présents dans les états de réception.

Les états de précipitation des alliages étudiés ont été principalement caractérisés par microscopie électronique en transmission, directement sur lames minces ou à l'aide de répliques extractives. Des essais d'identification des secondes phases présentes dans les aciers par diffractométrie des rayons X n'ont pas fourni les résultats escomptés. Ce manque d'efficacité des rayons X quant à la détection des précipités provient d'une part, des petites dimensions des particules, et d'autre part, de la fraction volumique relativement faible de chaque type de précipités [21].

IV.2.2.1) Remise en solution des précipités "d'élaboration"

L'échantillon M1 homogénéisé à 1050°C et refroidi à l'air présente une fraction volumique de l'ordre du pourcent de précipités intragranulaires, distribués de façon homogène dans la structure (figure IV-6). Ces particules se répartissent en deux groupes. Le premier groupe est constitué de particules plus ou moins sphériques, dont le diamètre moyen n'excède pas 50 nm. Elles possèdent une structure cubique à faces centrées de type M_4X_3 ($X = C$ ou N) avec un paramètre de réseau $a = 0,427$ nm. Des analyses par dispersion d'énergie des rayons X montrent que ces carbonitrides sont riches en vanadium et en niobium. Par ailleurs, des traces de précipités de même structure cristallographique mais de composition chimique un peu différente (Fe, Cr, V)(C, N), ont également été observées [22,23].

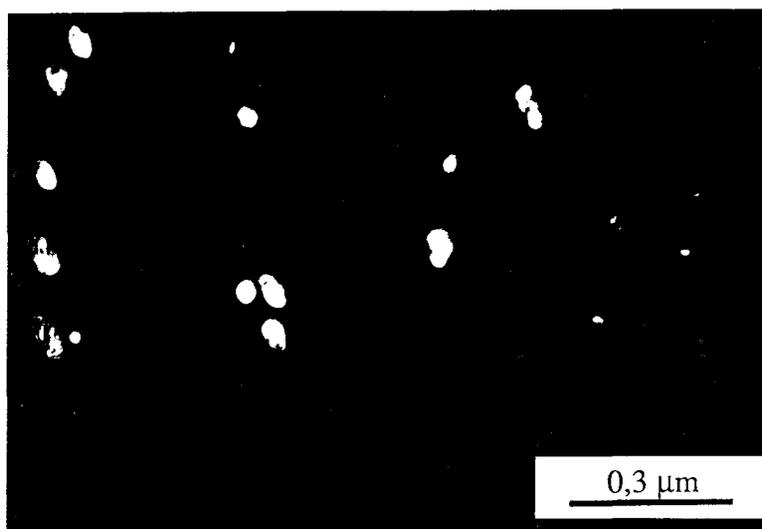


Figure IV-6: précipitation intragranulaire de M_4X_3 dans l'acier M1 austénitisé 30' à 1050°C.

Le second groupe rassemble des précipités de morphologie plus angulaire et dont les dimensions sont comprises entre 200 et 600 nm. Ils possèdent également une structure cubique à faces centrées de type MX ($X = C$ ou N) avec un paramètre cristallin ($a = 0,442$ nm) légèrement supérieur à celui des particules précédentes. La spectroscopie E.D.X. les assimile à des carbonitrides de niobium et de vanadium (leur teneur en niobium est supérieure à celle des particules précédentes).

Lorsque l'on augmente la température d'austénitisation de 1050°C à 1150°C, la fraction volumique de carbonitrides décroît de façon significative. Seuls les précipités de type MX riches en niobium et en vanadium subsistent dans la structure (figure IV-7). Il faut de plus noter que cette augmentation de la température d'austénitisation conduit à une réduction notable de la taille des carbonitrides MX de 500 nm à 150-250 nm: il y a donc eu remise en solution partielle de ces précipités pendant le maintien à 1150°C [24,25]. Cette évolution de la densité de précipitation avec la température d'austénitisation est particulièrement visible sur répliques extractives au carbone (figure IV-8).

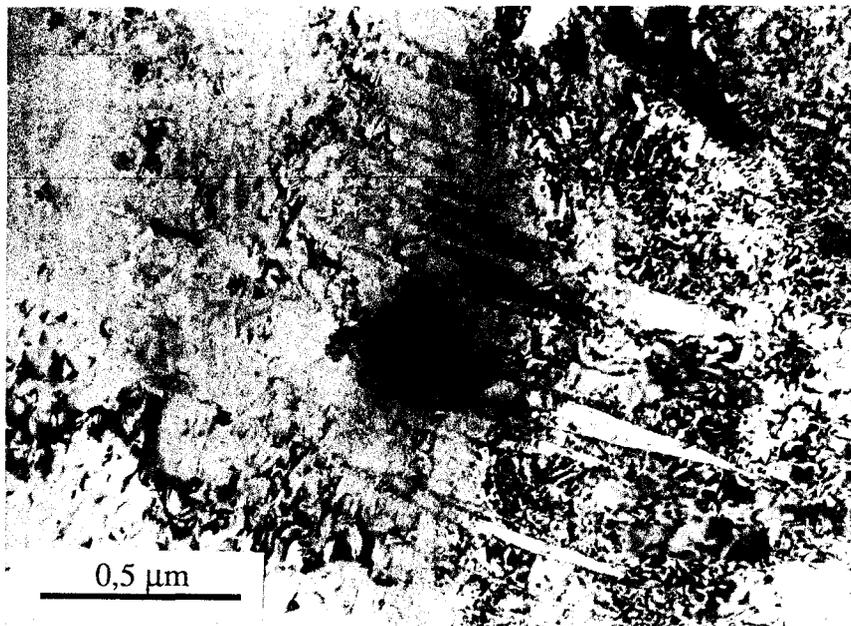


Figure IV-7: précipitation intragranulaire de MX dans l'acier M1 homogénéisé 30' à 1150°C.

L'échantillon M2 a subi un traitement d'austénitisation de 30 minutes à la seule température de 1150°C. En effet, au vu des résultats obtenus lors de l'étude préliminaire sur l'acier M1, seule la température d'austénitisation la plus élevée (1150°C) a été retenue. Là encore après traitement, de nombreux précipités intragranulaires sont présents dans la structure.

En plus des carbonitrides de type $(\text{Nb},\text{V})(\text{C},\text{N})$, l'alliage contient une seconde famille de particules de forme assez allongée, identifiées par diffraction électronique à du nitrure d'aluminium AlN . Leurs dimensions varient de 100 à 200 nm en largeur et 300 à 400 nm en longueur. Ces particules possèdent la structure hexagonale avec les paramètres suivants $a=0,3114$ nm et $c=0,4986$ nm.

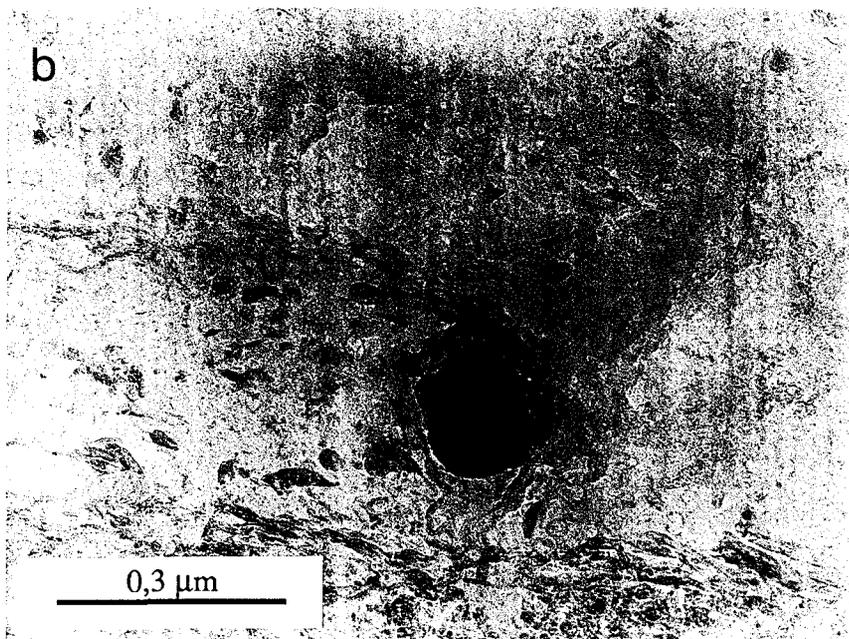
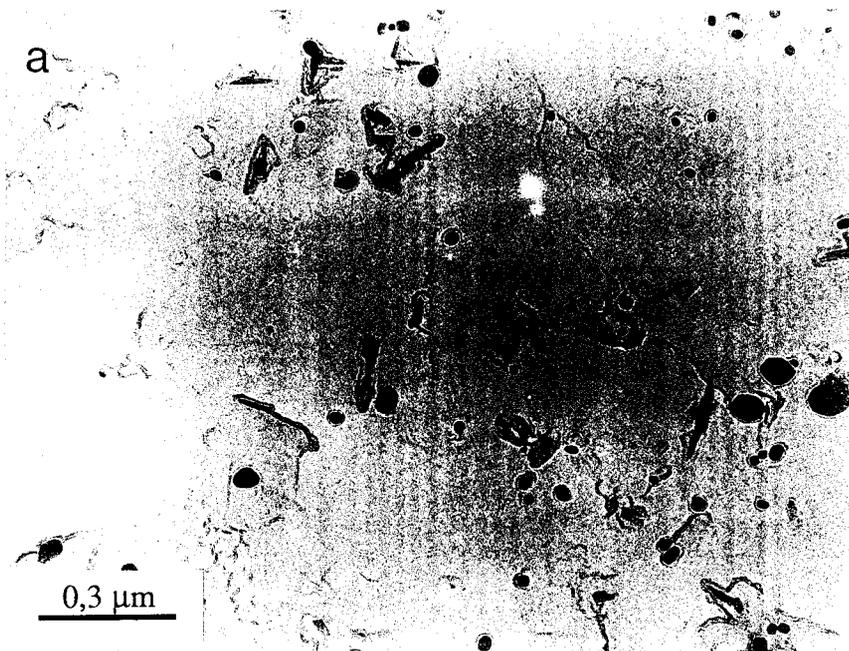


Figure IV-8: évolution de la fraction volumique de précipités "d'élaboration" avec la température d'austénitisation - Répliques extractives au carbone.

a) acier M1 austénitisé à 1050°C.

b) acier M1 austénitisé à 1150°C.

L'ensemble des résultats précédents est regroupé dans le tableau IV-B.

alliage	M1	M2
température d'austénitisation		
1050°C	M ₄ X ₃ structure C.F.C. a = 0,427 nm 75 %V 25 %Nb	
	MX structure C.F.C. a = 0,442 nm 55 %Nb 45 %V	
1150°C	MX structure C.F.C. a = 0,442 nm 55 %Nb 45 %V	MX structure C.F.C. a = 0,442 nm 35 %Nb 56 %V 9 %Cr
		AlN structure hexagonale a = 0,3114 nm c = 0,4986 nm

Tableau IV-B: caractérisation de la précipitation "d'élaboration".

L'ensemble de ces résultats vérifie que les carbonitrides MX et M₄X₃ enrichis en éléments fortement carburigènes et/ou nitrurigènes (niobium, vanadium) sont les seuls à subsister dans l'alliage après traitement d'austénitisation. En particulier, il n'a jamais été observé de carbures de chrome de type M₂₃C₆, quels que soient les alliages étudiés et la température d'homogénéisation. La seconde nuance M2 plus riche en aluminium contient en plus des particules de AlN.

Ces résultats sont parfaitement en accord avec les observations effectuées par d'autres auteurs, ayant noté que la remise en solution des carbonitrides riches en niobium et en vanadium, dans des aciers martensitiques à 12% de chrome et forte teneur en azote, était significative pour des températures d'austénitisation supérieures à 1200°C [24,26,27,28].

IV.2.2.2) Phénomènes "d'auto-revenu"

Quelle que soit la température d'austénitisation considérée (1050°C ou 1150°C), l'acier M1 contient quelques pourcents en fraction volumique de particules intragranulaires en forme de plaquettes. Ces fines plaquettes, qui contiennent essentiellement du fer, ont une structure orthorhombique avec les paramètres suivants $a = 0,452$ nm, $b = 0,509$ nm et $c = 0,674$ nm. Elles sont donc assimilées à de la cémentite Fe_3C . La justesse de cette identification est vérifiée par leurs relations d'orientation de Bagaryatskii avec la matrice martensitique:

$$(100)Fe_3C // (0\bar{1}1)\alpha'$$

$$(010)Fe_3C // (1\bar{1}\bar{1})\alpha'$$

$$(001)Fe_3C // (211)\alpha'$$

La précipitation de cémentite est de type "Widmanstätten" (figure IV-9), avec des directions préférentielles de croissance des plaquettes de type $\langle 110 \rangle_\alpha$ [29].

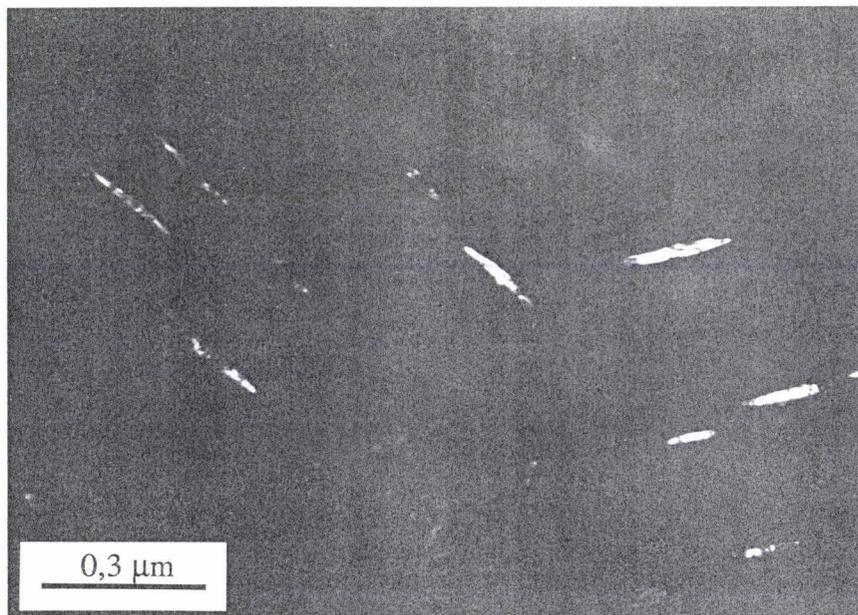


Figure IV-9: acier M1 austénitisé 30' à 1150°C - Précipitation de la cémentite - Champ sombre centré sur $(211) Fe_3C$.

Lorsque la température de transformation martensitique (M_s) d'un acier est suffisamment élevée ($>300^\circ\text{C}$), il se produit au cours du refroidissement des phénomènes "d'auto-revenu" se traduisant par la précipitation de fines plaquettes de cémentite "intra-lattes", dans les premières lattes de martensite formées lors du refroidissement de l'échantillon [5,6]. Les plaquettes de cémentite observées dans l'échantillon M1 semblent donc précipiter dans la martensite au cours du refroidissement. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié l'influence de la vitesse de refroidissement sur la précipitation de la cémentite dans l'acier M1. Aucune trace de cémentite n'a été observée dans un échantillon refroidi directement dans l'azote liquide, après un maintien de 30 minutes à 1050°C . Ce résultat confirme que la précipitation de cémentite se produit au cours des refroidissements suffisamment lents pour permettre les phénomènes "d'auto-revenu".

Il peut être intéressant de noter que les particules de cémentite n'ont été mises en évidence que dans les lattes de martensite à forte densité de dislocations, mais exemptes de phénomènes de maclage. Cette observation suggère que les lattes de martensite contenant des plaquettes de cémentite se forment en premier, c'est-à-dire à une température proche de M_s . Au contraire, les lattes présentant des traces évidentes de maclage se seraient formées en fin de transformation martensitique, à une température proche de M_f , température à laquelle la diffusion du carbone est plus difficile. Des observations semblables dans des aciers à 4% de chrome sont rapportés par Raghavan et Thomas [30].

Nous n'avons pas observé de précipitation de cémentite dans l'acier M2, du fait de la trop faible teneur en carbone en solution solide de cet acier.

IV.2.3) Austénite retenue

IV.2.3.1) Mise en évidence de l'austénite

La diffraction des rayons X révèle la présence au sein de l'acier M1 d'une seconde phase identifiée comme de l'austénite (figure IV-10). Le pourcentage volumique d'austénite est estimé à environ 3%. Cette fraction volumique ne varie pas avec la température d'austénitisation de l'acier.

La sensibilité de la technique employée ne permet pas de mettre en évidence une éventuelle présence d'austénite dans l'acier M2. On verra cependant lors de l'étude en microscopie électronique en transmission que l'acier M2 contient également de l'austénite, mais en quantité trop faible pour être décelée par diffractométrie X.

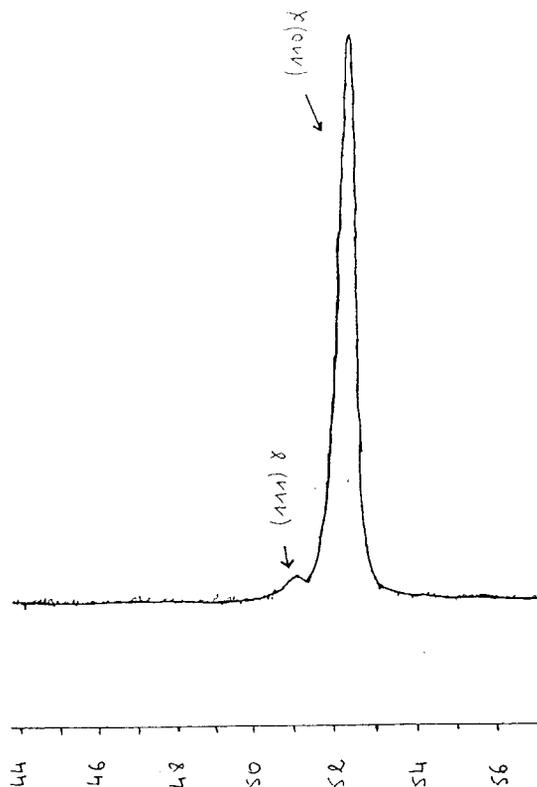
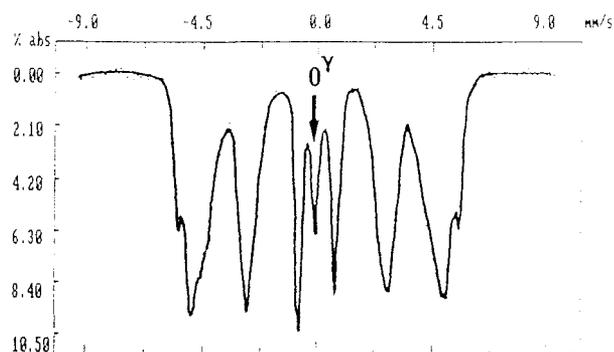


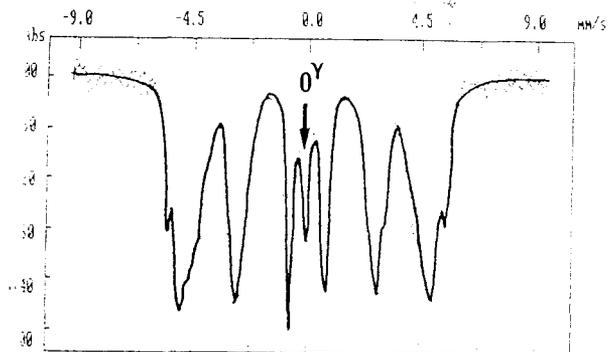
Figure IV-10: échantillon M1 austénisé 30' à 1150°C - Mise en évidence d'austénite par diffractométrie des rayons X.

La présence d'austénite dans l'acier M1 est confirmée par la spectrométrie Mössbauer. La figure IV-11 présente les spectres obtenus respectivement selon les gammes de vitesse $\pm 9 \text{ mms}^{-1}$ et $\pm 2 \text{ mms}^{-1}$ et pour les deux températures d'austénitisation considérées, 1050°C et 1150°C. Les spectres enregistrés en gamme $\pm 9 \text{ mms}^{-1}$ se composent typiquement d'un groupe de sextuplets caractéristiques de la phase ferromagnétique martensitique et d'un pic central correspondant à l'environnement 0γ de l'austénite paramagnétique. L'environnement 0γ est représentatif des atomes de fer n'ayant pas d'atomes interstitiels premiers voisins. L'élargissement des pics caractéristiques de la martensitique peut être interprété comme dû à la superposition de plusieurs sextuplets, chaque sextuplet correspondant à différents environnements du fer avec les éléments d'alliage substitutionnels.

La spectrométrie Mössbauer permet d'évaluer avec une bonne précision de faibles quantités d'austénite dans des structures présentant une texture [31,32]. La fraction volumique d'austénite calculée par cette technique est estimée à environ 5% quelle que soit la température d'austénitisation; cette valeur est légèrement supérieure à celle déterminée précédemment par diffraction des rayons X. Les méthodes de calcul du pourcentage volumique d'austénite à partir des spectres de diffraction X et de spectrométrie Mössbauer sont exposées en annexe 2.

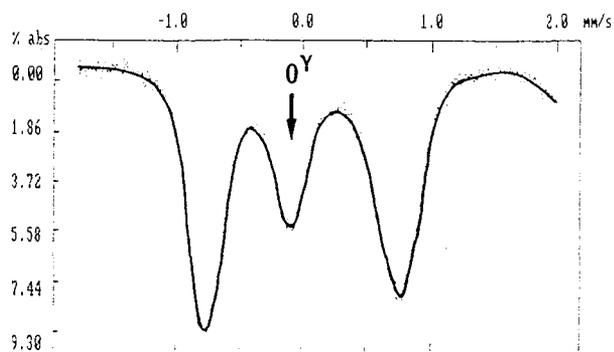


M1 austénitisé à 1050°C

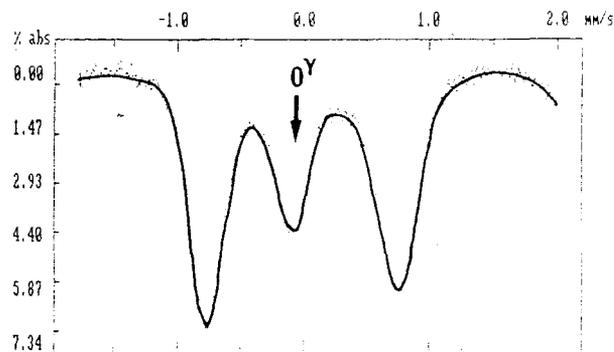


a

M1 austénitisé à 1150°C



M1 austénitisé à 1050°C



b

M1 austénitisé à 1150°C

Figure IV-11: mise en évidence d'austénite par spectrométrie Mössbauer dans les échantillons trempés à l'air.

a) gamme $\pm 9 \text{ mms}^{-1}$

b) gamme $\pm 2 \text{ mms}^{-1}$

IV.2.3.2) Morphologie et relations d'orientation avec la martensite

La microscopie électronique en transmission révèle que l'austénite est localisée entre les lattes de martensite, sous forme de fins rubans d'environ 50 nm de large, dans l'acier M1 (figure IV-12). A cette échelle d'observation, on décèle également des traces d'austénite interlattes dans l'acier M2 (figure IV-13). Cependant, comme on l'a dit précédemment, dans l'acier M2 elle se trouve en quantité insuffisante pour pouvoir être détectée en diffraction X.

Les particules d'austénite vérifient les relations d'orientation classiques de Kurdjumov-Sachs ou de Nishiyama-Wassermann avec la matrice martensitique (voir paragraphe IV.1.2.3).

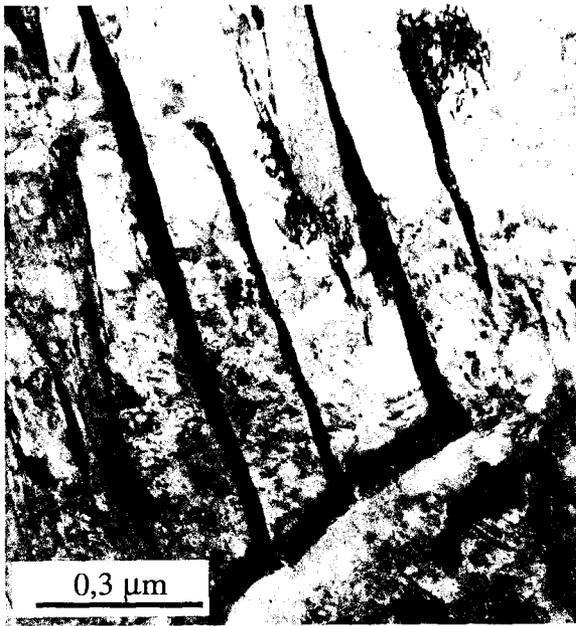
IV.2.3.3) Influence de la vitesse de refroidissement sur la stabilité de l'austénite

Afin d'étudier l'influence de la vitesse de refroidissement sur la stabilité de l'austénite, plusieurs modes de refroidissement ont été envisagés après un maintien de 30 minutes à 1050°C:

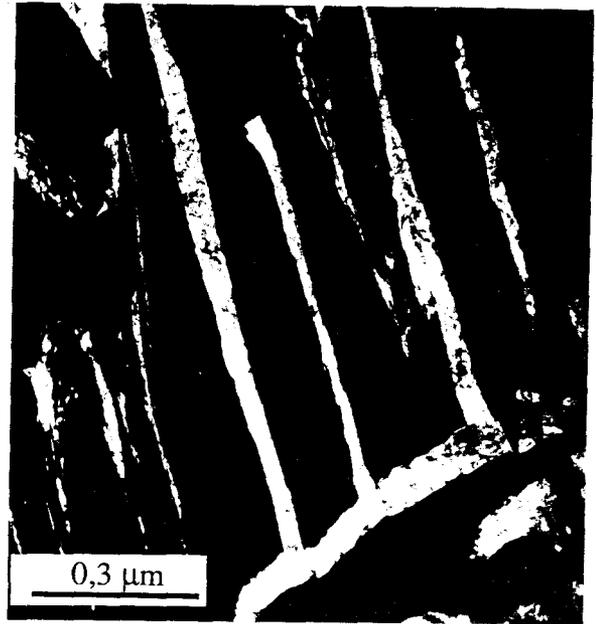
- refroidissement dans le four (avec une vitesse de l'ordre de $v_r = 2^\circ\text{C}/\text{minute}$)
- trempe à l'eau ($v_r = 100^\circ\text{C}/\text{s}$)
- trempe à l'azote liquide
- trempe en deux temps: trempe à l'air jusqu'à température ambiante ($v_r = 0,3^\circ\text{C}/\text{s}$) suivie d'une trempe à l'azote liquide.

IV.2.3.3.a) Etude par diffractométrie X et par spectrométrie Mössbauer

Plus le refroidissement est lent, plus le pourcentage d'austénite ($\gamma\%$) dans les échantillons est élevé, et vice-versa, plus le refroidissement est rapide plus $\gamma\%$ diminue. Ainsi, pour les échantillons trempés à l'eau ou à l'azote liquide, l'austénite n'est plus détectable par diffraction des rayons X. En accord avec cette observation, la figure IV-14 montre une nette diminution du pic 0γ de l'austénite en spectrométrie Mössbauer pour l'échantillon trempé à l'azote liquide. Par contre, $\gamma\%$ ne diminue pas lors de la trempe en deux temps (air // azote liquide). Au contraire, les échantillons refroidis dans le four se caractérisent par une augmentation de $\gamma\%$.



a



b

Figure IV-12: présence d'austénite entre les lattes de martensite dans l'acier M1 homogénéisé à 1050°C.

a) champ clair

b) champ sombre centré sur $(220)\gamma$

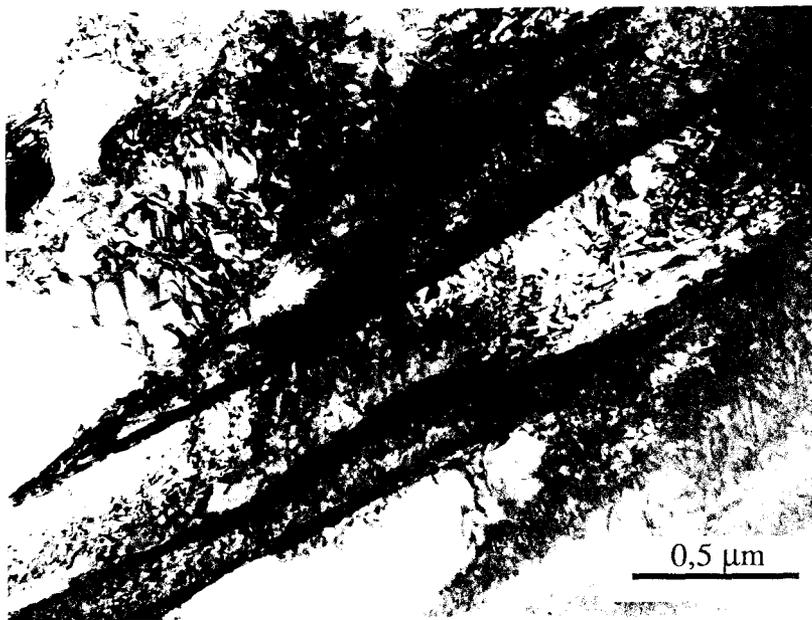


Figure IV-13: mise en évidence d'austénite par microscopie électronique en transmission dans l'acier M2.

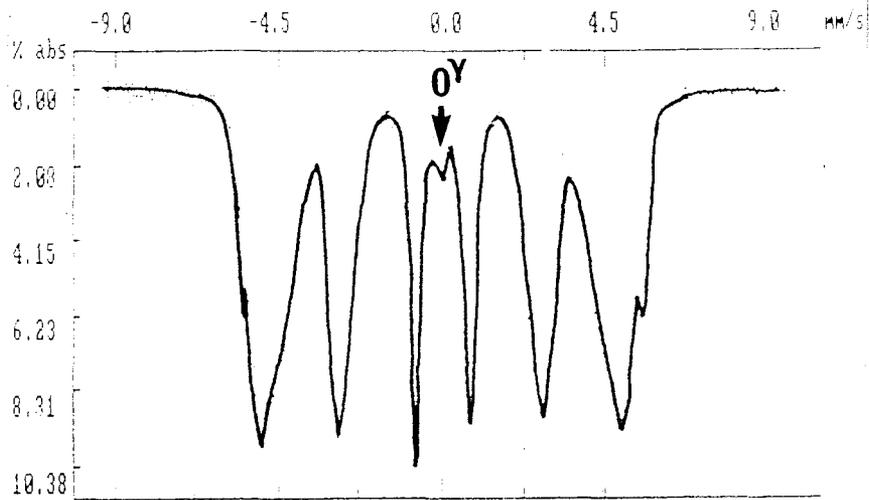


Figure IV-14: spectre Mössbauer de l'échantillon M1 austénitisé 30 minutes à 1050°C et trempé à l'azote liquide.

IV.2.3.3.b) Etude microscopique

=> échantillon trempé à l'azote liquide

La microscopie électronique en transmission confirme les résultats obtenus par les techniques précédentes: en effet, une éventuelle présence d'austénite retenue n'a pu être mise en évidence dans l'acier M1 trempé à l'azote liquide. Au contraire, nous avons remarqué l'existence entre les lattes, de rubans de martensite dont la morphologie rappelle l'austénite des échantillons refroidis à l'air (figure IV-15).

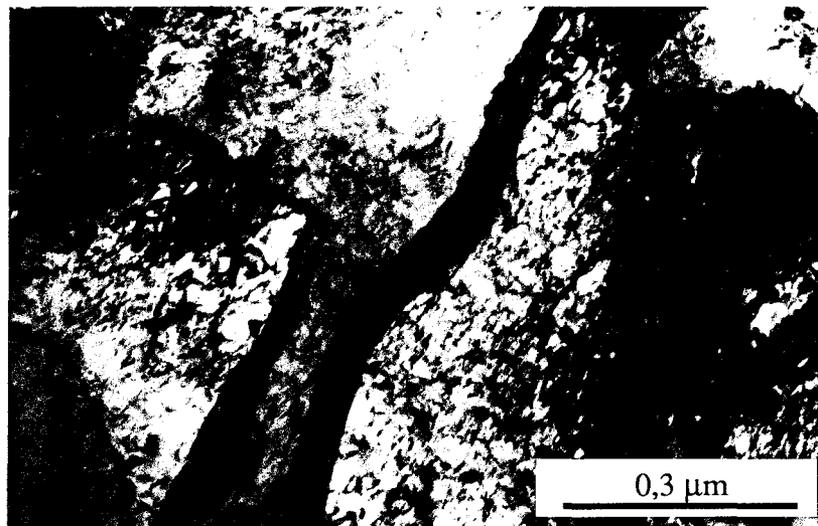
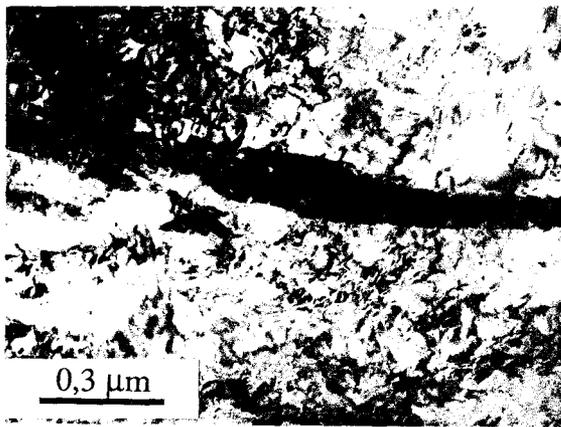


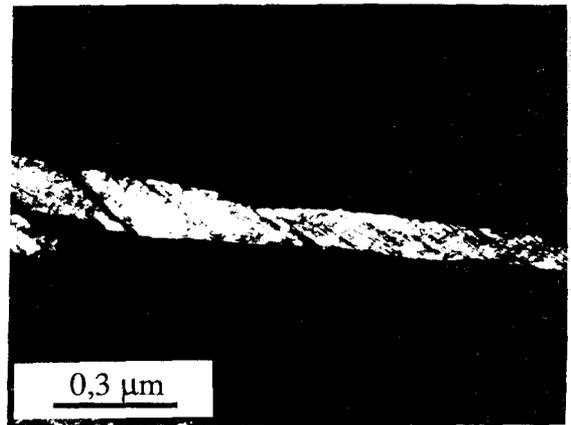
Figure IV-15: échantillon M1 austénitisé 30' à 1050°C et trempé à l'azote liquide - Rubans de martensite entre les lattes.

=> échantillon refroidi dans le four

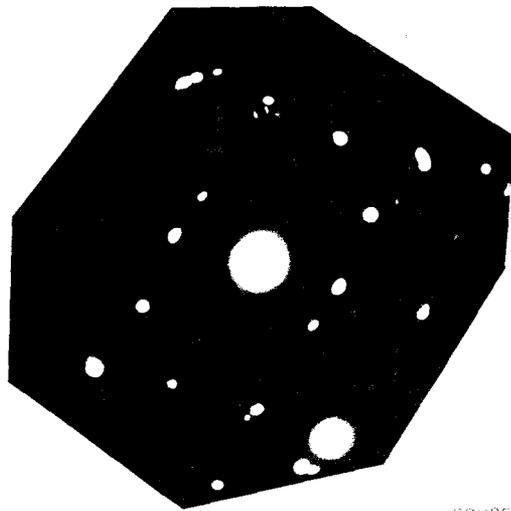
Malgré une vitesse de refroidissement particulièrement lente, la structure reste martensitique en lattes et contient environ 6% d'austénite. Il est intéressant de constater que cette austénite est souvent d'assez faibles dimensions (# 50 nm). De plus, cet échantillon renferme dans des proportions non négligeables, des rubans de largeur importante (# 140 nm) de martensite maclée (figure IV-16). La morphologie générale et la localisation de cette martensite maclée rappellent l'austénite présente dans les échantillons refroidis à l'air. Cela nous laisse à penser que cette austénite non suffisamment stabilisée se transforme alors en martensite dans les derniers stades du refroidissement.



a



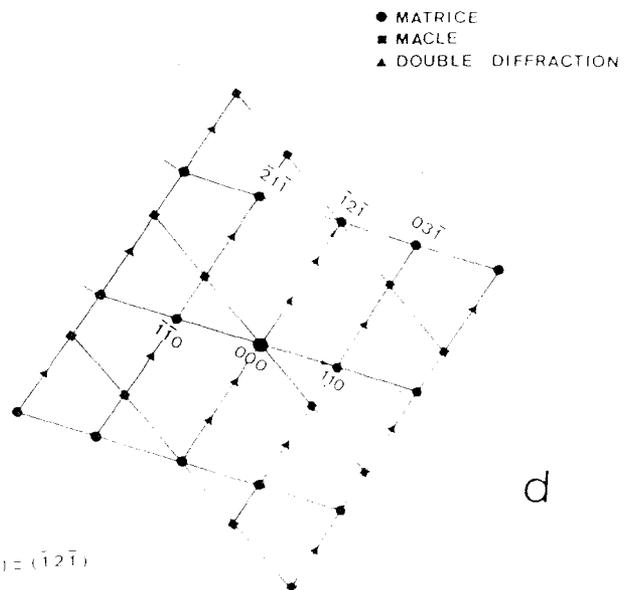
b



c

COUPE $[113]$

PLAN DE MACLE (P. Q. R) $(\bar{1}2\bar{1})$



d

Figure IV-16: échantillon M1 austénitisé 30' à 1050°C et refroidi dans le four - Grandes rubans de martensite maclée entre les lattes de martensite.

a) champ clair

b) champ sombre centré sur $(110)\alpha'$

c) diffraction associée

d) interprétation du diagramme de diffraction

IV.3) DISCUSSION

IV.3.1) Stabilité thermique des précipités issus des traitements d'élaboration des aciers

Dans la suite de ce paragraphe, et sur la base des compositions stochiométriques et des produits de solubilité, nous allons calculer les quantités de carbone et d'azote en solution solide après traitement d'homogénéisation.

La présence au sein des échantillons homogénéisés de carbonitrides de niobium et de vanadium est tout à fait conforme à leur stabilité à haute température qui est supérieure à celle des carbures de chrome, de vanadium et/ou de niobium. Les carbonitrides de structure cubique à faces centrées de type MX (où $M = \text{Nb, V}$ et $X = \text{C, N}$) étant isomorphes, ils peuvent former une série continue de solutions solides entre les phases extrêmes (Nb et/ou V)C et (Nb et/ou V)N [33]. En général ces précipités sont sous-stochiométriques de formules MX_y avec $0,75 < y < 1$ [34].

Il est possible de calculer les pourcentages maximums de carbone et d'azote pouvant précipiter sous forme de carbonitrides de niobium et/ou de vanadium si on suppose que la totalité de ces deux éléments (Nb, V) est sous forme précipitée. Lors des calculs nous considérerons que les précipités sont parfaitement stochiométriques soit VC et VN dans le cas de précipités de vanadium, NbC et NbN pour les précipités de niobium. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV-C.

Alliage	% en poids des éléments dans l'alliage	% en poids maximal de carbone précipité sous forme VC ou NbC	% en poids maximal d'azote précipité sous forme VN ou NbN
M1	N = 0,11% C = 0,086% Nb = 0,09% V = 0,26%	VC: 71,2% C_{total} NbC: 13,5% C_{total}	VN: 83% N_{total} NbN: 12,3% N_{total}
		=> 84,7% C_{total}	=> 95,3% N_{total}
M2	N = 0,24% C = 0,047% Nb = 0,09% V = 0,26%	VC: 100% C_{total} (V en excès) NbC: 24,7% C_{total}	VN: 29,7% N_{total} NbN: 5,7% N_{total}
		=> 100% C_{total}	=> 35,4% N_{total}

Tableau IV-C: évaluation des pourcentages en poids de carbone et d'azote précipités sous forme de nitrures ou de carbures stochiométriques de niobium et de vanadium.

Dans le cas de l'acier M1, l'azote et le carbone sont toujours en excès par rapport au niobium et au vanadium. Pour l'acier M2, l'azote est largement en excès par rapport au niobium et au vanadium au contraire du carbone que l'on précipite à 100%. Enfin dans tous les cas, la teneur globale en interstitiels (azote + carbone) est en excès par rapport aux substitutionnels considérés (niobium et vanadium) d'autant plus que les calculs sont faits pour des précipités parfaitement stochiométriques. Or à température ambiante, les stochiométries varient entre $y=0,74-0,89$ pour le carbonitride de vanadium et entre $y = 0,70-0,99$ pour le carbonitride de niobium [34].

Nous allons maintenant nous intéresser à la fraction de précipités remis en solution au cours du traitement d'austénitisation. En l'absence de mesures directes, il est possible d'évaluer les teneurs en éléments remis en solution à l'équilibre thermodynamique à partir des produits de solubilité K_s . Ces calculs déduits de valeurs obtenues avec des systèmes simples ne constituent toutefois qu'une première approximation. De façon générale, la limite de solubilité de l'élément M (Nb, V...) et des éléments interstitiels X (C,N...) pour un précipité MX_α , à la température absolue T, peut être exprimée par une relation du type:

$$\log_{10}(K_s) = \log_{10}[M][X]^\alpha = A - \frac{B}{T}$$

où

[M] et [X] représentent les pourcentages en poids de M et X en solution solide,
T est la température absolue,
et α est le coefficient de stochiométrie.

Le tableau IV-D donne une liste non exhaustive des valeurs des constantes A et B entrant dans la formulation des équations empiriques reliant le produit de solubilité à la température dans la structure austénitique.

Ces différentes expressions permettent de déterminer la teneur de la solution solide en éléments constitutifs des carbonitrides, après traitement d'austénitisation. Le calcul littéral permettant de remonter à ces valeurs dans le cas d'un précipité de formule générale MX_α est explicité en annexe 3. Pour chaque nuance d'aciers et chaque température d'austénitisation, les teneurs de la solution solide $[]_s$ en azote, carbone, niobium et vanadium ont été calculées à partir des équations précédentes. Ces valeurs (exprimées en pourcentages en poids) sont regroupées dans le tableau IV-E, et sont comparées à la concentration totale $[]_t$ de l'élément dans l'acier.

précipité	Ks	A	B	référence
VN	$[V][N]$	3,63	8700	35
$VN_{0,75}$	$[V][N]^{0,75}$	3,02	7840	36
$VN_{0,75}$	$[V][N]^{0,75}$	3,46	8330	37
VC	$[V][C]$	6,72	9500	35
$VC_{0,75}$	$[V][C]^{0,75}$	6,72	9500	35
NbN	$[Nb][N]$	2,80	8500	35
$NbN_{0,87}$	$[Nb][N]^{0,87}$	2,86	7927	38
NbC	$[Nb][C]$	2,96	7510	39
$NbC_{0,87}$	$[Nb][C]^{0,87}$	2,81	7020	38
$NbC_{0,87}$	$[Nb][C]^{0,87}$	3,40	7920	40

Tableau IV-D: valeurs des constantes A et B dans les différentes équations reliant K_s à la température dans l'austénite.

précipité	acier M1 austénitisé à 1050°C	acier M1 austénitisé à 1150°C	acier M2 austénitisé à 1150°C
VN	$[V]_s = 0,025\%$ soit 9,6% $[V]_t$	$[V]_s = 0,060\%$ soit 22,9% $[V]_t$	$[V]_s = 0,019\%$ soit 7,3% $[V]_t$
	$[N]_s = 0,045\%$ soit 41,4% $[N]_t$	$[N]_s = 0,055\%$ soit 50% $[N]_t$	$[N]_s = 0,174\%$ soit 72,4% $[N]_t$
$VN_{0,75}$	$[V]_s = 0,011\%$ soit 4,3% $[V]_t$	$[V]_s = 0,029\%$ soit 11,2% $[V]_t$	$[V]_s = 0,013\%$ soit 4,9% $[V]_t$
	$[N]_s = 0,059\%$ soit 53,4% $[N]_t$	$[N]_s = 0,062\%$ soit 56,8% $[N]_t$	$[N]_s = 0,189\%$ soit 78,7% $[N]_t$
VC	$[V]_s = 0,26\%$ soit 100% $[V]_t$	$[V]_s = 0,26\%$ soit 100% $[V]_t$	$[V]_s = 0,26\%$ soit 100% $[V]_t$
	$[C]_s = 0,086\%$ soit 100% $[C]_t$	$[C]_s = 0,086\%$ soit 100% $[C]_t$	$[C]_s = 0,047\%$ soit 100% $[C]_t$

VC _{0,75}	[V] _s = 0,26% soit 100% [V] _t	[V] _s = 0,26% soit 100% [V] _t	[V] _s = 0,26% soit 100% [V] _t
	[C] _s = 0,086% soit 100% [C] _t	[C] _s = 0,086% soit 100% [C] _t	[C] _s = 0,047% soit 100% [C] _t
NbN	[Nb] _s = 0,03% soit 3% [Nb] _t	[Nb] _s = 0,007% soit 7,9% [Nb] _t	[Nb] _s = 0,008% soit 9,3% [Nb] _t
	[N] _s = 0,097% soit 88,2% [N] _t	[N] _s = 0,097% soit 88,6% [N] _t	[N] _s = 0,227% soit 94,9% [N] _t
NbN _{0,87}	[Nb] _s = 0,025% soit 28,3% [Nb] _t	[Nb] _s = 0,014% soit 16,1% [Nb] _t	[Nb] _s = 0,012% soit 13,8% [Nb] _t
	[N] _s = 0,099% soit 89,9% [N] _t	[N] _s = 0,100% soit 91,0% [N] _t	[N] _s = 0,230% soit 95,7% [N] _t
NbC	[Nb] _s = 0,025% soit 27,4% [Nb] _t	[Nb] _s = 0,059% soit 65,1% [Nb] _t	[Nb] _s = 0,090% soit 100% [Nb] _t
	[C] _s = 0,078% soit 90,2% [C] _t	[C] _s = 0,082% soit 95,2% [C] _t	[C] _s = 0,047% soit 100% [C] _t
NbC _{0,87}	[Nb] _s = 0,026% soit 29,4% [Nb] _t	[Nb] _s = 0,063% soit 69,6% [Nb] _t	[Nb] _s = 0,090% soit 100% [Nb] _t
	[C] _s = 0,079% soit 91,7% [C] _t	[C] _s = 0,083% soit 96,4% [C] _t	[C] _s = 0,047% soit 100% [C] _t

Tableau IV-E: teneurs de la solution solide en éléments entrant dans la composition des carbures et des nitrures.

Nous avons vu (tableau IV-C) que le carbone et l'azote se trouvaient généralement en excès par rapport au niobium et au vanadium (exception faite du cas du carbone par rapport au vanadium dans l'acier M2). Pour suivre la remise en solution des précipités au cours du traitement d'austénitisation, il faut donc s'intéresser à l'évolution de la fraction de niobium et de vanadium en solution dans la matrice en fonction de la température d'austénitisation.

Un carbure de vanadium de formule VC ou VC_{0,75} est entièrement remis en solution dès la température de 1050°C. Au contraire, le nitrure de vanadium VN est beaucoup plus stable

puisque pour une température d'austénitisation de 1150°C, on ne dissout que 23% de la teneur totale en vanadium dans le cas de l'acier M1 et 7% pour l'acier M2. Ces pourcentages sont respectivement de 11% pour M1 et de 5% pour M2 si l'on considère un nitrure non stochiométrique de formule VN_{0,75}. La même tendance existe si l'on compare la stabilité thermique des carbures à celle des nitrures de niobium. Selon l'acier considéré, la quantité de niobium remis en solution pour un carbure est comprise entre 65% et 100% de la teneur totale en niobium de l'acier pour une température de 1150°C. Dans l'hypothèse d'un nitrure pur cette quantité est comprise entre 8% et 16%.

On retrouve par ailleurs le fait que les précipités à base de niobium résistent à des températures plus élevées que les précipités de vanadium. Cela s'explique facilement si l'on considère l'affinité relative du niobium et du vanadium vis à vis des interstitiels. De façon générale, l'affinité des éléments substitutionnels entrant dans la composition des aciers pour le carbone et l'azote, augmente dans l'ordre suivant,



Plus les éléments sont actifs, plus ils conduisent à la formation de carbonitrides stables jusqu'à de très hautes températures [38,39,42]

Les particules identifiées dans nos alliages sont des précipités mixtes de niobium et de vanadium. Cependant il n'est pas possible en microanalyse X classique de trancher quant à leur nature, à savoir carbures ou nitrures.

Dans l'hypothèse où il s'agirait de carbures purs, les précipités devraient être totalement remis en solution à la température de 1150°C. Or il subsiste dans les alliages une quantité non négligeable de particules après un traitement d'austénitisation à 1150°C.

Dans le cas extrême de nitrures purs, on ne devrait pas observer une remise en solution importante des particules. Les calculs précédents montrent que, lorsque l'on élève la température d'austénitisation de 1050°C à 1150°C la teneur en vanadium de la solution solide varie de 10% de [V]_t (teneur en vanadium totale de l'acier M1) à 23% pour un précipité VN. De la même manière, la teneur en niobium de la solution passe de 3% à 8% de [Nb]_t (teneur en niobium totale de l'acier M1) (voir tableau IV-E). Par opposition avec ces résultats, un accroissement de 50°C de la température d'homogénéisation conduit à un phénomène de dissolution assez marqué de la précipitation.

Les particules présentes dans nos matériaux après traitement d'austénitisation sont donc essentiellement des carbonitrides mixtes de niobium et de vanadium.

IV.3.2) Evolution de la taille des grains austénitiques

Lorsque l'on fait croître la température d'austénitisation de 1050°C à 1150°C, la taille des anciens grains austénitiques passe de 8 µm à environ 40 µm. De nombreux auteurs relient cette augmentation du diamètre des grains à la remise en solution des carbonitrides "d'élaboration" pendant le traitement d'homogénéisation de l'acier. En effet, l'hypothèse la plus généralement admise est la suivante: une fraction suffisante de précipités non dissous peut constituer un obstacle à la croissance du grain austénitique par un mécanisme d'épinglage du joint.

Pendant, les tailles de grains que l'on observe généralement dans les aciers à l'azote demeurent bien inférieures à celles mesurées dans des aciers martensitiques de composition chimique voisine mais sans addition d'azote (40 µm contre 150 µm pour une austénitisation de 30 minutes à 1150°C) [20]. Nous avons vu au paragraphe précédent que les carbures sont beaucoup moins stables thermiquement que les nitrures, d'où une croissance accélérée du grain des aciers au carbone pour des températures d'austénitisation supérieures à 1050°C. Dans nos alliages pour lesquels la teneur en azote est comprise entre 0,11% et 0,24% en poids, la présence de carbonitrides stables jusqu'à des températures de 1150°C retardent le grossissement du grain austénitique. Ces résultats sont comparables aux observations rapportées par Berns et Krafft pour des aciers de composition voisine [25].

IV.3.3) Dureté de la martensite

IV.3.3.1) Influence de la température d'austénitisation sur la dureté de la martensite

Une élévation de la température d'austénitisation conduit à une légère augmentation de la dureté de l'acier M1. Parallèlement la taille des grains austénitiques croît de 8 µm à 40 µm. Or il est depuis longtemps admis que les joints constituent des obstacles à la mobilité des dislocations. La limite d'élasticité peut être reliée au diamètre des grains par la relation classique de Hall-Petch

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + k_y d^{\frac{1}{2}}$$

dans laquelle

- $\sigma_{0,2}$ est la limite d'élasticité conventionnelle à 0,2% d'allongement,
- σ_0 est la limite d'élasticité pour des tailles de grains infinies (monocristaux),
- d est le diamètre des grains,
- et k_y la constante de désancrage du matériau.

Conformément à cette relation, une augmentation de la taille de grains conduit à une diminution de la limite d'élasticité. Cette expression est en général bien vérifiée dans les aciers austénitiques ou ferritiques. Cependant, dans les aciers martensitiques ou bainitiques, la corrélation entre propriétés mécaniques et paramètres microstructuraux semble plus délicate à mettre en oeuvre en raison de la complexité de la morphologie inhérente à ces structures. Dans le cas de structures en lattes, certains auteurs relient l'évolution de la limite d'élasticité à la longueur moyenne "M" des plans de glissement dans les lattes [43].

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + K M^{-1}$$

où

$\sigma_{0,2}$ est la limite d'élasticité conventionnelle à 0,2% d'allongement,

σ_0 est la limite d'élasticité pour des tailles de grains infinies (monocristaux),

M est la longueur moyenne des plans de glissement dans les lattes,

et K la constante de désancrage du matériau.

Cette interprétation résultant du rôle d'obstacles au glissement des joints de lattes, est parfaitement conforme avec les observations présentes, selon lesquelles la taille des anciens grains austénitiques (d) n'a aucune influence sur la largeur des lattes (paragraphe IV.2.1.1.b).

La légère augmentation de dureté avec la température de mise en solution (tableau IV-A) ne peut donc pas être attribuée à l'évolution de paramètres microstructuraux tels que le diamètre des anciens grains austénitiques (le grossissement des grains devrait s'accompagner d'une chute de la dureté si la loi de Hall-Petch était respectée) ou la largeur moyenne des lattes (la dureté augmente alors que la largeur des lattes reste constante).

IV.3.3.2) Influence de la teneur en interstitiels sur la dureté de la martensite

A température d'austénitisation identique (1150°C) l'acier M2 présente une dureté beaucoup plus importante que l'acier M1 (respectivement 493 Hv contre 438 Hv). Dans les structures de type cubique centré ou quadratique centré, les interstitiels ont un rôle de durcisseur très important. Leur insertion dans les sites du réseau cristallin crée des champs de déformation dissymétriques qui entravent le déplacement des dislocations.

La teneur nominale en interstitiels des aciers étudiés est très importante par rapport à la limite de solubilité de l'azote et du carbone à température ambiante dans des matrices ferritiques ou martensitiques. Cependant, les interstitiels ne remplissent pleinement leur rôle de durcisseur que s'ils se trouvent effectivement en solution dans la matrice. En particulier, les atomes de carbone et d'azote piégés sous forme de carbonitrides n'interviennent pas sur l'amplitude du

durcissement de solution solide. Les calculs effectués précédemment (tableau IV-E) sur la remise en solution de la précipitation "d'élaboration", conduisent à évaluer approximativement les teneurs en azote et en carbone effectivement en solution solide dans chacune des nuances.

L'acier M2 possède une teneur nominale en interstitiels (carbone + azote) égale à 0,287% en poids; pour l'acier M1 cette teneur est de 0,196% en poids. Si l'on se place dans le cas d'une température d'austénitisation de 1150°C, les pourcentages en éléments interstitiels se situent dans les intervalles ci-dessous (selon la nature du précipité considéré):

$$\begin{aligned} \text{M1: } & 0,082\% < [C]_s < 0,086\% \\ & 0,055\% < [N]_s < 0,100\% \\ & 0,137\% < [C]_s + [N]_s < 0,186\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{M2: } & [C]_s = 0,047\% \\ & 0,174\% < [N]_s < 0,230\% \\ & 0,221\% < [C]_s + [N]_s < 0,277\% \end{aligned}$$

Il est évident que la teneur en interstitiels en solution solide de l'acier M2 est toujours supérieure à celle de l'acier M1. Cette constatation est d'autant plus vraie que l'acier M1 présente des phénomènes d'auto-revenu par précipitation de cémentite Fe_3C au cours du refroidissement, ce qui tend à réduire encore ce pourcentage en interstitiels dissous.

On peut également expliquer l'augmentation de la dureté de l'acier M1 avec la température d'austénitisation, par la remise en solution plus importante des carbonitrures "d'élaboration" à 1150°C plutôt qu'à 1050°C. Dans ce cas la teneur en interstitiels varie dans les proportions suivantes

$$\begin{aligned} T = 1050^\circ\text{C: } & 0,078\% < [C]_s < 0,086\% \\ & 0,045\% < [N]_s < 0,099\% \\ & 0,123\% < [C]_s + [N]_s < 0,185\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T = 1150^\circ\text{C: } & 0,082\% < [C]_s < 0,086\% \\ & 0,055\% < [N]_s < 0,100\% \\ & 0,137\% < [C]_s + [N]_s < 0,186\% \end{aligned}$$

En conclusion, les différences de dureté des structures martensitiques étudiées sont directement liées à l'importance de la sursaturation de la matrice en interstitiels, plutôt qu'à des modifications de paramètres microstructuraux tels que taille de grains, taille de lattes...

Cependant, en toute rigueur, il resterait à chiffrer les influences respectives du carbone et de l'azote sur le durcissement de solution solide par une loi du type:

$$H_V = H_{V0} + A C_s^{\frac{1}{2}} + B N_s^{\frac{1}{2}}$$

dans laquelle

H_V est la dureté du matériau,

H_{V0} est la dureté de la matrice sans interstitiels,

A et B sont des constantes,

et C_s et N_s sont les pourcentages atomiques en carbone et en azote en solution solide.

Dans le cadre de cette étude, les constantes A et B n'ont pas été évaluées suite à la grande indétermination sur les concentrations C_s et N_s .

Par ailleurs, il est intéressant d'insister sur le fait que l'influence de l'azote sur le durcissement de solution solide des aciers martensitiques n'a jamais été évaluée à ce jour.

IV.3.4) Influence des éléments d'alliage sur la température de transformation martensitique M_s

Les formules {I'} et {II'} dérivées des relations d'Andrews et de Steven-Haynes adaptées aux aciers fortement alliés et riches en azote, permettent de calculer la température de début de transformation martensitique à partir de la composition chimique du matériau.

$$\{I'\} \quad M_s (^{\circ}\text{C}) = 539 - 450 N - 423 C - 30,4 \text{ Mn} - 17,7 \text{ Ni} - 12,1 \text{ Cr} - 7,5 \text{ Mo} - 7,5 \text{ Si} + 10 \text{ Co}$$

$$\{II'\} \quad M_s (^{\circ}\text{C}) = 561 - 474 C - 450 N - 33 \text{ Mn} - 17 \text{ Cr} - 17 \text{ Ni} - 21 \text{ Mo} - 7,5 \text{ Si} + 10 \text{ Co}$$

Ces équations appliquées à l'acier M1 conduisent à une valeur de M_s de 293°C par la formule {I'} et de 246°C par la formule {II'}. Ces valeurs sont inférieures à la température trouvée expérimentalement (330°C).

Les formules empiriques reliant M_s à la composition chimique de l'alliage supposent implicitement que tous les éléments se trouvent en solution solide dans l'austénite. Or dans le cas présent, il subsiste de nombreux carbonitrides dans la structure après le traitement d'austénitisation (paragraphe IV.2.2.1).

Il est possible de déterminer un intervalle de température dans lequel serait compris M_s à partir de l'estimation des pourcentages en éléments d'alliage effectivement en solution que l'on a calculé au paragraphe IV.3.3. D'après la formule {I'}, M_s est alors comprise entre 298°C et 320°C. Cette évaluation est assez proche de la valeur expérimentale. L'utilisation de la formule

{II'} conduit à un intervalle de température [250°C-273°C] un peu trop bas. En conséquence, la formule {I'} semble mieux adaptée à notre nuance d'aciers.

Le même type de calcul pour l'acier M2 conduit à un intervalle de température pour M_s égal à [240°C-265°C] soit une température de début de transformation martensitique bien inférieure à celle de l'acier M1. On retrouve dans cette caractéristique l'effet fortement gammagène de l'azote qui élargit le domaine austénitique.

IV.3.5) Austénite

IV.3.5.1) Austénite résiduelle ou austénite retenue?

La distinction entre austénite résiduelle et austénite retenue s'effectue de la façon suivante:

- l'austénite résiduelle est associée à une température de fin de transformation martensitique M_f inférieure à la température ambiante: pour une trempe jusqu'à température ambiante, la transformation martensitique est incomplète d'où la présence d'austénite non transformée dans l'échantillon.
- l'austénite retenue existe quand la température de fin de transformation martensitique M_f est supérieure à la température ambiante: pour une trempe jusqu'à température ambiante, la transformation martensitique devrait être complète. S'il subsiste de l'austénite dans l'échantillon c'est que cette dernière est stabilisée.

Les expériences en dilatométrie ont fixé la température M_f à une valeur proche de 235°C. On se trouve donc en présence d'austénite retenue.

IV.3.5.2) Stabilisation de l'austénite retenue

La présence d'austénite retenue au sein de l'échantillon M1 peut résulter a priori de trois phénomènes:

- une stabilisation mécanique due aux contraintes de compression inhérentes à la transformation martensitique,
- une stabilisation chimique cohérente avec un enrichissement de l'austénite en éléments gammagènes,
- une stabilisation cinétique par le blocage de la croissance des lattes de martensite par un phénomène de ségrégation des interstitiels aux interfaces γ - α' .

Au stade de l'étude, les stabilisations chimique et/ou cinétique liées à des enrichissements en carbone semblent les plus efficaces.

- le passage d'un refroidissement lent (air) à une trempe plus efficace (eau ou azote) conduit à une nette diminution de $\gamma\%$. Cette observation est en accord avec la réduction des phénomènes de diffusion des éléments d'alliage.
- l'acier M2, bien que plus riche en azote, contient beaucoup moins d'austénite retenue à traitement d'homogénéisation identique. Ceci suggère le peu d'efficacité de l'azote sur la stabilisation de l'austénite.

La destabilisation préférentielle de l'austénite retenue au cours des refroidissements sévères (trempe à l'eau ou à l'azote liquide), jointe à l'extrême rapidité de la ségrégation du carbone sur les défauts dans les structures martensitiques [8] suggère cependant l'efficacité de l'enrichissement généralisé en carbone de l'austénite, plutôt qu'un blocage des interfaces $\gamma\text{-}\alpha'$.

L'influence prépondérante de l'enrichissement en carbone est confortée par les résultats suivants [23]:

- Des analyses EDX montrent que la teneur en substitutionnels de l'austénite n'est pas modifiée par rapport à la matrice martensitique. La stabilisation de l'austénite résulte donc d'un enrichissement en interstitiels (carbone ou azote): cette hypothèse est compatible avec les taux de diffusion élevés des interstitiels sur l'intervalle [M_s -température ambiante] par rapport aux substitutionnels que l'on peut considérer comme fixes aux températures envisagées.

- Des calculs de parcours quadratiques moyens effectués dans l'austénite sur l'intervalle [M_s -20°C], à partir de l'extrapolation des coefficients de diffusion de l'azote et du carbone dans le fer pur [44], montrent que le carbone diffuserait beaucoup plus rapidement que l'azote. Ces calculs effectués à une température intermédiaire sur l'intervalle [M_s -20°C], et pour une durée de refroidissement de 10 minutes, conduisent à des parcours quadratiques moyens de 0,05 nm et 32,5 nm respectivement pour l'azote et le carbone.

La grande rapidité de diffusion du carbone s'accorde bien avec les résultats de la littérature [8], qui montrent que la redistribution de cet élément pendant une trempe rapide (10^4°C s^{-1}) peut conduire à sa ségrégation à 90% sur les dislocations et les joints de lattes.

De plus, l'azote est connu pour avoir de fortes interactions avec les atomes de molybdène et les atomes de chrome ce qui gêne sa mobilité [45]. Berns a également constaté que le pourcentage d'austénite retenue diminuait lorsque que la concentration en carbone de l'acier diminuait [46].

Ainsi la stabilisation de l'austénite serait essentiellement due à une diffusion du carbone de la martensite vers l'austénite. La présence de larges rubans de martensite maclée interlattes, dans les échantillons refroidis dans le four, conforte cette hypothèse. Cette forme particulière de martensite se rencontre en effet dans des échantillons qui contiennent plus de 0,4% à 0,6% de carbone [12]. Des dosages à la sonde atomique sont en cours dans le but de confirmer cette interprétation.

Par ailleurs, une certaine contribution d'origine mécanique sur la stabilisation de l'austénite semble pouvoir s'accorder avec la plus grande stabilité des plus petites particules

d'austénite retenue (dont la largeur est de l'ordre de 50 nm). Les contraintes de compression exercées par la matrice environnante se ressentent sur des distances trop faibles, pour permettre la stabilisation des plus grosses particules d'austénite. L'existence d'une taille limite des zones d'austénite stables a préalablement été suggérée dans les aciers microalliés [47].

IV.4) CONCLUSIONS

La présence de fins carbonitrides intragranulaires stables jusqu'à des températures élevées, et répartis de façon homogène dans la structure limite la croissance du grain austénitique lors du traitement d'austénitisation par un phénomène d'épinglage du joint. Il en résulte que les tailles de grains dans les aciers à forte teneur en azote sont systématiquement plus faibles que pour les aciers classiques à 12% de chrome.

La dureté de la structure martensitique résulte:

- de la finesse de sa sous-structure, chaque grain austénitique donnant naissance à plusieurs paquets de lattes parallèles. Il en résulte une densité d'interfaces très importante à l'intérieur des anciens grains austénitiques.
- de la grande densité de dislocations à l'intérieur de chaque latte.
- de la teneur considérable en atomes interstitiels dissous dans la matrice qui occasionnent un phénomène de durcissement de solution solide important.

Au cours de la trempe, il existe un phénomène d'auto-revenu qui entraîne la précipitation du carbone sous forme de fines plaquettes de cémentite intragranulaires.

La présence d'austénite retenue est attribuée à la fois à son enrichissement en carbone, du fait de la grande rapidité de diffusion de cet élément et à une stabilisation d'origine mécanique.

Références du chapitre IV

- [1] C. Y. Kung et J. J. Rayment.: Metallurgical Transactions, volume 13A, Février 1982, pp. 328-331
- [2] K. W. Andrews: JISI, 1965, Vol. 203, p. 721
- [3] W. Steven et A. G. Haynes: JISI, 1956, Vol. 183, p. 349
- [4] F. B. Pickering: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 10-31
- [5] G. R. Speich and W. C. Leslie: Met. Trans., vol. 3, 1972, pp. 1043-1054
- [6] G. V. Kurdjumov et A. G. Khachaturyan: Met. Trans., vol. 3, 1972, pp. 1069-1076
- [7] D. Kalish et E. M. Roberts: Metallurgical Transactions, volume 2, octobre 1971, pp. 2783-2790
- [8] G. R. Speich: Trans. AIME, vol. 245, 1969, pp 2553-2565
- [9] "Strengthening Methods in Crystals": Elsevier Materials Science Series, 1971, pp. 302-303
- [10] E. J. Mittemeijer, M. van Rooyen, I. Wierszyllowski, H. C. F. Rozendaal et P. F. Colijn: Z. Metallkde, Bd 74, 1983, H. 7, pp.473-483
- [11] G. Krauss et A. R. Marder: Met. Trans. , 2, 1971, p. 2343
- [12] G. Thomas: Metallurgical Transactions, volume 2, septembre 1971, pp. 2373-2385
- [13] G. R. Speich et H. Warlimont: JISI, 206, 1968, p. 385
- [14] G. R. Speich et P. R. Swann: JISI, 203, 1965, p. 480
- [15] Z. Nishiyama: Martensitic transformation, Academic press, 1978
- [16] Liu Cheng, A. Böttger, Th. H. de Keijser et E. J. Mittemeijer: Scr. Mater., volume 24, 1990, p. 509
- [17] G. V. Kurdjumov et G. Sachs: Z. Phys., Vol. 64, 1930, p.325
- [18] Z. Nishiyama: Sci. Rep. Tohaku Univ., Vol. 23, 1934, p. 637
- [19] G. Wassermann: Mt. Kaiser / Willhelm Inst. Eisenforsch, Vol. 17, 1934, p. 149
- [20] R. S. Fidler et D J. Gooch: Proceedings of an International Conference held by the British Nuclear Energy Society at the Institution of Civil Engineers, London 30 May-2 June 1977 pp 20-1 à 20-7
- [21] B. D. Cullity: "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley publishing Company, Inc., 1967, pp. 96-102
- [22] J. Foct, F. Vanderschaeve et R. Taillard: Tagungsband, 4. Wärmebehandlungstagung, Grundlagen und Anwendung moderner Wärmebehandlungstechnologien, Chemnitz, März 1991, pp. V15-1/V15-8
- [23] F. Vanderschaeve, R. Taillard et J. Foct: Steel Research 64, 1993, n°4, pp. 221-227
- [24] H. Berns and F Krafft: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 169-173

- [25] H. Berns et F. Krafft: Proc. of "The International Conference on Advances In Marerial Technology for Fossil Power Plants", Chicago, 1-3 septembre 1987
- [26] M O. Speidel: Proc. 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, Stahl Eisen, G. Stein and H. Witulski Edts, 1990, pp. 128-131
- [27] H. Berns and G. Wang: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 375-379
- [28] B. R. Anthamatten, P. J. Uggowitzzer, M. L. Cui, M. O. Speidel et G. Stein: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 58-62
- [29] J. E. Krzanowski: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., volume 62, 1986, Materials Research Society, pp. 273-280
- [30] M Raghavan ang G. Thomas: Met. Trans., volume 2, 1971, p. 3433
- [31] E. Kuzmann, A. Vertes, S. Nagy, F. Köhegyy et G. Tibiassy: Hyperfine Interactions 45, 1989, pp. 373-379
- [32] J. A. Peters, B. Kolk et A. L. Bleloch: Hyperfine Interactions 28,1986, pp. 1051-1054
- [33] G Brauer et R. Lesser: Z. Metallkunde, 30, 1949, p. 487
- [34] V. Moisy Maurice, rapport CEA R.5127, 1981, p. 10
- [35] K. Narita: Trans. ISIJ, 15, 1975, pp. 145-152
- [36] W. Roberts et A. Sandberg: Swedish Institute for Metals Research, Report n° IM-1489, Stockholm, 1980
- [37] K. J. Irvine et al.: J. of Iron Steel Institute, 1967, vol. 205, pp. 161-182
- [38] R. C. Sharma, V. K. Lakshmanan et J. S. KirKaldy: Met. Trans. A, 15, 3, 1984, pp. 545-553
- [39] H. Nordberg et B. Aronsson: JISI, 206, 1968, p. 1263
- [40] V. K. Lakshmanan et J. S. Kirkaldy: Met. Trans. A, 15, 3, 1984, pp. 511-544
- [41] M. Pelletier: rapport CEA R/5131, décembre 1981
- [42] J. G. Speer: Met. Trans. A, 18, 2, 1987, pp. 211-222
- [43] J. P. Naylor: Met. Trans., vol. 10A, 1979, pp. 861-873
- [44] J. Lueg: Dissertation, Ruhr-Universität, Bochum, 1990
- [45] V. G. Gavriljuk et S. P. Jephimenko: Proc. 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, Stahl Eisen, G. Stein and H. Witulski Edts, 1990, pp. 11-21
- [46] H. Berns: Steal Research 63, 1992, N) 8, pp. 343-347
- [47] O. M. Akselsen, O. Grong et J. K. Solberg: Materials Science and Technology, Août 1987, volume 3, pp. 649-655

CHAPITRE V

EVOLUTION MICROSTRUCTURALE DE LA MARTENSITE AU COURS DU REVENU

CHAPITRE V: EVOLUTION MICROSTRUCTURALE DE LA MARTENSITE AU COURS DU REVENU.

Ce chapitre est consacré à l'évolution microstructurale au cours de traitements thermiques, de deux aciers martensitiques à 10-12% de chrome, et respectivement 0,11% et 0,24% d'azote. Après un bref rappel bibliographique des séquences de précipitation et des mécanismes de restauration et de recristallisation se produisant dans les martensites au cours du revenu, nous exposerons plus particulièrement les résultats obtenus lors de maintiens en température entre 200°C et 800°C, et nous discuterons la cinétique des différents mécanismes mis en jeu.

V.1) RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

V.1.1) Vieillessement de la martensite

La transformation martensitique des aciers est une transformation hors équilibre qui conduit à une phase métastable, la martensite. Au cours d'un traitement thermique, cette solution solide métastable va tendre vers un état d'équilibre et le matériau évolue vers une structure dite de "martensite revenue".

Plusieurs phénomènes dépendant évidemment de la température et de la durée du traitement considéré, et de la composition chimique de l'alliage, interviennent au cours du vieillissement de la martensite. Ce sont essentiellement des mécanismes d'élimination des défauts cristallins (interstitiels, dislocations, lacunes...) et des mécanismes de précipitation résultant de l'affinité chimique entre les éléments [1]. En général, l'évolution microstructurale des aciers martensitiques comprend d'abord un stade de restauration de la structure déformée (se traduisant par une diminution de la densité de dislocations et la formation et le réarrangement de sous-joints [2]), puis un stade de recristallisation de la structure restaurée.

Beaucoup d'études concernent le vieillissement des martensites fer-carbone et des aciers alliés de structure martensitique au carbone, tant du point de vue des phénomènes de précipitation que des phénomènes de restauration [3,4,5,6]. Par ailleurs, il est particulièrement édifiant de noter que la restauration et la recristallisation se produisent respectivement dès 400°C et dès 650°C dans les aciers Fe-C [2].

En ce qui concerne l'influence de l'azote sur les mécanismes d'évolution de la structure martensitique au cours du revenu, la plupart des auteurs s'intéresse uniquement à la précipitation et/ou à la préprécipitation dans des systèmes binaires fer-azote, voire ternaires fer-carbone-azote [7,8,9,10]. A l'heure actuelle, il existe un manque d'études approfondies traitant

de l'évolution microstructurale et de la redistribution des atomes d'azote lors des traitements thermiques des aciers à forte teneur en azote. La plupart des travaux se limitent à l'identification des précipités en faisant abstraction des cinétiques de précipitation [11,12].

Or les perspectives offertes par les potentialités des aciers martensitiques à l'azote justifient les efforts de recherche entrepris en vue d'une meilleure compréhension des divers processus microstructuraux survenant au cours du revenu.

V.1.2) Séquences de précipitation

V.1.2.1) Schémas de précipitation dans les aciers inoxydables martensitiques au carbone

Les différents types de précipités identifiés dans les aciers inoxydables martensitiques sont répertoriés ici en fonction du domaine de température considéré.

V.1.2.1.a) Etat hypereffé

Pour les aciers à bas carbone (# 0,1%C en poids), la température de début de transformation martensitique au refroidissement M_s est souvent trop élevée ($\geq 400^\circ\text{C}$) pour que l'on puisse s'affranchir des phénomènes "d'auto-revenu". Il y a alors précipitation de cémentite Fe_3C sous forme de fines plaquettes intralattes, dans les premières lattes formées lors du refroidissement [13].

V.1.2.1.b) Revenu entre 200°C et 400°C

Un revenu de quelques heures entre 200°C et 400°C généralise la précipitation de cémentite à l'ensemble des lattes [14]. La présence d'éléments d'alliage fortement carburigènes tend à retarder cette précipitation en abaissant l'activité du carbone [15].

V.1.2.1.c) Revenu entre 450°C et 550°C

Ce domaine de températures se caractérise par un phénomène de durcissement secondaire de faible amplitude. Ce comportement est dû à la précipitation de particules intragranulaires de types M_7C_3 , $\text{Cr}_2(\text{CN})$ et/ou Mo_2C [4,16].

V.1.2.1.d) *Vieillessement entre 600°C et 800°C*

Ces températures occasionnent une précipitation abondante de carbures de types $M_{23}C_6$, M_6C et/ou M_7C_3 dans les joints de lattes ou aux anciens joints de grains austénitiques. En présence de niobium et de vanadium, il peut y avoir précipitation intragranulaire de carbures de type NbC, V_4C_3 et/ou (Nb,V)C [4,16].

Des teneurs élevées en cobalt et en molybdène (12% Cr, 10% Co, 6% Mo) conduisent à la formation d'un composé intermétallique Mo-Cr-Co [17].

En présence de molybdène et/ou de tungstène, il a précipitation de phases de Laves Fe_2Mo et/ou Fe_2W à partir d'environ 10 heures de maintien à 650°C, ou 100 heures à 600°C [18]. Fujita et al. suggèrent une stabilisation du composé Fe_2Mo avec la teneur en vanadium de l'acier, stabilisation qu'ils attribuent à la dissolution de V dans Fe_2Mo . Ce phénomène conduit à la formation de $(Fe,Cr,V)_2Mo$ de stabilité thermique plus grande [18].

V.1.2.2) Influence de l'azote sur les phénomènes de précipitation

Au cours d'un traitement thermique de vieillissement, les aciers martensitiques à forte teneur en azote se décomposent par des phénomènes de précipitation. Les différents stades de cette précipitation se distinguent toutefois de ceux qui existent dans les aciers classiques au carbone. En présence d'azote, la précipitation des carbures incohérents M_7C_3 est supprimée au profit des nitrures de types CrN et/ou Cr_2N [19]. Ces nitrures sont souvent beaucoup plus cohérents que les carbures avec la matrice martensitique. Il en résulte une distribution plus homogène des particules, une croissance retardée et un durcissement secondaire plus marqué [19,20].

V.1.2.3) Résistance au survieillessement

La dureté élevée de la martensite à l'état trempé est l'une des caractéristiques recherchées pour l'élaboration des "aciers à outils", par exemple [19]. Cependant, en vue de leurs applications dans les centrales thermiques, la ductilité et la ténacité des aciers martensitiques après trempe chutent à des valeurs industriellement inacceptables. La structure doit donc être adoucie par un traitement de revenu approprié. L'optimisation de ce traitement final permet alors d'obtenir le compromis recherché entre la résistance mécanique et la ductilité de l'alliage.

La nécessité d'aboutir à un niveau acceptable de ténacité et de ductilité impose d'utiliser les températures de revenu les plus élevées possibles. Il est alors indispensable, si l'on veut conserver une excellente résistance mécanique de limiter les phénomènes de survieillessement, qui sont liés à la restauration et à la recristallisation de la structure écrouie, ainsi qu'au grossissement des particules [20]. Ce retard à un adoucissement de la structure est

obtenu par la formation de fins précipités de Cr_7C_3 et de Cr_2N . La présence d'azote stabilise Cr_2N aux dépens de Cr_7C_3 avec pour conséquence un durcissement secondaire plus intense. Le molybdène et le vanadium ont également un effet favorable sur la précipitation de Cr_2N , avec une tendance à substituer une partie du chrome de façon à former des particules $(\text{Fe},\text{Mo},\text{V})\text{N}_2$ [20]. Or il est bien connu maintenant que les nitrures sont beaucoup plus fins que les carbures à conditions de vieillissement identiques, du fait de leur croissance plus lente.

V.1.3) Evolution microstructurale de la martensite

Une structure écrouie contient un excédent d'énergie sous forme de dislocations, lacunes, interstitiels... Cet excès d'énergie constitue la force motrice des phénomènes de restauration et de recristallisation.

V.1.3.1) Restauration

L'évolution de la structure au cours du stade de restauration est essentiellement suivie par des techniques de microscopie électronique en transmission [2], mais elle peut également être mise en évidence par des variations de propriétés mécaniques [21] (dureté, résistance en traction ...) ou de propriétés physiques [1] (résistivité, dilatométrie...) qui se traduisent par un adoucissement de la structure.

A partir d'une température de revenu proche de 400°C , la densité de dislocations diminue dans les martensites Fe-C, les dislocations restantes se réarrangeant sous forme de réseaux qui deviennent de mieux en mieux définis lorsque que la température et/ou la durée du maintien augmentent. La morphologie des lattes de martensite est quant à elle particulièrement stable. Leur épaisseur moyenne croît relativement lentement que ce soit en fonction de la température ou du temps de revenu.

Dans les premiers temps du revenu, l'évolution structurale est régie:

- par la réduction du nombre des défauts ponctuels par migration, et annihilation réciproque ou élimination en des puits (dislocations, joints...),
- par l'annihilation mutuelles des dislocations de signes opposés dans les parties les plus denses des écheveaux et la résorption de boucles,
- la polygonisation des dislocations subsistantes en réseaux stables par glissement et montée.

V.1.3.2) Recristallisation

Lors du recuit d'une structure écrouie, et après un stade de restauration plus ou moins important, il y a en général recristallisation de la structure. Cette étape se traduit par la germination de nouveaux grains aux endroits les plus déformés, et par la croissance de ces

grains fortement désorientés par rapport à leur environnement aux dépens des grains écrouis d'origine. La structure passe alors par divers stades intermédiaires caractérisés par la coexistence de grains recristallisés et de sous grains restaurés ou en cours de restauration. Lorsque la recristallisation est terminée, la structure est composée de grains ne contenant plus de traces (dislocations) de la déformation initiale due à la transformation martensitique.

V.1.4) Conclusions

Ce paragraphe met en évidence le manque d'études des cinétiques de restauration et de recristallisation, mais surtout de précipitation dans les aciers martensitiques à forte teneur en azote. Il convient également de caractériser les évolutions de la nature et de la fraction volumique des précipités, afin de cerner les influences respectives de ces paramètres sur le comportement mécanique des états vieillis.

V.2) RESULTATS

V.2.1) Mise en évidence de l'évolution structurale de la martensite au cours du traitement thermique

V.2.1.1) Traitements thermiques isochrones de 1 heure

Les aciers M1 et M2 ont subi un maintien d'une durée de 1 heure à des températures comprises entre 200°C et 800°C suivi d'un refroidissement à l'air. Les modifications de la microstructure sont caractérisées par mesures de dureté Vickers sous une charge de 30kg, diffraction des rayons X et métallographie.

V.2.1.1.a) Dureté

Le tableau V-A relie les mesures de dureté effectuées sur les aciers M1 et M2 à la température de vieillissement. Il distingue également les cas des deux types de recuit d'austénitisation étudiés au chapitre précédent.

Les courbes de la figure V-1 illustrent cette influence de la température de maintien sur la dureté des échantillons. Trois domaines de température peuvent être différenciés:

- entre 200°C et 300°C, la dureté évolue peu par rapport à l'état hyperefflué.
- entre 300°C et 500°C, on observe un léger accroissement de dureté.
- entre 500°C et 800°C la dureté chute de façon considérable.

température de vieillissement (°C)	Hv30 (M1 austénitisé 30' à 1050°C)	Hv30 (M1 austénitisé 30' à 1150°C)	Hv30 (M2 austénitisé 30' à 1150°C)
*H	424 ± 10	438 ± 10	489 ± 10
200	430 ± 10	441 ± 10	493 ± 10
300	433 ± 10	442 ± 10	495 ± 10
400	442 ± 10	467 ± 10	524 ± 10
500	447 ± 10	486 ± 10	549 ± 10
600	378 ± 10	385 ± 10	433 ± 10
700	300 ± 10	304 ± 10	300 ± 10
800	292 ± 10	298 ± 10	246 ± 10

*H: état hypertrempé

Tableau V-A: variations de la dureté avec la température des vieillissements isochrones.

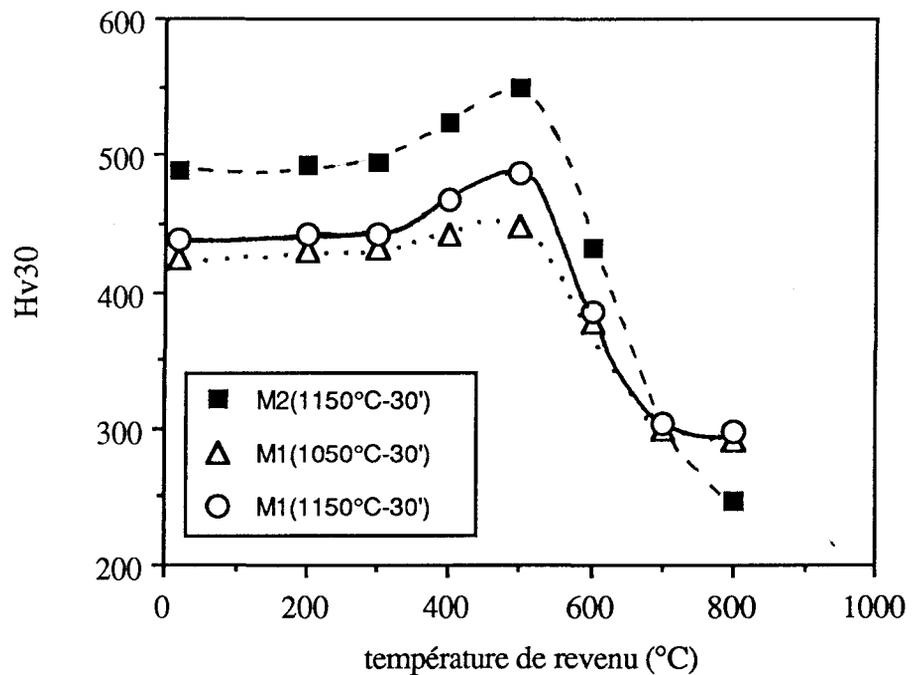


Figure V-I: influence de la température de vieillissement sur la dureté des échantillons.

Qualitativement, l'évolution de dureté est sensiblement la même pour les trois familles d'échantillons étudiés. Sur l'intervalle [200°C-500°C], les différences de dureté observées entre les échantillons pris à l'état hypertrempé se maintiennent jusqu'au pic. Au contraire, sur

l'intervalle [600°C-800°C], les différences de dureté sont beaucoup moins marquées entre les trois types d'échantillons. On notera également que la hiérarchie des duretés entre les aciers M1 et M2 s'inverse aux températures de maintiens supérieures à 700°C.

V.2.1.1.b) Paramètre cristallin

La figure V-2 présente l'évolution du paramètre cristallin ($a_{\alpha'}$) des aciers M1 et M2 austénitisés 30 minutes à 1150°C. Les mesures de $a_{\alpha'}$ effectuées par diffractométrie X sont précisées dans le tableau V-B.

température de vieillissement (°C)	$a_{\alpha'}$ (nm) - M1 austénitisé 30' à 1150°C	$a_{\alpha'}$ (nm) - M2 austénitisé 30' à 1150°C
*H	0,2877 ± 0,0003	0,2882 ± 0,0003
200	0,2875 ± 0,0003	0,2880 ± 0,0003
300	0,2875 ± 0,0003	0,2879 ± 0,0003
400	0,2874 ± 0,0003	0,2877 ± 0,0003
500	0,2873 ± 0,0003	0,2873 ± 0,0003
600	0,2872 ± 0,0003	0,2873 ± 0,0003
700	0,2874 ± 0,0003	0,2871 ± 0,0003
800	0,2874 ± 0,0003	0,2872 ± 0,0003

*H: état hypertrempé

Tableau V-B: influence de la température de vieillissement sur le paramètre cristallin.

Les paramètres cristallins des aciers M1 et M2 diminuent continûment sur l'intervalle [20°C-550°C]. Cependant M2 possède un paramètre de réseau très supérieur à celui de M1. On retrouve dans cette caractéristique la conséquence de l'enrichissement en interstitiels de la solution solide de l'acier M2 (chapitre IV).

Aux températures de revenu supérieures à 550°C, le comportement de deux alliages diffère: en effet, $a_{\alpha'}(M2)$ se stabilise autour d'une valeur moyenne proche de 0,2873 nm, alors que $a_{\alpha'}(M1)$ tend à réaugmenter à partir de 700°C.

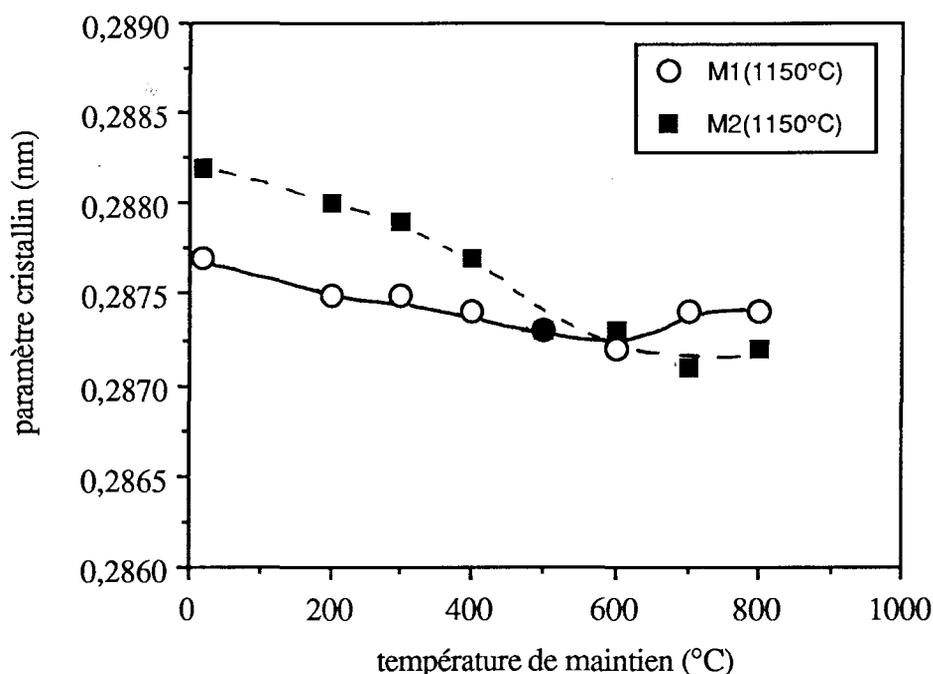


Figure V-2: évolution du paramètre cristallin des aciers M1 et M2 avec la température de revenu.

V.2.1.1.c) Largeur à mi-hauteur de la raie $(220)_{\alpha'}$

Le tableau V-C et la figure V-3 montrent l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la raie $(220)_{\alpha'}$ ($l_{\alpha'}$) sur les diffractogrammes X enregistrés à partir des deux nuances d'aciers austénitisés à 1150°C.

Aux températures de vieillissement supérieures à 600°C, $l_{\alpha'}$ diminue fortement et plus particulièrement dans le cas de l'acier M2. A première vue, l'alliage M2 semble plus sensible au phénomène de restauration que M1, puisque $l_{\alpha'}$ est réputé rendre compte de ce phénomène. Il convient également de remarquer que cette déduction s'accorde bien avec l'adoucissement plus marqué de l'acier M2.

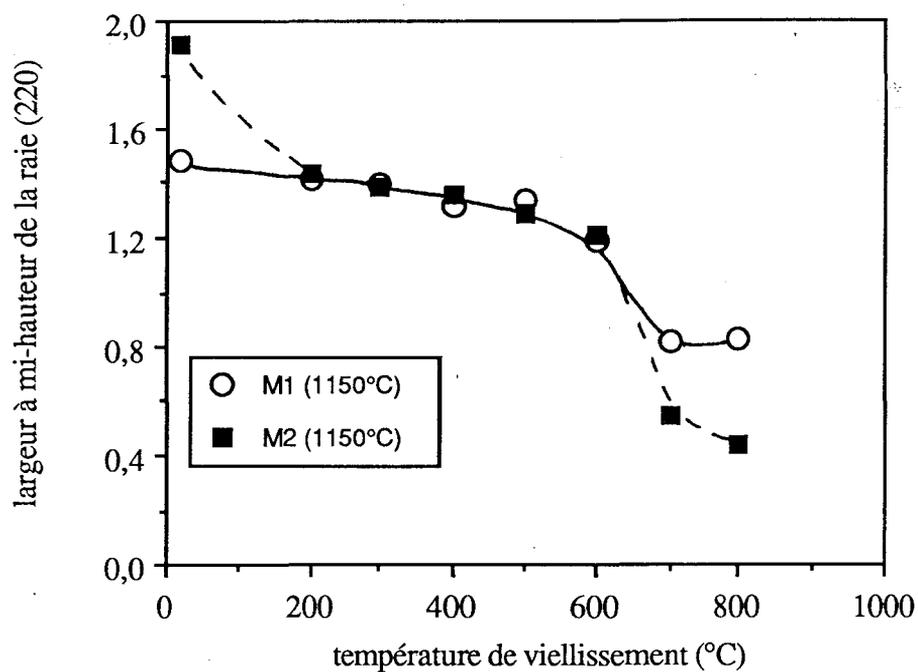


Figure V-3: variation de $l_{\alpha'}$ avec la température des traitements thermiques.

température de vieillissement (°C)	largeur à mi-hauteur de la raie (220) _{α'} - M1(1150°C-30')	largeur à mi-hauteur de la raie (220) _{α'} - M2(1150°C-30')
*H	1,482°	1,615°
200	1,419°	1,432°
300	1,391°	1,381°
400	1,320°	1,353°
500	1,333°	1,291°
600	1,188°	1,214°
700	0,822°	0,548°
800	0,826°	0,441°

*H: état hypertrempé

Tableau V-C: relation entre la température de revenu et la largeur à mi-hauteur de la raie (220)_{α'}

V.2.1.1.d) Aspect métallographique

Les figures V-4, V-5 et V-6 permettent de relier l'aspect métallographique des échantillons à la température de revenu. Qualitativement, il y a peu d'évolution de la structure pour des températures de vieillissement inférieures à 500°C. Aux températures supérieures, et uniquement dans le cas de l'acier M1, les anciens joints de grains austénitiques sont clairement visibles quelle que soit la température d'austénitisation; parallèlement, le contraste dû à la structure en paquets de lattes de la martensite s'estompe progressivement.

Le cas de l'acier M2 est totalement différent. Les anciens joints austénitiques n'ont jamais été mis clairement en évidence, et la microstructure en lattes est d'autant plus grossière que la température augmente.

V.2.1.2) Revenus isothermes à 450°C et 500°C

Les revenus isochrones conduisent à un durcissement de la martensite sur l'intervalle de température [200°C-500°C]. En conséquence, il nous a paru judicieux de préciser l'intensité du durcissement possible, en faisant subir aux échantillons des revenus de plus longues durées (entre 1h et 100h) à 450°C et 500°C. Ces températures ont été choisies car elles conduisent au maximum de dureté des échantillons après 1 heure de maintien.

V.2.1.2.a) Dureté

Les tableaux V-D et V-E regroupent les mesures de dureté effectuées sur les aciers M1 et M2 trempés depuis 1150°C, puis traités à diverses températures.

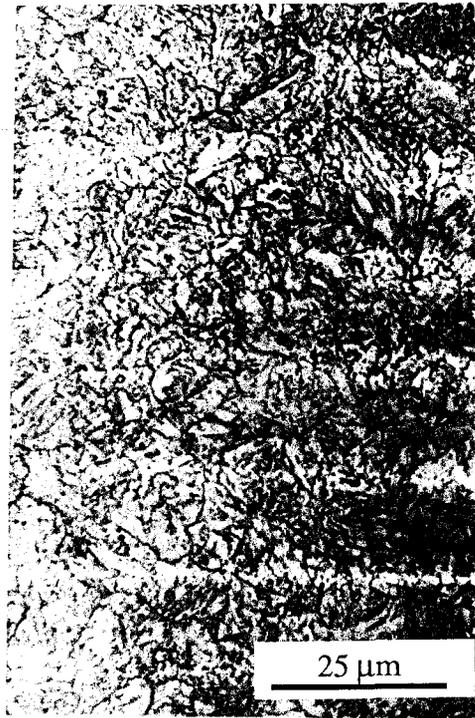
=> 450°C

durée du maintien à 450°C (h)	Hv30 (M1 austénitisé 30' à 1150°C)
1	470 ± 10
2	470 ± 10
3	471 ± 10
5	473 ± 10
10	471 ± 10
17	470 ± 10

Tableau V-D: évolution de la dureté de l'acier M1 avec la durée du maintien à 450°C.



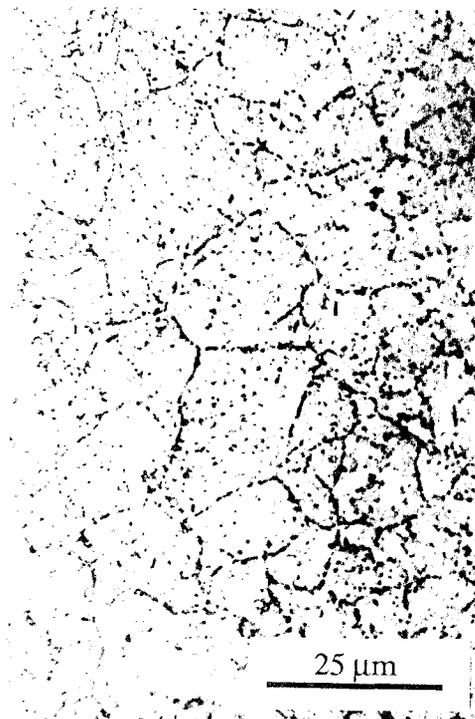
a



b



c



d

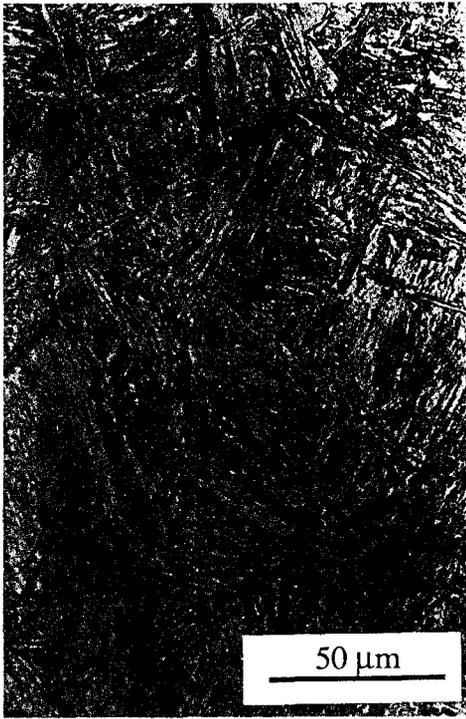
Figure V-4: influence du traitement thermique sur la microstructure de l'acier M1 austénitisé 30' à 1050°C.

a) 300°C-1h

b) 500°C- 1h

c) 600°C-1h

d) 800°C-1h



a



b



c



d

Figure V-5: aspect métallographique de M1 suite à des maintiens isochrones de 1 heure.

a) 300°C

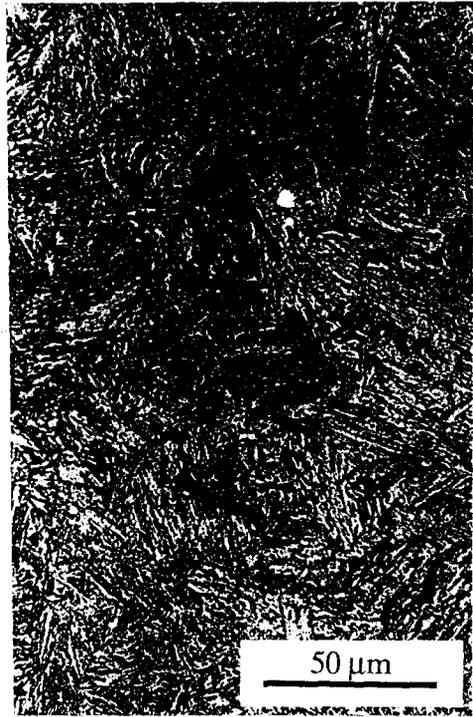
b) 500°C

c) 600°C

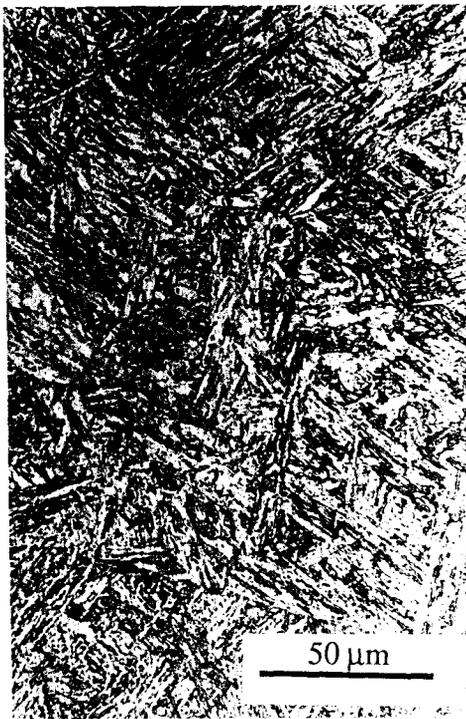
d) 800°C



a



b



c



d

Figure V-6: influence d'un maintien de 1 heure sur la microstructure de l'acier M2.

a) 300°C

b) 500°C

c) 600°C

d) 800°C

=> 500°C

durée du maintien (h)	Hv30 (M1 austénisé 30' à 1150°C)	Hv30 (M2 austénisé 30' à 1150°C)
0,5	478 ± 10	—
1	486 ± 10	550 ± 10
2	485 ± 10	546 ± 10
3	485 ± 10	529 ± 10
5	486 ± 10	534 ± 10
10	478 ± 10	536 ± 10
17	—	511 ± 10
100	480 ± 10	478 ± 10

Tableau V-E: variation de la dureté des aciers M1 et M2 avec la durée du maintien à 500°C.

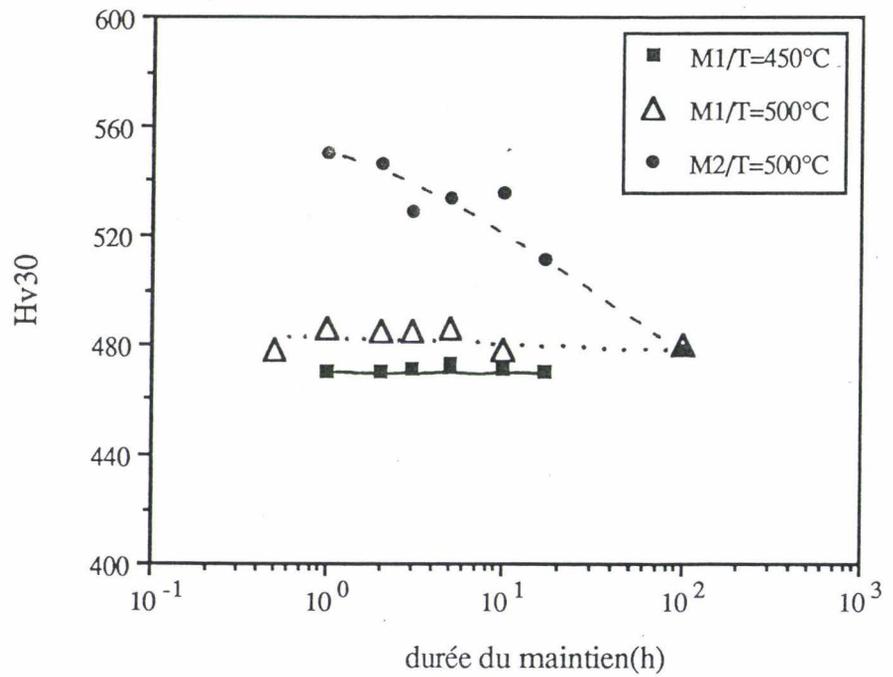


Figure V-7: évolutions de la dureté des échantillons avec la durée des maintiens isothermes à 450°C ou 500°C.

Les courbes de la figure V-7 montrent une différence de comportement entre M1 et M2 suite aux maintiens à 500°C. La dureté de l'acier M1 est très stable sur l'intervalle de temps étudié, au contraire la dureté de l'acier M2 décroît de façon continue et marquée, et devient égale à celle de M1 au bout de 100 heures de vieillissement.

V.2.1.2.b) Paramètre cristallin

Il y a peu d'évolution du paramètre cristallin de la martensite avec la durée du maintien à 500°C ainsi que l'attestent les résultats du tableau V-F.

durée du maintien à 500°C (h)	$a_{\alpha'}$ (nm) - M1 austénitisé 30' à 1150°C	$a_{\alpha'}$ (nm) - M2 austénitisé 30' à 1150°C
1	0,2873 ± 0,0003	0,2873 ± 0,0003
2	0,2874 ± 0,0003	0,2876 ± 0,0003
3	0,2871 ± 0,0003	0,2876 ± 0,0003
5	0,2874 ± 0,0003	0,2870 ± 0,0003
10	0,2874 ± 0,0003	0,2874 ± 0,0003
17	—	0,2875 ± 0,0003
100	0,2870 ± 0,0003	0,2867 ± 0,0003

Tableau V-F: influence de la durée du maintien à 500°C sur le paramètre cristallin.

V.2.1.2.c) Largeur à mi-hauteur de la raie $(220)_{\alpha'}$.

Nous n'avons constaté aucune évolution de la largeur à mi-hauteur de la raie $(220)_{\alpha'}$ avec la durée du maintien à 500°C aussi bien pour l'acier M1 que pour l'acier M2.

V.2.2) Caractérisation des états de précipitation.

La structure martensitique brute de trempe est une phase métastable, et lors d'un maintien en température la structure évolue de façon à atteindre l'état d'équilibre thermodynamique. L'un des mécanismes entrant en jeu au cours du vieillissement est l'élimination des interstitiels en sursaturation par des phénomènes de précipitation de carbures, nitrures et/ou carbonitrures. Ces différents précipités ont généralement un effet non négligeable sur les propriétés mécaniques des aciers martensitiques [3,4,6,11,22,23]. Toutes les études visant à une meilleure compréhension des phénomènes de précipitation dans ces matériaux ont donc un intérêt technologique évident.

V.2.2.1) Précipitation héritée du traitement d'austénitisation

La distribution des carbonitrures de niobium et de vanadium hérités du traitement d'austénitisation, n'évolue pas au cours des maintiens considérés.

Au contraire, les plaquettes de cémentite sont remises en solution aux températures supérieures à 600°C . Leur complète disparition n'est précédée ni par des variations dans les dimensions des particules, ni par un processus de sphéroidisation de la cémentite (figure V-8).

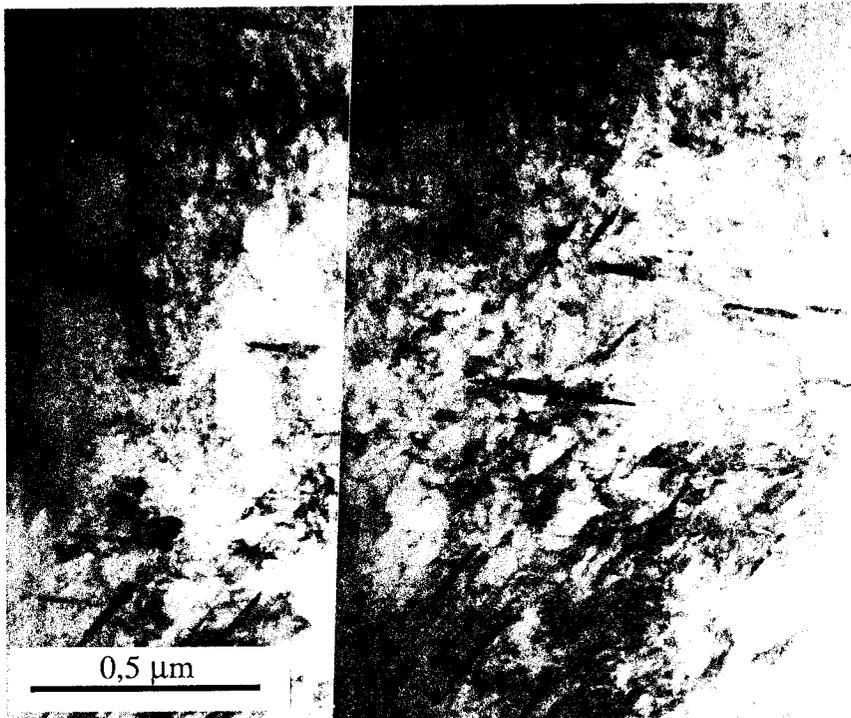


Figure V-8: Plaquettes de cémentite dans l'acier M1 homogénéisé 30 minutes à 1050°C et vieilli 1 heure à 500°C.

V.2.2.2) Phénomènes de précipitation

Les données relatives aux précipités rencontrés sont regroupées dans le tableau V-G.

V.2.2.2.a) *Etats vieillis entre 300°C et 500°C*

L'examen de lames minces en microscopie électronique en transmission ne révèle pas de modifications importantes de la densité des précipités dans les échantillons vieillis jusqu'à

500°C. Cependant, une étude plus approfondie permet de mettre en évidence des phénomènes de précipitation extrêmement fins à des températures aussi basses que 300°C. En effet, il semblerait que les échantillons contiennent outre les carbonitrures "d'élaboration", une densité notable de particules intragranulaires précipitant sur les dislocations (figure V.9).

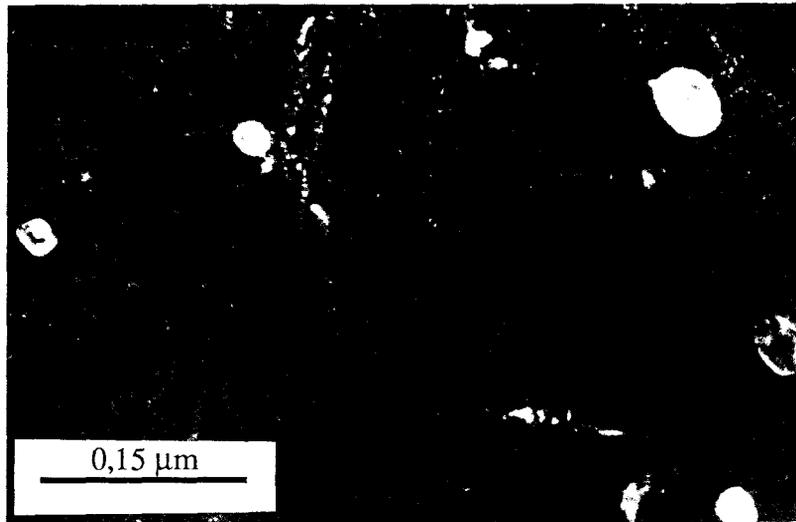
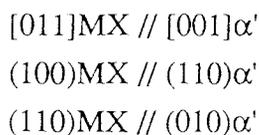


Figure V-9: précipitation fine de carbonitrures sur les dislocations dans l'acier M1 austénitisé à 1050°C et vieilli 1 heure à 300°C.

Ces fines particules possèdent la même structure cristallographique que les carbonitrures restant après le traitement d'homogénéisation. Les relations d'orientation entre ces précipités cubiques à faces centrées et la matrice martensitique sont les suivantes:



Ces relations cristallographiques dites de Baker-Nutting sont typiques des phases cubiques à faces centrées qui précipitent dans des matrices cubiques centrées [24].

Ces relations se retrouvent aussi en suivant la démarche de Jack [25] qui propose que les relations d'orientation précipités/matrice soient déterminées par un simple modèle de coïncidence entre d'une part, les atomes de métal entourant les interstitiels (C, N) dans le précipité et d'autre part, les atomes substitutionnels de la solution solide de la phase mère (martensite). Le résultat est illustré par la figure V-10 qui présente les relations cristallographiques entre l'octaèdre formé par les atomes substitutionnels de la martensite

cubique centrée α' et les atomes substitutionnels d'un précipité de structure cubique à faces centrées MX.

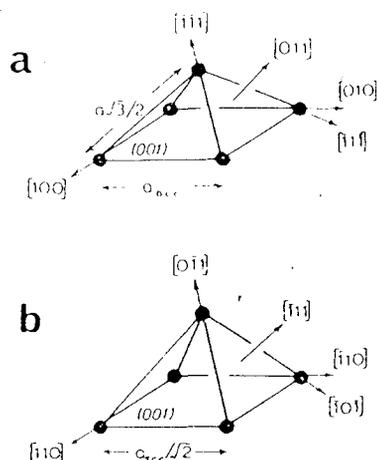


Figure V-10: orientation relative des octaèdres formés par les atomes substitutionnels dans des structures: a) cubique centrée b) cubique à faces centrées

Il est important de signaler que les précipités formés dans l'intervalle de températures [300°C-500°C] ont une cinétique de grossissement très lente puisque même pour un maintien de 10 heures à 500°C, il n'y a aucune évidence claire de phénomènes de précipitation dans les aciers.

Ainsi, les observations du type de celles de la figure V-9 sont d'une extrême rareté et l'existence de phénomènes de précipitation dans nos échantillons sur l'intervalle [300°C-500°C] se doit d'être confirmée par d'autres évidences expérimentales.

V.2.2.2.b) Etats vieillis entre 600°C et 800°C

Aux températures de maintien supérieures à 600°C, les échantillons présentent de façon évidente de nouvelles races de précipités.

Dès 600°C, et pour les deux nuances d'aciers, les joints de lattes sont marqués par des particules de morphologie sphéroïdale dont les dimensions n'excèdent pas une trentaine de nanomètres (figure V-11). Ces précipités ont été identifiés à des carbonitrides de chrome $Cr_2(C,N)$ de structure hexagonale ou orthorhombique. L'ambiguïté qui pèse sur la nature exacte de leur réseau cristallographique est susceptible d'être levée par la technique du faisceau convergent en microscopie électronique en transmission. Toutefois, le caractère complexe de la structure et le magnétisme des échantillons ne facilitent pas ce genre de travail, qui nécessite un

positionnement parfaitement eucentrique de l'échantillon. Une augmentation de la température de vieillissement s'accompagne d'un grossissement de ces particules dont la taille moyenne atteint 60 nm à 700°C (figure V-12) et 120 nm à 800°C (figure V-13).

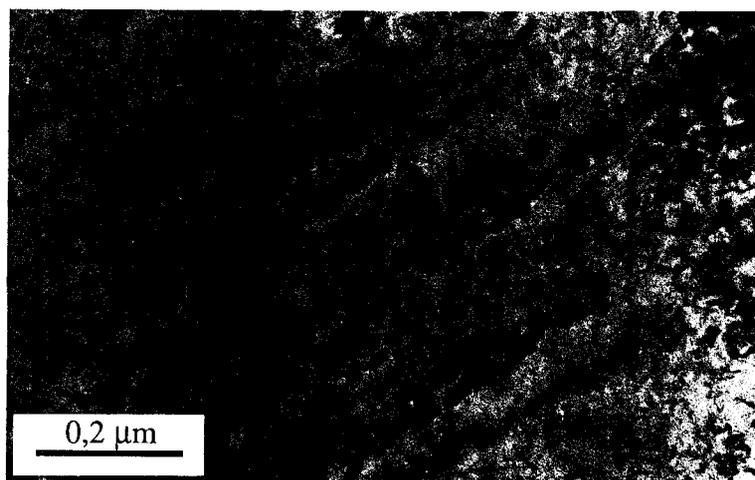


Figure V-11: précipitation intralatte de carbonitrides de type $Cr_2(C,N)$ dans l'acier M1 homogénéisé à 1150°C et vieilli 1 heure à 600°C.



Figure V-12: aspect de la précipitation de $Cr_2(C,N)$ dans les joints de lattes des échantillons vieillis 1 heure à 700°C - a) acier M1 b) acier M2



Figure V-13: précipités de type $Cr_2(C,N)$ dans l'acier M1 vieilli 1 heure à $800^\circ C$.

En plus de ces carbonitrides interlattes, les états vieillis contiennent de fins précipités intralattes de type Cr_2N en forme de plaquettes (figure V-14). Ces particules possèdent une structure cristallographique hexagonale et semblent vérifier les relations d'orientation suivantes avec la matrice martensitique.

$$\begin{aligned} <111>\alpha' // <110>Cr_2N \\ \{110\}\alpha' // \{100\}Cr_2N \end{aligned}$$



Figure V-14: aspect de la précipitation intralatte de nitrures de type Cr_2N dans les échantillons vieillis 1 heure à $700^\circ C$

a) acier M1

b) acier M2

Bien que ces deux familles de particules coexistent dans les deux aciers étudiés, leur fraction volumique diffère selon la nuance considérée. L'acier M1 contient en quantité plus importante les précipités interlattes de $\text{Cr}_2(\text{C},\text{N})$, sans qu'il soit possible de chiffrer cette différence, vu la densité très variable de la précipitation selon les joints de lattes. Au contraire, la nuance M2 se caractérise par une précipitation intralatte massive de nitrures Cr_2N (figure V-15).

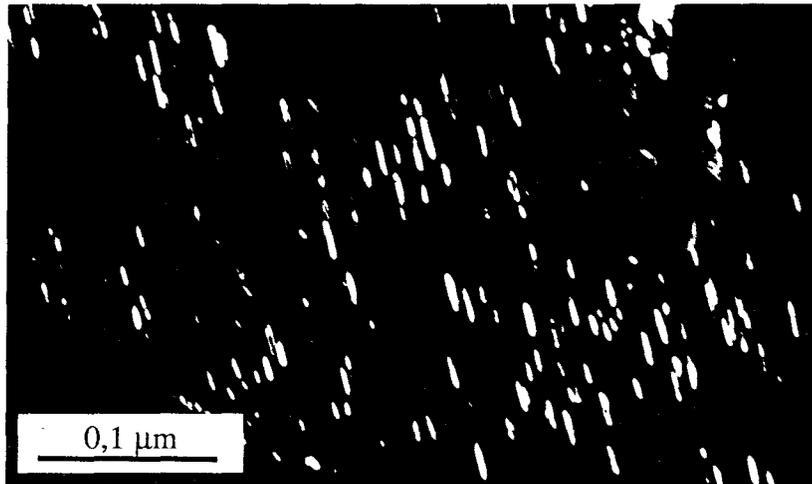


Figure V-15: fraction volumique importante de Cr_2N intralattes dans l'acier M2 suite à un vieillissement de 1 heure à 700°C.

La précipitation de carbures M_{23}C_6 dans les anciens joints de grains austénitiques se produit exclusivement dans la nuance M1 (figure V-16). Ces particules sont beaucoup plus massives que les $\text{Cr}_2(\text{C},\text{N})$ interlattes, ce qui peut résulter d'une diffusion plus rapide du chrome dans les joints de grains que dans les joints de lattes.

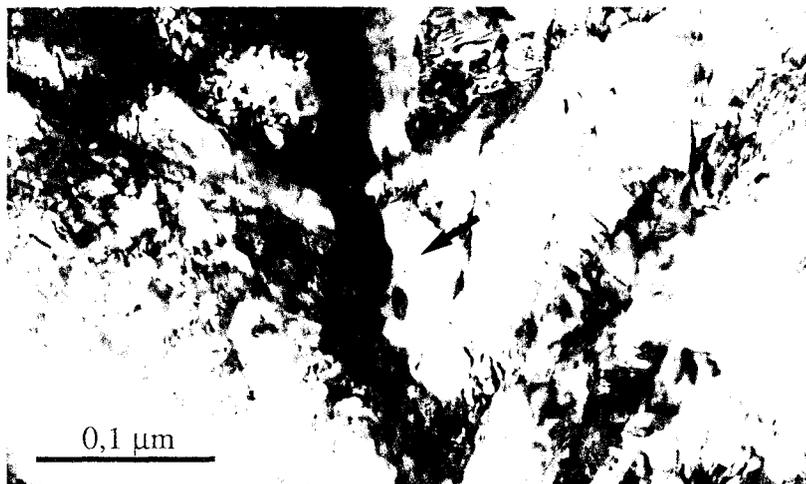


Figure V-16: précipitation de M_{23}C_6 dans les anciens joints de grains austénitiques - Acier M1 vieilli 1 heure à 700°C.

Ces différences dans les phénomènes de précipitation entre les deux aciers se retrouvent à l'échelle de la microscopie optique: les anciens joints de grains austénitiques sont parfaitement révélés par l'attaque chimique dans les échantillons de l'acier M1 vieilli à des températures supérieures à 600°C, au contraire du cas de l'acier M2 (figures V-4, V-5 et V 6).

D'autre part, après vieillissement, les aciers M1 et M2 contiennent une plus grande fraction volumique de carbonitrides intragranulaires de type (Nb,V)(C,N) que les états hypereutectés. Cette remarque semble résulter de la croissance de la précipitation fine sur les dislocations décrite précédemment.

Précipités	Structure cristallographique	Composition chimique
MX	cubique à faces centrées a = 0,442 nm	55 %Nb 45 %V
M ₄ X ₃	cubique à faces centrés a = 0,427 nm	75 %V 25 %Nb
Cr ₂ (C,N)	hexagonale a = 0,478 nm c = 0,444 nm ----- orthorhombique a = 0,488 nm b = 0,560 nm c = 0,444 nm	56 %Fe 30 %Cr 11%V 3 %Mo
Cr ₂ N	hexagonale a = 0,478 nm c = 0,444 nm	19 %Fe 62 %Cr 6 %V 13 %Mo
M ₂₃ C ₆	cubique à faces centrées a = 1,064 nm	35 %Fe 52 %Cr 1 %V 12 %Mo

Tableau V-G: caractéristiques des différents précipités rencontrés dans les états vieillis.

V.2.2.3) Etude dilatométrique des phénomènes de précipitation

L'étude en microscopie électronique en transmission a montré que des phénomènes de précipitation semblent se produire dès 300°C dans les aciers étudiés. Cependant, vu la grande difficulté à mettre en évidence ces précipités extrêmement fins, il nous a paru intéressant de confirmer les observations microscopiques par des méthodes indirectes de mise en évidence de la précipitation. La calorimétrie différentielle et la dilatométrie à haute résolution ont été utilisées à cette fin, avec des fortunes diverses. La calorimétrie n'a pas fourni de résultats exploitables. Au contraire, en dilatométrie, la précipitation de carbures, nitrures, et/ou carbonitrures appauvrit la matrice en interstitiels ce qui se traduit par une diminution du paramètre cristallin de la martensite. La conséquence directe de ces phénomènes de précipitation est l'apparition d'une légère contraction " Δl " lors de l'enregistrement de la dilatation de l'échantillon en conditions isothermes.

Cette contraction n'est toutefois pas directement égale à celle qui serait occasionnée par le simple appauvrissement en soluté de la matrice, du fait de la nature vraisemblablement "substitutionnelle" des précipités. La complexité des relations d'orientations entre le précipité et la matrice ne facilite pas l'estimation théorique de la contraction occasionnée par un type de précipités.

Les variations de dimensions des éprouvettes d'acier M1 ont été reliées à la température et à la durée des maintiens isothermes entre 300°C et 700°C. Le tableau V-H synthétise les différents résultats fournis par cette méthode d'investigation (l_0 est la longueur initiale de l'éprouvette).

Comme on l'a souligné précédemment, le but principal visé par les expériences de dilatométrie est de confirmer l'existence de phénomènes de précipitation pour des températures de vieillissement aussi basses que 300°C. Préalablement au dépouillement des enregistrements, il a été vérifié que l'élimination des lacunes de trempe pendant le vieillissement n'a pas d'effet sur les variations dimensionnelles des échantillons. Ces calculs sont basés sur l'évaluation des parcours quadratiques moyens des lacunes par "pipe diffusion" [26] à partir du coefficient d'autodiffusion dans des aciers martensitiques à 12% de chrome [27].

La figure V-17 présente l'évolution de la contraction des éprouvettes en fonction de la durée et de la température des différents maintiens isothermes. Il convient de remarquer qu'il n'y a pas de période d'incubation et que les phénomènes observés démarrent dès que la température d'essai est atteinte. En conditions isothermes, la contraction relative $\Delta l/l_0$ est extrêmement rapide dans les premiers stades du vieillissement, puis tend asymptotiquement vers une valeur finale qui correspond à une précipitation complète. D'autre part, quelle que soit la température de vieillissement, la durée nécessaire à une précipitation totale ne dépasse jamais 10 minutes. L'amplitude maximale de la contraction est obtenue pour un maintien à 500°C (figure V-18).

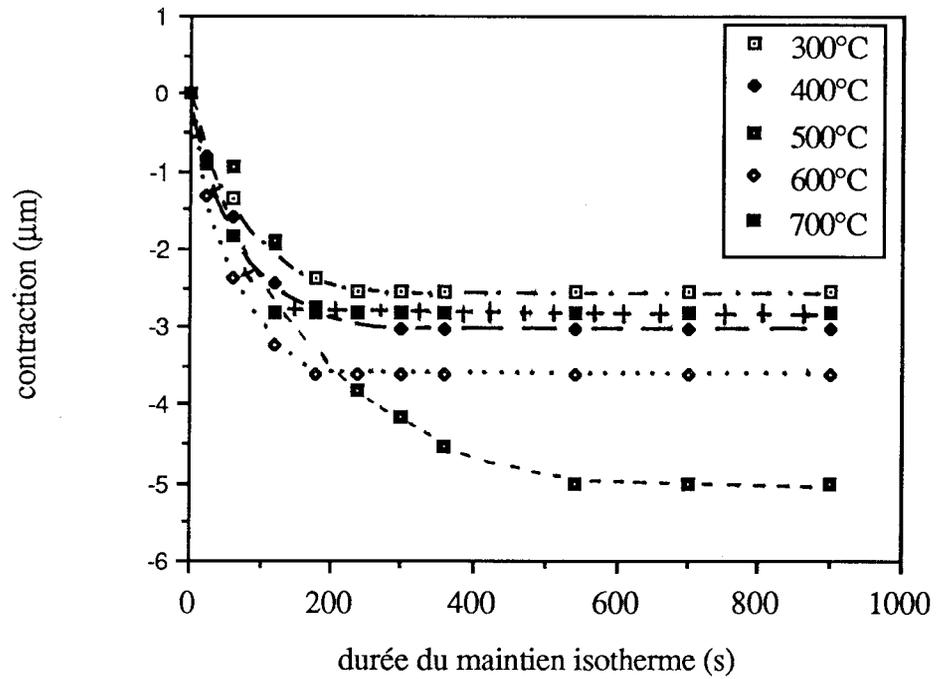


Figure V-17: contraction des éprouvettes de dilatométrie au cours de maintiens isothermes sur l'intervalle [300°C-700°C].

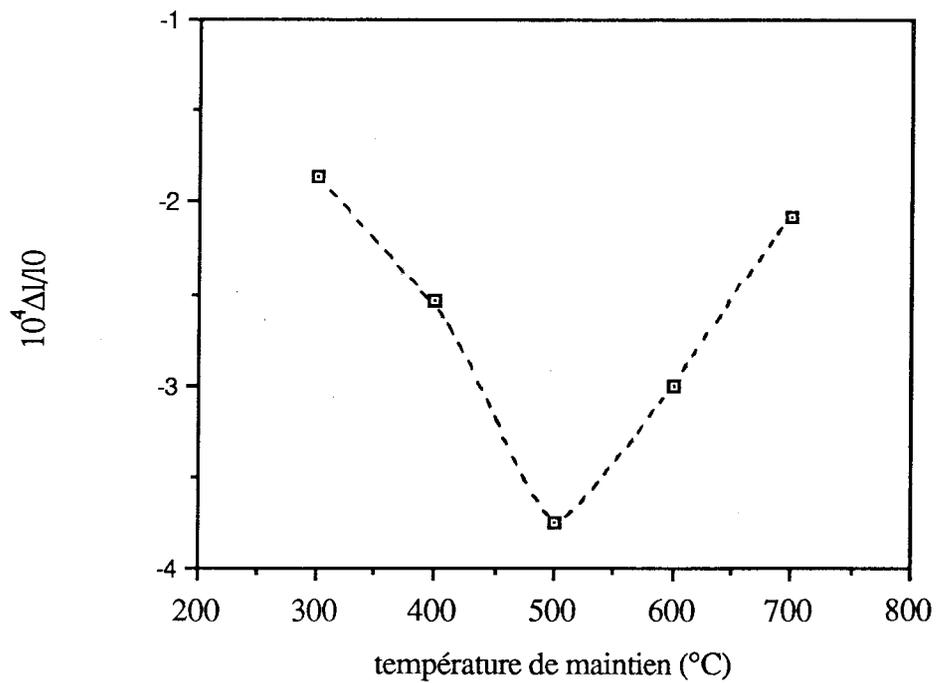


Figure V-18: influence de la température de maintien isotherme sur l'amplitude de la contraction relative des éprouvettes.

température de l'essai (°C)	amplitude relative de la contraction $10^4 \Delta l / l_0$	durée de la contraction (mn)	exposant de la cinétique de précipitation
300	-1,90	6	$n_1^*=1$ ----- $n_2^*=1,3$
400	-2,50	4,5	$n_1^*=1$ ----- $n_2^*=1,3$
500	-3,75	10	$n_1^{**}=1,25$ ----- $n_2^{**}=2,5$
600	-3,00	3,5	$n_1^*=1$
700	-2,10	2	$n_1^*=1,15$

* cinétique de Johnson-Mehl-Avrami

** cinétique d'Austin-Rickett

Tableau V-H: résultats des expériences de dilatométrie.

Un dépouillement minutieux des enregistrements met en évidence la simultanéité de plusieurs phénomènes de précipitation sur l'intervalle [300°C-500°C]. Cette caractéristique est visible sur les courbes de la figure V-19. Sur ces courbes, on a reporté l'évolution de la fraction transformée y en fonction du temps de maintien. La fraction transformée à un temps t , $y(t)$, est définie comme le rapport de la contraction enregistrée à cet instant t , $\Delta l(t)$ sur la contraction lorsque la réaction est terminée Δl_{finale} .

$$y(t) = \frac{\Delta l(t)}{\Delta l_{\text{finale}}}$$

Ce procédé d'analyse repose en première approximation sur le fait que, pour un type donné de précipités, $\Delta l / l_0$ est directement proportionnelle à la fraction volumique de précipités (f), et par conséquent proportionnelle au degré d'avancement de la réaction $y = f/f_0$ (avec f_0 fraction volumique finale de précipités).

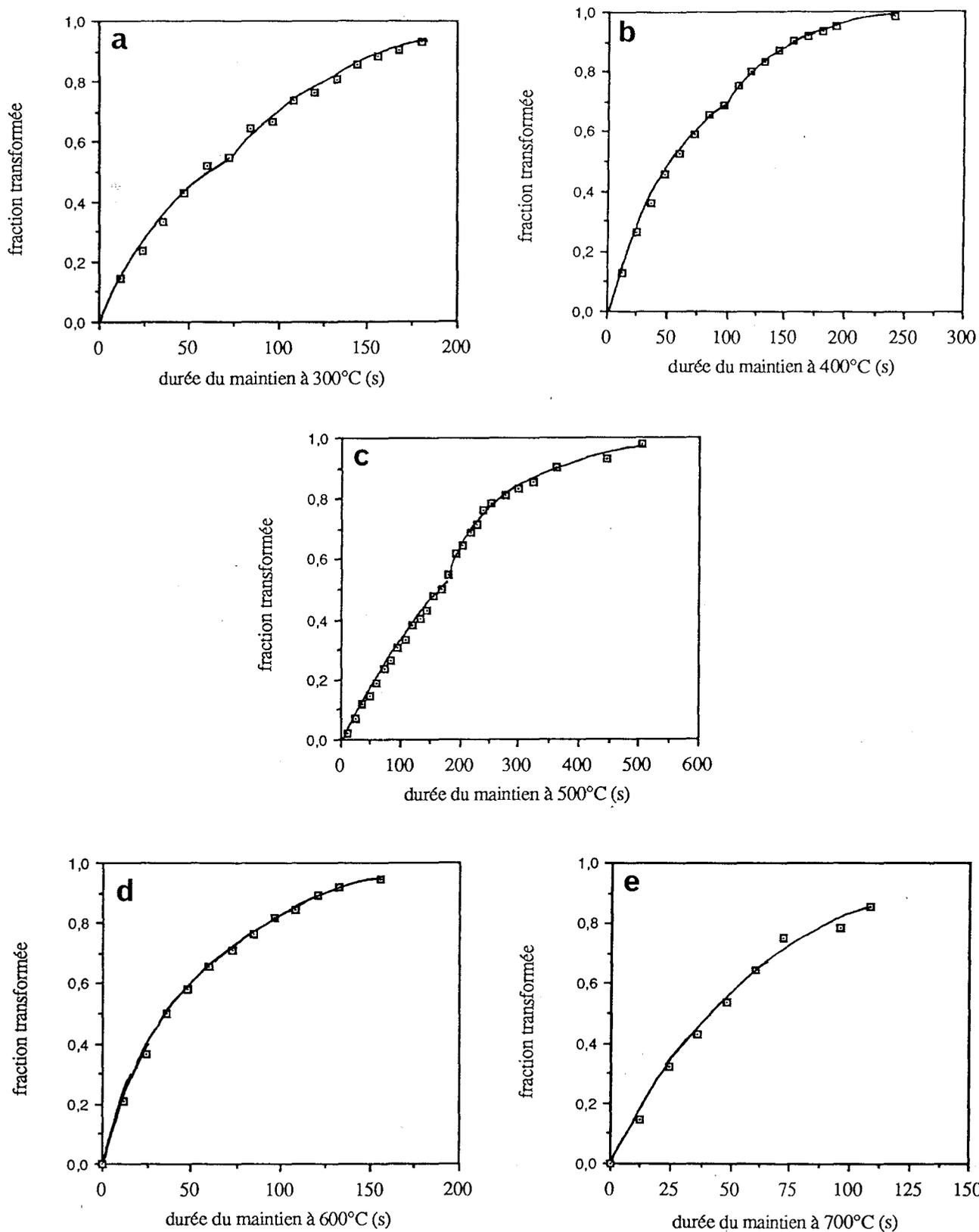


Figure V-19: évolution de la fraction transformée en fonction du temps de maintien, au cours des vieillissements isothermes.

a) 300°C b) 400°C c) 500°C d) 600°C e) 700°C

Les équations empiriques utilisées pour décrire les cinétiques isothermes d'une grande variété de réactions en phase solide dans les métaux se répartissent en deux grands types [28,29]:

• équations de Johnson-Mehl-Avrami (JMA)

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

où y est la fraction de phase "mère" transformée (dans notre cas la martensite) et k une constante. En supposant que k et n* sont des constantes indépendantes de y, on peut intégrer cette équation qui devient:

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

Cette forme d'écriture est connue sous le nom de cinétique de Johnson-Mehl-Avrami. Si les cinétiques expérimentales vérifient cette loi, la courbe $\log[\ln\{1/(1-y)\}]$ en fonction de $\log(t)$ est une droite de pente n*.

• équation d'Austin-Rickett (AR)

$$\frac{dy}{dt} = (1-y)^2 k_a^{n^{**}} t^{n^{**}-1}$$

qui, en supposant k_a et n^{**} constants, donne par intégration:

$$\frac{y}{1-y} = (k_a t)^{n^{**}}$$

Cette cinétique est appelée équation d'Austin-Rickett. Lorsque les cinétiques de précipitation isothermes vérifient une telle loi, la courbe $\log\{y/(1-y)\}$ en fonction de $\log(t)$ est une droite de pente n^{**} .

Les relations de JMA et de AR sont démontrables du point de vue théorique à partir d'hypothèses relatives aux stades de germination et de croissance [28,29]. Toutefois, et au contraire des relations de JMA, la démonstration des expressions de AR fait intervenir l'interférence entre le champ d'influence des diverses particules de seconde phase. Les relations de AR sont donc mieux adaptées dans le cas de fractions volumiques importantes de produits de transformation.

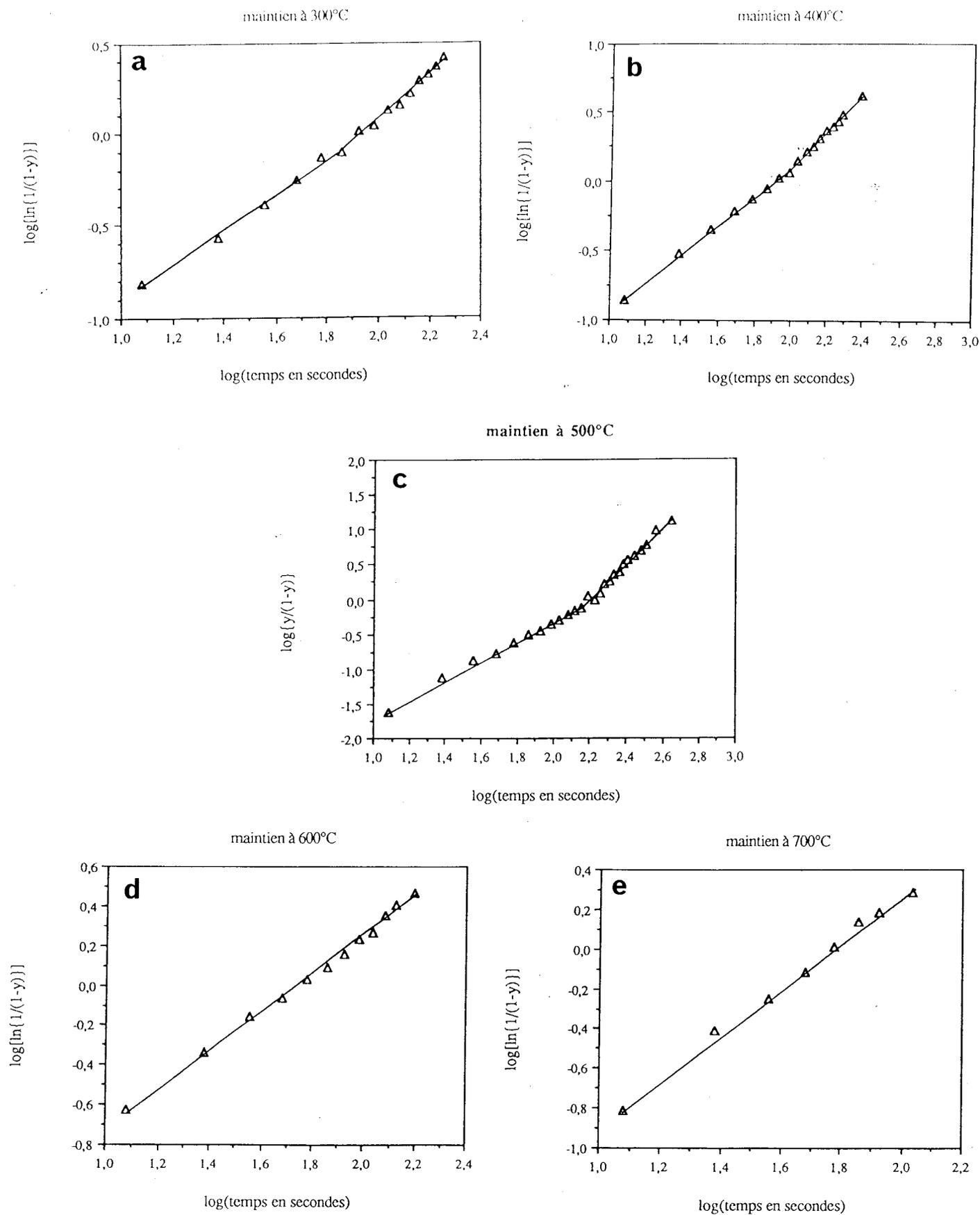


Figure V-20: étude cinétique des phénomènes de précipitation dans l'acier M1 vieilli sur l'intervalle [300°C-700°C].

a) JMA b) JMA c) AR d) JMA e) JMA

En dépit de la complexité des phénomènes de précipitation dans nos aciers, les différentes étapes des réactions observées vérifient une relation de Johnson-Mehl-Avrami, sauf dans le cas particulier de l'échantillon maintenu à 500°C pour lequel la cinétique d'Austin-Rickett s'applique mieux (figure V-20). Il est toutefois difficile d'accorder un sens physique à ces cinétiques déduites de la contraction globale des échantillons, alors qu'il serait nécessaire d'estimer la contraction engendrée par une seule réaction.

L'étude cinétique grossière entreprise ici, a cependant l'avantage de distinguer nettement l'existence d'au moins deux phénomènes de précipitation plus ou moins simultanés sur l'intervalle [300°C-500°C]. Cette méthode de dépouillement explique les deux valeurs de n^* et n^{**} dans le tableau V-H. Il en découle que nous ne pouvons pas accorder de signification physique particulière aux exposants n^* et n^{**} puisque le cas étudié fait intervenir plusieurs réactions de précipitation de façon simultanée [29].

V.2.3) Evolution structurale

V.2.3.1) Austénite

V.2.3.1.a) *Austénite retenue*

Nous avons vu au chapitre précédent que l'échantillon M1 dans l'état hypertrempé contenait environ 5% d'austénite retenue localisée entre les lattes de martensite. L'objet de ce paragraphe est d'étudier le comportement de cette seconde phase au cours du revenu de la martensite.

L'austénite retenue se déstabilise lors d'un maintien isochrone de 1 heure à des températures supérieures ou égales à 600°C. Au contraire, les échantillons vieillis pendant 1 heure entre 200°C et 550°C contiennent la même quantité d'austénite que les états hypertrempés (#5%). Ce dosage a été établi par diffractométrie des rayons X et spectrométrie Mössbauer. A titre d'exemple, la figure V-21 présente un spectre Mössbauer de l'échantillon M1 après un vieillissement de 1 heure à 450°C avec un spectre du même échantillon après homogénéisation et refroidissement à l'air. Il est particulièrement évident que la quantité d'austénite retenue n'a pas varié entre les deux traitements thermiques. La microscopie électronique en transmission confirme sans ambiguïté la présence d'austénite retenue interlatte dans les échantillons vieillis entre 200°C et 550°C (figure V-22).

D'autre part, il faut noter que la prolongation du vieillissement à 500°C jusqu'à des durées de 100 heures n'a aucune répercussion sur le pourcentage volumique d'austénite qui reste proche de 5%.

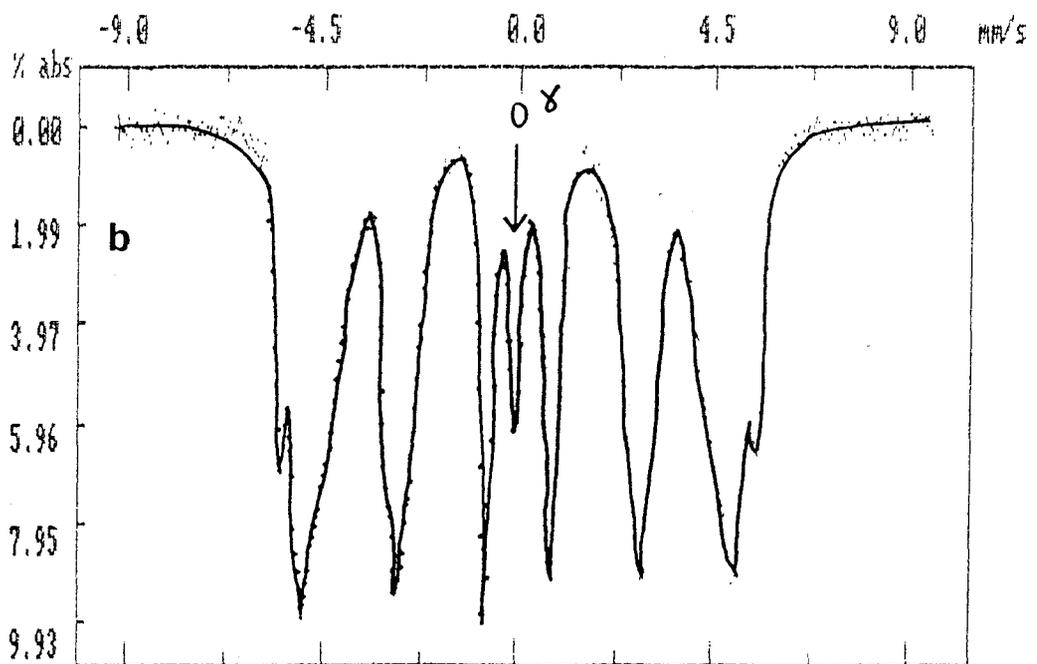
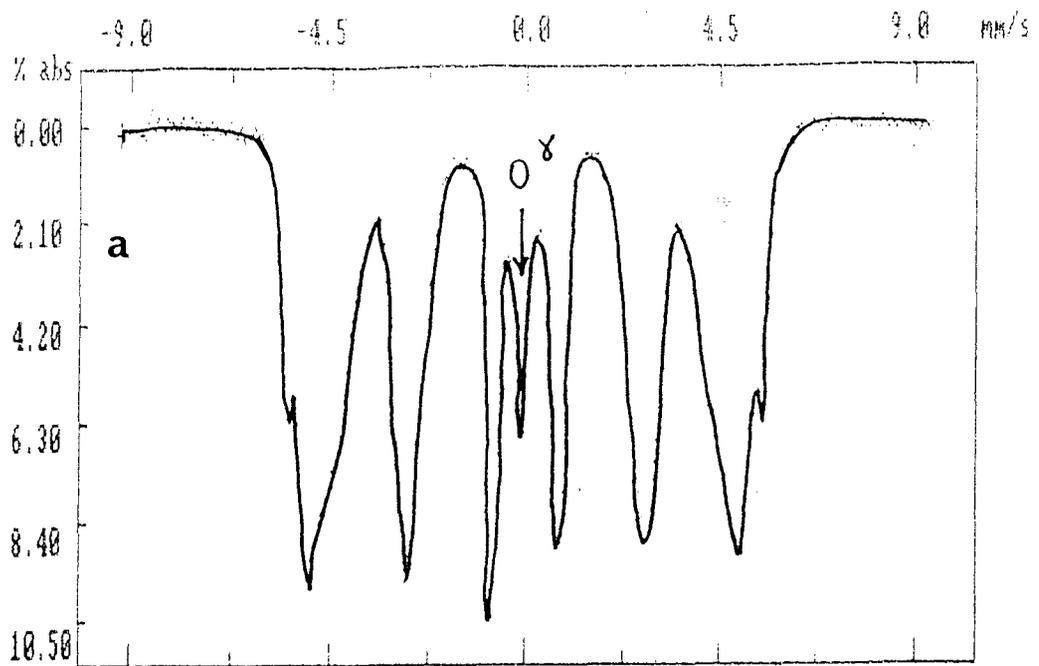


Figure V-21: spectres Mössbauer typiques de l'acier M1
 a) après une homogénéisation à 1050°C pendant 30' suivie d'une trempe à l'air.
 b) après un vieillissement de 1 heure à 450°C.

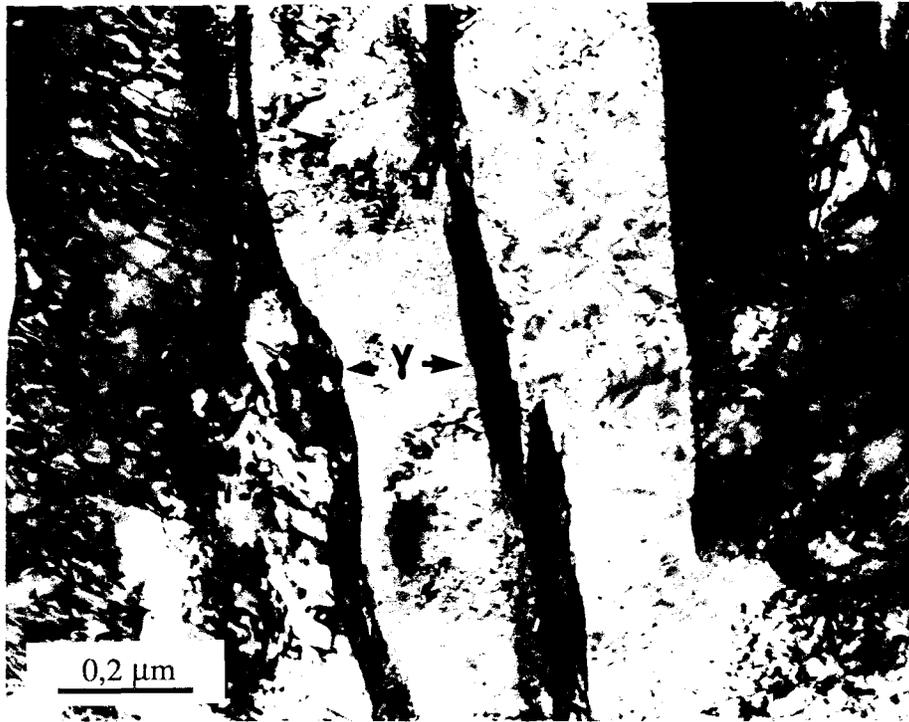
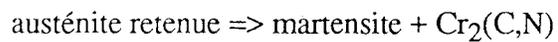


Figure V-22: austénite retenue interlattes dans l'acier M1 austénitisé pendant 30 minutes à 1150°C et vieilli 1 heure à 500°C.

Aux températures supérieures à 600°C, l'austénite retenue se transforme en martensite revenue conformément au schéma suivant (figure V-23):



La martensite issue de cette réaction adopte la même orientation cristallographique que la martensite adjacente, puisque les techniques de microscopie et de diffraction électroniques n'ont jamais permis de mettre en évidence des films de martensite interlattes.



Figure V-23: carbonitrides $Cr_2(C,N)$ issus de la décomposition de l'austénite retenue dans l'acier M1 vieilli 1 heure à 700°C.

V.2.3.1.b) Austénite de réversion

L'enregistrement de la dilatation vraie d'un échantillon, après maintien isotherme à 800°C, révèle l'existence d'une transformation martensitique au sein du matériau au cours de la trempe à l'air. Cette observation est conforme à la détection du point Ac_1 à la température de 796°C au chauffage. Par ailleurs, la température de transformation martensitique M_s de l'austénite de réversion est égale à 370°C.

En dernier ressort, au cours du refroidissement à l'air, cette austénite de réversion se retransforme entièrement en martensite, aucune technique d'investigation microstructurale n'ayant permis de déceler sa présence dans les échantillons vieillis à 800°C.

V.2.3.2) Restauration de la structure

La morphologie en lattes de la martensite est particulièrement stable, même pour des températures de vieillissement aussi élevées que 800°C. Ainsi l'épaisseur moyenne des lattes évolue très peu avec la température. D'autre part, il faut attendre 700°C pour commencer à voir des signes nets de réarrangements des dislocations en microscopie électronique en transmission. La figure V-24 présente un réseau presque parfait de dislocations dans l'échantillon M1 vieilli 1 heure à 800°C. La figure V-25 montre une vue générale de la martensite après un traitement thermique de 1 heure à 700°C. La comparaison de cette micrographie avec la figure IV-4 vérifie que la structure évolue vers un état moins déformé que dans l'état hyperefflué. La diminution de la densité de dislocations est assez nette, de même, la présence de petits grains atteste de l'efficacité du processus de restauration. Cette étude microscopique confirme la variation de la largeur à mi-hauteur de la raie $(220)_{\alpha'}$ ($l_{\alpha'}$) de la martensite avec la température de revenu (paragraphe V.2.1.c).

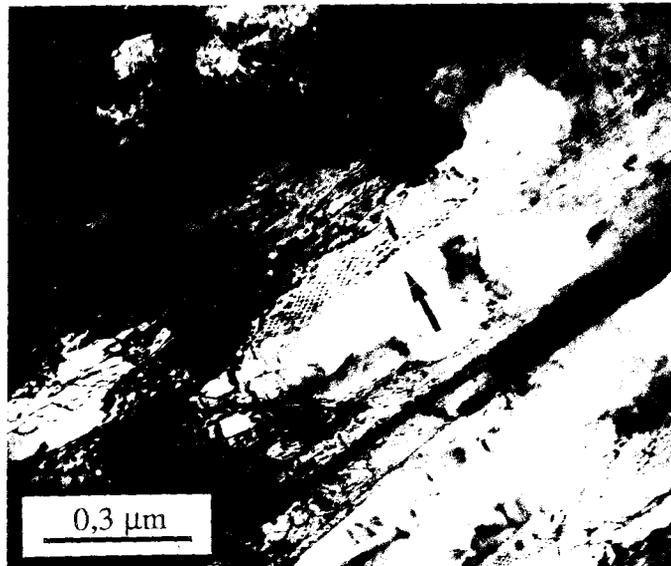


Figure V-24: réseau de dislocations dans l'acier M1 austénitisé 30' à 1050°C puis vieilli 1 heure à 800°C.



Figure V-25: aspect général de la microstructure de l'acier M1 après un traitement thermique de 1 heure à 700°C.

V.3) DISCUSSION

V.3.1) Phénomènes de précipitation

L'utilisation de la dilatométrie à haute résolution s'est avérée particulièrement fructueuse puisque son but essentiel était de valider les observations de microscopie électronique en transmission quant à l'existence des phénomènes de précipitation dans l'acier M1 à des températures aussi basses que 300°C. Il s'agit d'une précipitation de carbonitrides de type MX et de structure cubique à faces centrées, qui sont assimilés à des précipités de composition (Nb,V)(C,N) par identification avec les particules "d'élaboration" de même nature cristallographique qui subsistent dans le matériau après le traitement d'homogénéisation (figure V-9). Cependant, il convient de préciser qu'il n'a pas été possible de les analyser chimiquement vu les difficultés d'extraction de ces particules de dimensions restreintes (de l'ordre du nanomètre).

La dilatométrie établit que la fraction volumique maximale de précipités est obtenue pour la température de maintien de 500°C (figures V-17 et V-18). Cette observation est a priori en accord avec l'intensité du durcissement. Cependant, nous ne développerons pas ce point ici et nous y reviendrons lors de la discussion sur le durcissement secondaire.

Par ailleurs, la diminution du paramètre cristallin de la martensite sur l'intervalle [20°C-500°C] confirme également l'existence de ces phénomènes de précipitation nanométrique aux basses températures de revenu (figure V-2).

Un des autres avantages de la dilatométrie est la mise en évidence de plusieurs phénomènes de précipitation plus ou moins simultanés, à une température donnée (figures V-19 et V-20), et dans certains cas favorables, l'étude de l'ordre chronologique des différents phénomènes de précipitation. Ainsi, l'analyse cinétique de la contraction entre 300°C et 500°C peut révéler une réaction de précipitation dominante en fin de la transformation globale (figure V-20). Il faut cependant insister sur l'extrême difficulté à identifier le mécanisme et par conséquent, à s'assurer de la nature de chaque étape de la précipitation à partir des lois cinétiques [29]. En effet, la plupart des études théoriques des cinétiques de précipitation dans les aciers sont établies dans l'hypothèse d'un phénomène unique au sein de systèmes évoluant peu par ailleurs. De plus, les cinétiques de type JMA et AR ne sont généralement vérifiées par l'expérience qu'au tout premier stade des réactions ($y \leq 0,5$) [28,29].

En conséquence, dans notre cas, la grande complexité des évolutions de microstructure ne peut être interprétée de façon qualitative que par l'utilisation conjointe de plusieurs techniques d'investigation (M.E.T, dilatométrie...) et par comparaison avec les données bibliographiques.

A partir de là, il apparaît que le stade final de la réaction aux températures de 300°C et 400°C est la formation de particules nanométriques de (Nb,V)(C,N) (figure V-20); la première

partie des courbes cinétiques peut quant à elle englober le début de cette précipitation de carbonitrides et une redistribution des atomes de carbone par précipitation et croissance de la cémentite Fe_3C . De la même façon, la précipitation de Cr_2N domine celle de $(Nb,V)(C,N)$ en fin de maintien à $500^\circ C$. Les cinétiques de précipitation à $600^\circ C$ et $700^\circ C$ semblent révéler un phénomène de précipitation dominant certainement associé à la formation de Cr_2N . Cependant là encore, la déstabilisation de l'austénite retenue γ_r et la dissolution des plaquettes de cémentite sur cet intervalle de températures ne permettent pas d'identifier le mécanisme de précipitation sur la seule base du coefficient apparent n^* .

Pour en conclure avec la précipitation, il faut noter que la présente étude est en bon accord avec les quelques données de la littérature qui existent sur les phénomènes de précipitation dans les aciers martensitiques à 12% de chrome et à forte teneur en azote [11,20,22,23,30]. La tendance à remplacer la précipitation de carbures par des nitrures pour un rapport N/C supérieur à 1,7 se confirme dans cette étude par l'absence de précipitation de $M_{23}C_6$ dans l'acier M2 ($N/C = 5,1$) [23]. D'autre part, dans l'acier M2, à dimensions de particules semblables, l'augmentation de la fraction volumique des précipités intragranulaires de Cr_2N est en parfait accord avec une force motrice de germination des nitrures plus importante lorsque la teneur nominale en azote croît.

V.3.2) Corrélation dureté / évolution microstructurale

Il est bien connu que les aciers martensitiques au carbone présentent un adoucissement marqué pour des revenus à des températures comprises entre $200^\circ C$ et $400^\circ C$ du fait d'une baisse du carbone en solution solide par précipitation de cémentite [14]. Au contraire, les aciers à l'azote amorcent un phénomène de durcissement dès $300^\circ C$, le pic de dureté étant obtenu à $500^\circ C$ [22].

Les aciers M1 et M2 présentent ce même comportement et il est clairement établi que le phénomène de durcissement sur l'intervalle de température [$300^\circ C$ - $500^\circ C$] est dû a priori à la précipitation de fines particules intragranulaires qui gênent le déplacement des dislocations.

Compte-tenu de l'étude des états de précipitation, il semble réaliste d'attribuer l'absence d'adoucissement de ces aciers à forte teneur en azote à la précipitation de carbonitrides $(Nb,V)(C,N)$ sur les dislocations dès $300^\circ C$. En dépit d'un adoucissement de solution solide inhérent à la précipitation de cémentite et de carbonitrides de type MX, qui appauvrit la matrice en interstitiels, le début du durcissement se fait sentir dès $300^\circ C$ et se confirme à $500^\circ C$. A cette dernière température, des nitrures intragranulaires de type Cr_2N se forment également. D'autre part, l'intensité du durcissement de précipitation est d'autant plus importante que la quantité d'azote en solution solide $[N]_s$ disponible pour la précipitation est elle-même plus élevée. Ainsi la nuance M2 ($0,174\% < [N]_s < 0,230\%$) présente un pic de dureté beaucoup plus marqué que l'acier M1 ($0,055\% < [N]_s < 0,100\%$).

Les études réalisées sur les deux aciers, en microscopie électronique en transmission, semblent indiquer que ces précipités sont efficaces dès les tous premiers stades de la précipitation. A cet égard, il n'a jamais été possible de les mettre clairement en évidence lors des vieillissements de 1 heure à des températures inférieures à 600°C. Même à 500°C, alors que la dureté est à son maximum, la présence d'une quantité significative de précipités intragranulaires n'apparaît pas clairement, aussi bien dans les lames minces que sur répliques extractives. Ces résultats sont en parfait accord avec les données bibliographiques disponibles sur l'étude du durcissement secondaire des aciers martensitiques [17,31]. Tous les auteurs insistent particulièrement sur la nécessité d'être déjà en survieillissement, afin de pouvoir déceler la présence d'une précipitation dans le matériau.

Le fait que le durcissement soit déjà à son maximum après 1 heure de revenu à 500°C (figure V-7) est compatible avec les résultats de dilatométrie. Les enregistrements montrent en effet que la précipitation démarre immédiatement, sans temps d'incubation, et que la réaction dure tout au plus 10 minutes. La valeur constante du paramètre cristallin de la martensite au cours des revenus à 500°C entre 1 heure et 100 heures, signifie qu'il n'y a plus de redistribution d'interstitiels après ce laps de temps très court d'une durée maximale de 10 minutes, nécessaire à la précipitation des nitrures.

D'autre part, l'évolution de la dureté des échantillons au cours des vieillissements isothermes à 500°C (figure V-7) est en parfait accord avec les études microscopiques et dilatométriques. Cette observation concerne le pic de durcissement qui est maximum dès 1 heure de vieillissement à 500°C, et la stabilité de la dureté de l'acier M1 jusqu'à des durées d'au moins 100 heures. Cette dernière remarque confirme les cinétiques lentes de grossissement des nitrures puisqu'il faut atteindre des temps de vieillissement très longs pour commencer à les détecter [31]. La dilatométrie montre que les précipités atteignent très vite le stade de maturation. La précipitation proprement dite, caractérisée par un appauvrissement de la matrice en soluté s'effectue en moins de 10 minutes. Ce résultat est en accord avec la constance du paramètre cristallin de la martensite aux durées de maintiens comprises entre 1 heure et 100 heures. Par ailleurs, il est important de remarquer que l'invariance de l_{α} suggère l'absence de restauration à 500°C. L'adoucissement progressif observé dans la nuance M2 serait dû à un grossissement plus rapide des nitrures de type Cr_2N qui présentent une fraction volumique plus importante que dans l'alliage M1. Cette dernière remarque s'accorde avec l'invariance du paramètre cristallin de l'acier M2 suite aux vieillissements prolongés à 500°C.

Aux températures supérieures à 600°C, la dilatométrie montre que la fraction volumique totale de précipités diminue, tandis que la fraction volumique de précipités sur les joints de lattes et les joints de grains augmente. Dans les mêmes conditions, les précipités intragranulaires grossissent au cours d'un maintien isotherme. Le phénomène s'accompagne d'une diminution de la densité des obstacles au mouvement des dislocations et favorise le réarrangement de ces dernières en parois (figure V-24). La diminution de la densité de dislocations par des

mécanismes de restauration de la structure serait d'ailleurs directement responsable de la réduction de la largeur à mi-hauteur de la raie (220) de la martensite. Cependant, la restauration de la structure est beaucoup plus lente dans les aciers à forte teneur en azote que dans les aciers classiques au carbone. En effet, pour ces derniers, de nombreux auteurs ont mis en évidence des réarrangements de dislocations en parois dès 400°C [1,2].

V.3.3) Austénite retenue

L'effet d'un revenu sur la quantité d'austénite présente dans l'acier M1 permet de préciser que les contraintes de compression dues à la transformation martensitique n'ont pas un rôle déterminant sur la stabilité de γ . Les traitements thermiques effectués à des températures inférieures à 600°C n'ont aucune influence sur la fraction volumique d'austénite retenue (figure V-21), en dépit de la relaxation des contraintes survenant dans la matrice pendant le revenu. Un enrichissement en volume de l'austénite par les interstitiels de carbone constitue donc l'origine prépondérante de la stabilisation de l'austénite. La formation de carbonitrides interlattés au cours d'un revenu effectué à une température supérieure ou égale à 600°C est en accord avec cette interprétation.

D'autre part, l'austénite de réversion qui se forme lors d'un maintien à 800°C se retransforme entièrement en martensite au cours du refroidissement de l'échantillon. Cette austénite est moins enrichie en carbone et en azote à cause d'une précipitation intensive de carbures et de carbonitrides au cours du traitement thermique. Elle sera donc plus sensible à une transformation martensitique de l'échantillon. Cette hypothèse tend à être confirmée par le fait que M_s est proche de 370°C pour l'austénite de réversion contre 340°C pour les échantillons austénitisés à 1150°C (chapitre IV). Or il est bien connu que les éléments fortement gammagènes comme l'azote et le carbone diminuent M_s lorsqu'ils sont en solution solide [32].

L'effet dominant des atomes de carbone sur la stabilité de l'austénite par rapport aux atomes d'azote a déjà été évoqué au chapitre précédent. Cette hypothèse s'appuie sur l'observation d'une quantité nettement plus importante d'austénite retenue dans l'acier M1 que dans l'acier M2, et sur la diffusion plus facile du carbone par rapport à l'azote, résultat d'autant plus vrai que l'azote réagit fortement avec les substitutionnels tels le chrome et le molybdène.

A ce propos, il est particulièrement intéressant de signaler que des études récentes à la sonde atomique de ces échantillons ont révélé la présence de complexes Mo-N dans l'acier M1 à l'état hyperefflué [33].

L'enrichissement en carbone de l'austénite est également suggéré par sa décomposition en carbonitrides de type $Cr_2(C,N)$ à des températures où la précipitation de Cr_2N se produit dans les lattes.

L'extrême rapidité du carbone est aussi vérifiée par de récents résultats qui prouvent que l'austénite est stabilisée par le carbone au cours d'une trempe martensitique dans des aciers de construction à 0,17%C [34].

V.4) CONCLUSIONS

Les aciers martensitiques à forte teneur en azote présentent un phénomène de durcissement suite à des vieillissements sur l'intervalle de températures [300°C-500°C]. Le début de ce durcissement coïncide avec la précipitation sur les dislocations de fins carbonitrides de niobium et de vanadium à une température aussi basse que 300°C. La dureté passe par un maximum à 500°C, température où la fraction volumique totale de précipités de nitrures de chrome Cr_2N et de carbonitrides de niobium et de vanadium $(\text{Nb},\text{V})(\text{C},\text{N})$, est elle-même maximale. Le renforcement de la matrice martensitique serait donc dû à la dispersion de fins nitrures intragranulaires.

Le durcissement secondaire est détectable à partir des mesures de dureté Vickers bien avant qu'il ne soit possible de mettre clairement en évidence des phénomènes de précipitation dans les aciers M1 et M2 par microscopie électronique en transmission. C'est donc sous forme de précipités très fins que ces particules seraient le plus efficaces pour durcir la matrice martensitique.

L'adoucissement observé pour des températures de revenu supérieures à 600°C résulte de la diminution de la fraction volumique des particules intragranulaires et de leur grossissement. Cette plus faible densité d'obstacles au déplacement des dislocations se traduit par un stade de restauration de la structure.

La très grande finesse des phénomènes de précipitation des nitrures dans les aciers martensitiques et leur cinétique très lente de grossissement nécessitent le recours à des techniques autres que la microscopie électronique en transmission pour s'assurer de la réalité de leur existence. A cet égard, l'utilisation de la dilatométrie s'est révélée particulièrement fructueuse.

La présence d'austénite retenue jusqu'à une température de revenu de 550°C est due de façon prépondérante à son enrichissement en carbone plutôt qu'aux contraintes de compression inhérentes à la transformation martensitique de la matrice.

Références du chapitre V

- [1] G. R. Speich et W. C. Leslie: Metallurgical Transactions, volume 3, mai 1972, pp. 1043-1054
- [2] D. Guttmann: Thèse de Doctorat, Université de Nancy, 18 Février 1974
- [3] R. C. Thompson et H. K. D. H. Bhadeshia: Metallurgical Transactions A, volume 23A, avril 1992, pp. 1171-1179
- [4] J. M. Vitek et R. L. Klueh: Metallurgical Transactions A, volume 14A, Juin 1983, pp. 1047-1055
- [5] J. Pilling et N. Ridley: Metallurgical Transactions A, volume 13A, avril 1982, pp. 557-563
- [6] F. H. Samuel et A. A. Hussein: Materials Science and Engineering, 58, 1983, pp. 113-120
- [7] J. Foct, C. Cordier-Robert, P. Roche-gude et A. Hendry: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 102-107
- [8] E. J. Mittemeijer, L. Cheng, P. J. van der Schaaf, C. M. Brakman et B. M. Korevaar: Metallurgical Transactions A, volume 19A, avril 1988, pp. 925-932
- [9] L. Cheng et E. J. Mittemeijer: Metallurgical Transactions A, volume 21A, janvier 1990, pp. 13-26
- [10] K. H. Jack: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 117-135
- [11] P. Ernst, Y. Hasegawa, N. Tokomitsu, Y. Kawauchi et F. Masuyama: Proc. 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, Stahl Eisen, G. Stein and H. Witulski Edts, 1990, pp. 132-137
- [12] B. R. Anthamatten, P. J. Uggowitzzer, Ch. Solenthaler et M. O. Speidel: Proc. 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, Stahl Eisen, G. Stein et H. Witulski Edts, 1990, pp. 436-441
- [13] J. E. Krzanowski: Mat. Res. Symp. Proc., volume 62, 1986, Materials Research Society, pp. 273-280
- [14] K. J. Irvine et F. B. Pickering: "Metallurgical developments in high-alloy steels", Scarborough, 2-4 Juin 1964
- [15] R. G. Baker et al.: Precipitation process in steels, The Iron Steel Inst., 1959
- [16] P. Doig, D. J. Chastell et P. E. J. Flewitt: Metallurgical Transactions A, volume 13 A, Mai 1982, pp. 913-921
- [17] D.J. Dyson et S.R. Keown: Acta Metallurgica, volume 17, Août 1969, pp. 1095-1107
- [18] T. Fujita, K. Asakura, T. Sawada et Y. Ootoguro: Metallurgical Transactions A, volume 12A, Juin 1981, pp. 1071-1079
- [19] H. Berns: Steel Research 63, 1992, n° 8, pp. 343-347
- [20] H. Berns et F. Krafft: Proc. Int. Conf. Advanced Material Technology for Fossil Power Plants, Chicago, 1987

- [20] F. B. Pickering: "Physical Metallurgy and the Design of Steels, Applied Science, London, 1978, pp. 163-181
- [21] S. A. Bashu, K. Singh et M. S. Rawat: Materials Science and Engineering, A127, 1990, pp. 7-15
- [22] H. Berns et F. Krafft: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 169-173
- [23] B. R. Anthamatten, P. J. Uggowitzer, M. L. Cui, M. O. Speidel et G. Stein: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 58-62
- [24] M. Pope, P. Grieveson et K. H. Jack: Scandinavian Journal of Metallurgy, 2, 1973, pp. 29-34
- [25] D. H. Jack: Materials Science and Engineering, 13, 1974, pp. 19-27
- [26] D. A. Porter et K. E. Easterling: "Phase Transformations in Metals and Alloys", Van Nostrand Reinhold Company, New York 1981, pp. 98/106
- [27] S. Mrowec: "Defects and Diffusion in Solids", Elsevier Sc. Pub. Comp., Amsterdam 1980, pp. 391-464
- [28] J. Burke: "The Kinetics of Phase Transformations in Metals", Pergamon Press, 1965
- [29] J. W. Christian: "The Theory of Transformation in Metals and Alloys", Pergamon Press, 2nd Edition, 1975
- [30] H. Berns et F. Krafft: Proc. 2nd Parsons Int. Turbine Conf., Cambridge, 1988
- [31] J. C. Brachet: Thèse de Doctorat, 12 Juin 1991, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay
- [32] F. B. Pickering: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 31
- [33] F. Danoix: communication privée
- [34] V. I. Izotov: The Physics of Metals and Metallography, vol 75, n° 1, 1993, pp. 70-73

CHAPITRE VI

COMPORTEMENT MECANIQUE DES ACIERS MARTENSITIQUES AVEC LA TEMPERATURE DE REVENU

CHAPITRE VI: COMPORTEMENT MECANIQUE DES ACIERS MARTENSITIQUES AVEC LA TEMPERATURE DE REVENU.

Ce chapitre termine l'étude des aciers martensitiques à haute teneur en azote en abordant l'aspect propriétés mécaniques et en particulier, l'influence des différents traitements de revenu sur la ténacité, la dureté et le comportement en traction de l'acier M1, austénitisé à 1150°C.

VI.1) RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Le développement récent à l'échelle industrielle des aciers martensitiques à haute teneur en azote est dû au caractère très prometteur des propriétés mécaniques de ce nouveau type de matériaux [1]. Les aciers de type martensitique ne sont jamais utilisés à l'état hypereffé, mais après un traitement de revenu destiné à modifier leur microstructure de trempe et donc améliorer le compromis entre la résistance mécanique et la ténacité. Selon la gamme de température, le traitement peut conduire à une amélioration soit de la ténacité du matériau, soit de sa résistance mécanique en traction, fatigue...[2].

Par ailleurs, des phénomènes de précipitation se produisent au cours des traitements thermiques, avec la conséquence de profondes modifications des propriétés mécaniques. Dans le cas particulier des aciers martensitiques à très forte teneur en azote, des rapprochements hâtifs ont été effectués entre les variations de propriétés mécaniques et les états de précipitation [1,3,4]. Cependant, il faut insister sur le fait que les identifications des mécanismes de déformation et de rupture n'ont jamais été rapportées à notre connaissance.

L'austénite retenue (γ_r) est un paramètre susceptible de modifier fortement la ténacité des aciers de types bainitique ou martensitique. En règle générale, son rôle peut être bénéfique ou nocif, suivant:

- 1) le caractère plus ou moins continu de sa distribution, sa morphologie et la taille de ses particules,
- 2) sa différence d'écoulement plastique par rapport à la matrice,
- 3) sa stabilité vis à vis des sollicitations thermiques et/ou mécaniques.

Un réchauffage est susceptible de provoquer la décomposition de γ_r en un mélange de carbonitrides et d'une seconde phase, dont le caractère trempant peut a priori dépendre de la composition chimique et des contraintes locales. Comme on va le voir par la suite, cette décomposition peut avoir des effets différents selon la nature des matériaux.

Des contraintes appliquées peuvent avoir pour effet de contrebalancer les contraintes résiduelles de compression engendrées par la transformation de la matrice, avec la conséquence de la déstabilisation de γ_r en martensite.

A titre d'exemples, de faibles fractions volumiques d'austénite très sursaturée en carbone (0,8%) jouent un rôle de concentrateurs de contraintes, avec la conséquence de la rupture anticipée des aciers de construction microalliés à 0,1% de carbone [5]. Dans ce cas particulier, des vieillissements provoquent la décomposition de γ_T en perlite avec un effet bénéfique sur la ténacité.

Au contraire, un réseau continu d'austénite améliore la ténacité des aciers martensitiques fortement alliés. Cette austénite moins dure que son environnement est réputée émousser les fissures. Cette interprétation est toutefois remise en cause, du fait de la transformation martensitique de l'austénite dans la zone plastique en pointe de fissure. Une hypothèse plus réaliste a été avancée selon laquelle la martensite issue de la décomposition de γ_T est désorientée par rapport à la matrice martensitique. Cette désorientation ralentit la propagation des fissures en entravant le clivage coopératif des paquets [6]. Dans le cas considéré, la décomposition du réseau austénitique en carbures nuit fortement à la ténacité. Les mécanismes de fragilisation invoqués considèrent soit la fissuration anticipée des carbures, soit des phénomènes de ségrégation dans les joints de lattes [7].

Ce paragraphe démontre le manque d'études des mécanismes de déformation et de rupture des aciers martensitiques à forte teneur en azote, en vue d'une interprétation approfondie de leur comportement mécanique. La stabilité mécanique de γ_T mérite par ailleurs d'être considérée dans l'acier M1.

VI.2) RESULTATS

VI.2.1) Dureté

L'évolution de la dureté de l'acier M1 est rappelée ici en fonction de la température de vieillissement (figure VI-1). Le revenu conduit à un phénomène de durcissement secondaire sur l'intervalle [200°C-500°C]. L'acier présente ensuite un adoucissement marqué aux températures supérieures à 600°C.

VI.2.2) Résilience

VI.2.2.1) Influence de la température de revenu sur la ténacité

La figure VI-2 présente les courbes de transition de l'acier M1 vieilli sur l'intervalle [200°C-700°C]. Les échantillons détendus à 200°C sont pris comme état de référence. Par ailleurs la température de transition appelée T_{50} est mesurée à une énergie de rupture de 50 Joules.

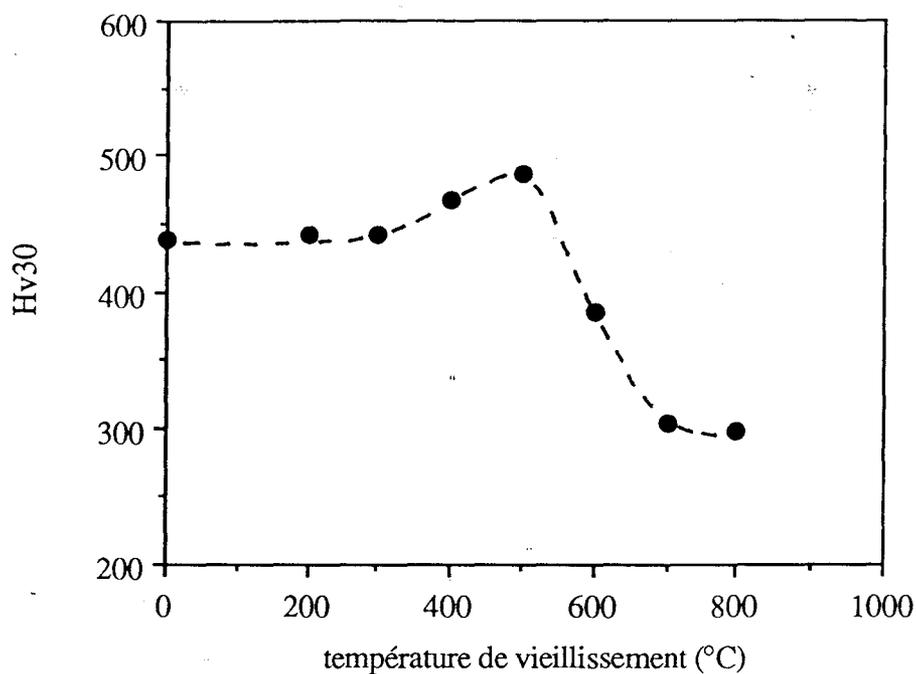


Figure VI-1: influence de la température de revenu sur la dureté de l'acier M1 austénitisé à 1150°C pendant 30'.

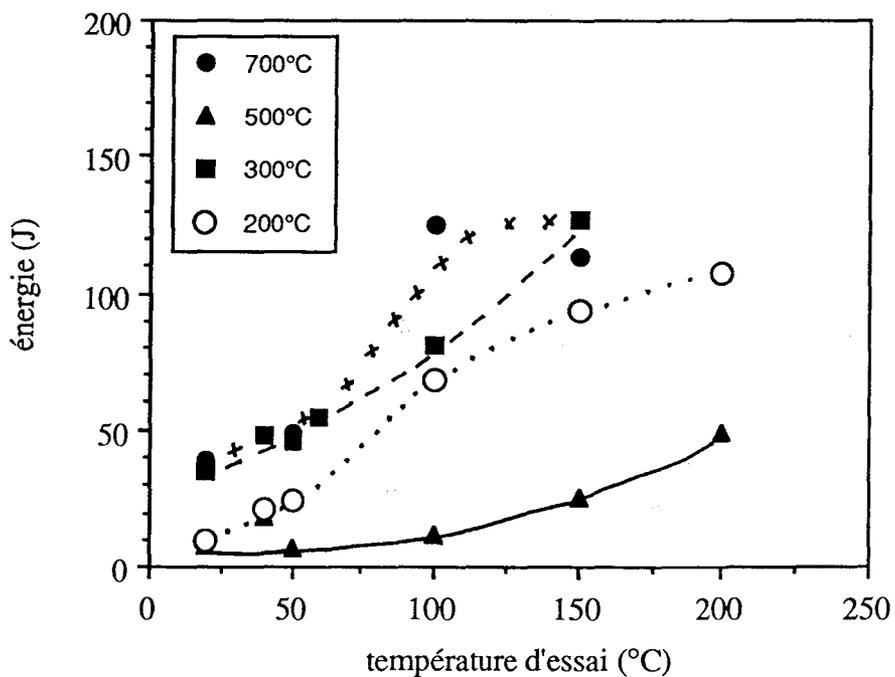


Figure VI-2: courbes de transition de l'acier M1.

Compte tenu de ces définitions, les courbes de la figure VI-2 montrent qu'un maintien à 500°C augmente la température de transition ductile-fragile d'environ 130°C. Le même critère décèle un abaissement de T_{50} de 30°C pour les états revenus à 300°C ou à 700°C. Il convient cependant de remarquer, que la prise en considération de l'ensemble des courbes de transition révèle une ténacité maximale pour les échantillons revenus à 700°C.

Les essais de résilience instrumentée permettent de déterminer les parts relatives de l'amorçage et de la propagation dans l'énergie totale nécessaire à la rupture des échantillons. Leur application au cas des ruptures fragiles observées à 20°C et à 40°C conduisent aux résultats illustrés par la figure VI-3. L'amorçage de la rupture fragile est très facile pour un revenu effectué à 500°C. D'autre part, la plus grande partie de l'énergie totale de rupture est consommée pour l'amorçage des fissures, ce qui suggère leur propagation extrêmement facile dans ces matériaux.

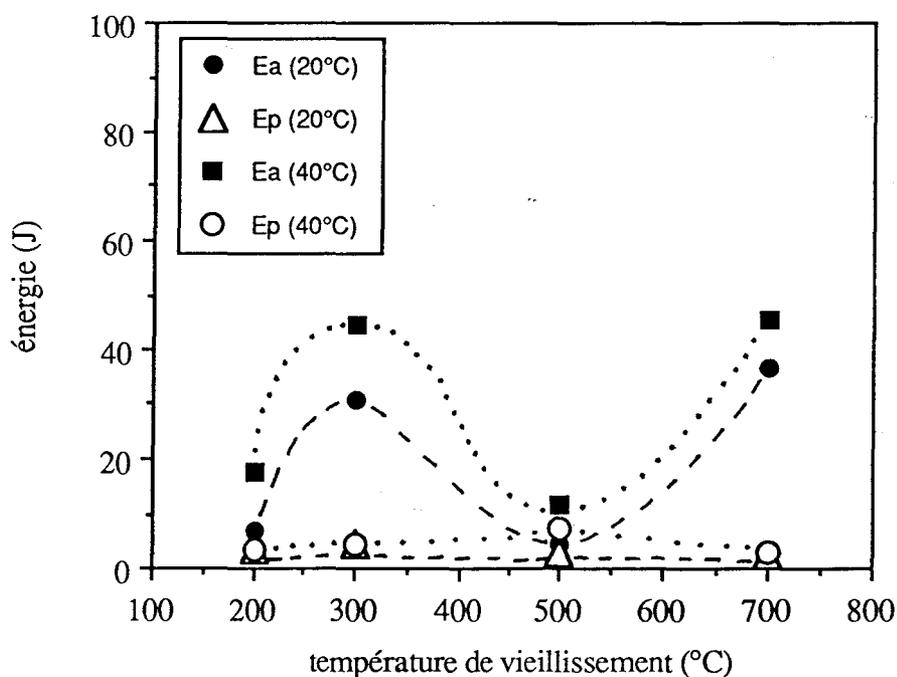


Figure VI-3: énergies d'amorçage et de propagation de la rupture fragile pour les essais effectués à 20°C et à 40°C.

VI.2.2.2) Examen des surfaces de rupture

A la température de 20°C, et en accord avec les enregistrements force-temps en essai Charpy instrumenté, tous les échantillons présentent le faciès caractéristique des ruptures fragiles par quasi-clivage des structures en lattes [8]. Cette rupture à dominante fragile est observée jusqu'aux plus hautes températures d'essai (200°C) pour l'état vieilli à 500°C. Par opposition, et pour les trois autres températures de vieillissement, la proportion de surface ductile à cupules intragranulaires augmente avec la température d'essai. La figure VI-4 illustre ce comportement par la présentation de l'évolution du faciès de rupture de l'échantillon vieilli à 200°C avec la température des essais.

Cependant, la complexité de la structure martensitique rend l'identification des sites d'amorçage de la fissuration difficile. A ce propos, une étude de la fissuration secondaire sur des coupes prélevées dans le sens long des éprouvettes pourrait se révéler utile.

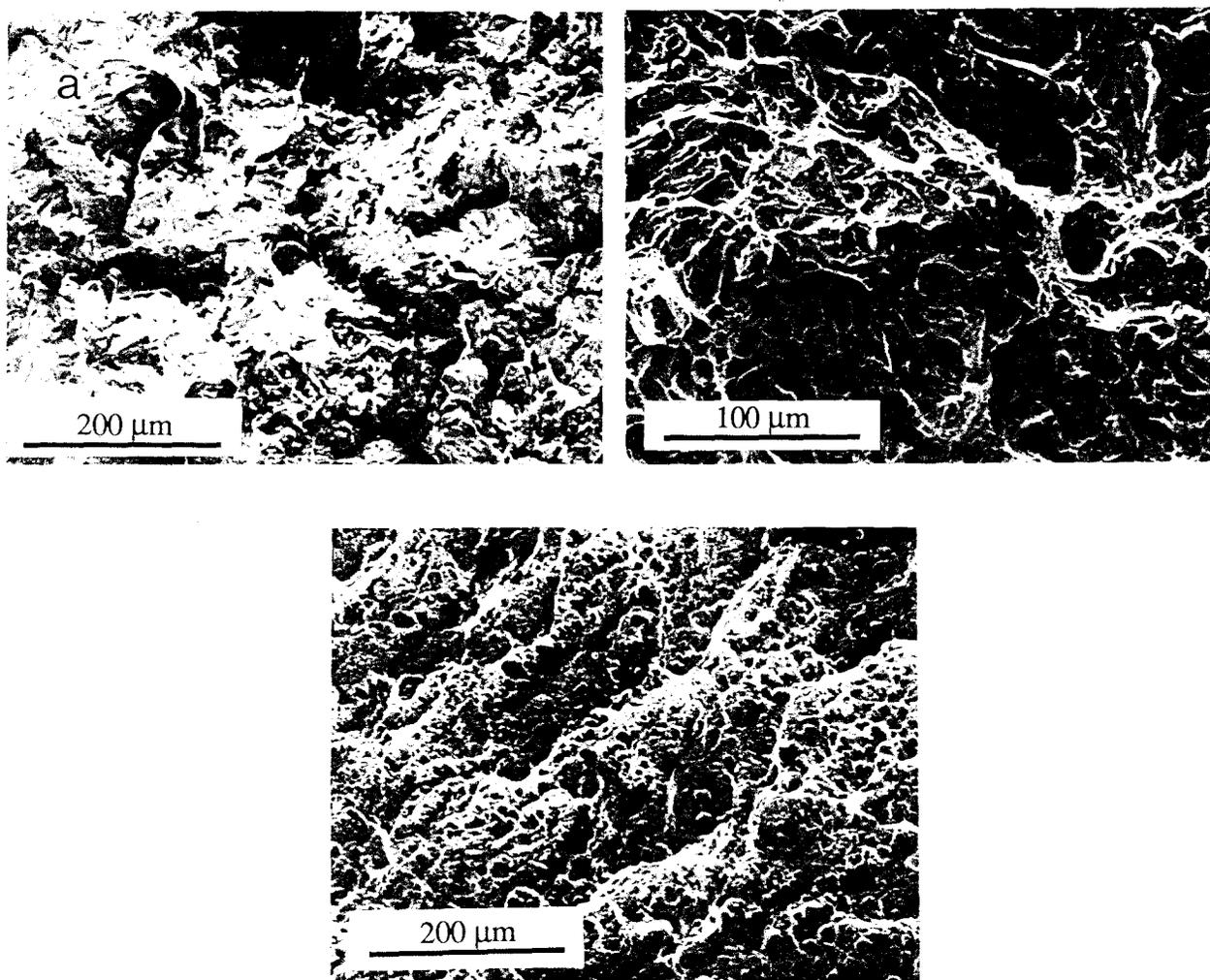


Figure VI-4: aspect des faciès de rupture de l'échantillon vieilli 1 heure à 200°C en fonction de la température des essais de résilience.

a) 20°C

b) 100°C

c) 200°C

VI.2.3) Traction

VI.2.3.1) Résultats

Le tableau VI-A regroupe l'ensemble des résultats obtenus lors de la traction à température ambiante des échantillons. La limite d'élasticité mesurée à 0,2% d'allongement et la charge à rupture sont des contraintes conventionnelles. L'exposant de consolidation n est déduit de la relation {1}.

température de revenu (°C)	limite d'élasticité $\sigma_{0,2}$ (MPa)	charge à rupture σ_R (MPa)	allongement à rupture $A\%$ (%)	striction $\Sigma\%$	exposant de consolidation n
200	1065	1350	16	83	0,08
300	1100	1245	14	83	0,05
500	1250	1450	14	56	0,10
700	780	900	17	70	0,07

Tableau VI-A: valeurs moyennes des résultats des essais de traction à température ambiante.

Dans le domaine des allongements uniformément répartis, la contrainte vraie vérifie une loi de consolidation du type

$$\sigma_v = K \epsilon_v^n \quad \{1\}$$

dans laquelle σ_v est la contrainte vraie, K est une constante et ϵ_v est l'allongement vrai.

La figure VI-5 présente les courbes de traction conventionnelles de l'acier M1 vieilli sur l'intervalle de température [200°C-700°C]. Conformément aux évolutions de dureté (figure VI-1), la limite d'élasticité et la charge à rupture sont maximales pour un revenu à 500°C. De façon toujours semblable à la dureté, $\sigma_{0,2}$ augmente de façon continue sur l'intervalle [300°C-500°C] qui correspond au domaine du durcissement secondaire, et le vieillissement à 700°C conduit à un net adoucissement de la structure.

En accord avec la faible amplitude du durcissement, l'allongement à la rupture diminue légèrement pour les états vieillis entre 300°C et 500°C. Au contraire, et comme le montre la figure VI-6, la striction chute de façon beaucoup plus marquée à 500°C, tout en conservant une valeur élevée.

Les faibles valeurs de n sont typiques des exposants de consolidation dans des aciers martensitiques [9]. Il faut cependant noter que n passe par un maximum à 500°C.

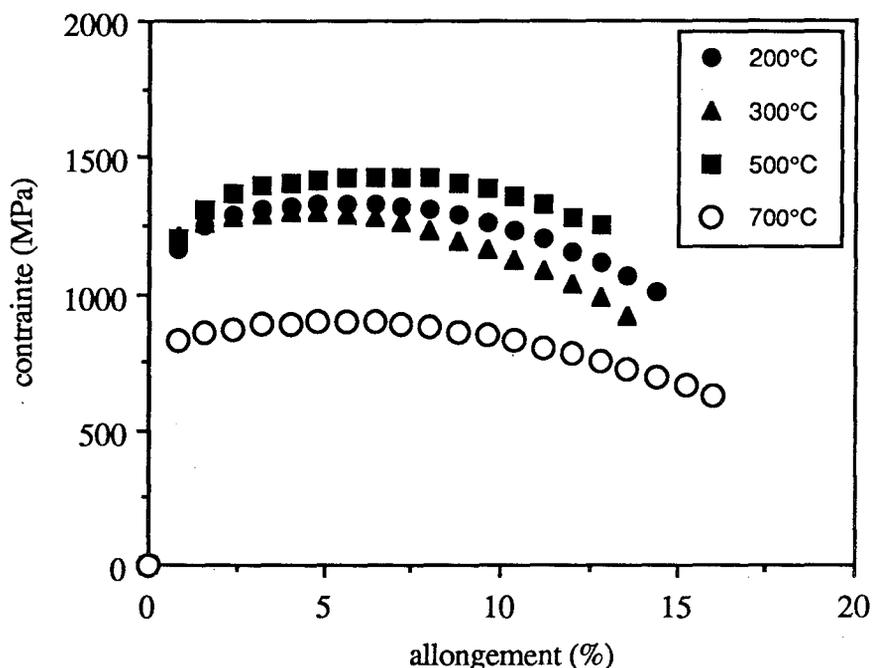


Figure VI-5: courbes de traction conventionnelles des échantillons vieillis sur l'intervalle [200°C-700°C].

VI.2.3.2) Etude des modes de déformation

VI.2.3.2.a) *Faciès de rupture en traction*

Une étude microfractographique a été réalisée sur les surfaces de rupture des éprouvettes rompues en traction. Les échantillons revenus entre 200°C et 500°C présentent un faciès ductile à cupules équiaxes, caractérisé par une propagation en rayons [10,11]. Ce relief en "fraise" est typique d'une propagation rapide et facile qui se manifeste à 200°C et à 300°C sous la forme de fissures secondaires radiales (figure VI-7). Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que en conformité avec les résultats de la littérature [11], la hauteur des marches radiales diminue sur l'intervalle [200°C-500°C], c'est à dire lorsque la résistance mécanique du matériau augmente. La proportion relative de la zone radiale augmente simultanément.

Le faciès en "fraise" situe l'amorçage de la rupture au centre des éprouvettes. A cet égard, le relief de la zone centrale des éprouvettes présente de nombreuses décohésions

macroscopiques (figure VI-7), dont l'ouverture augmente avec la température de vieillissement sur l'intervalle [200°C-500°C] (figure VI-8).

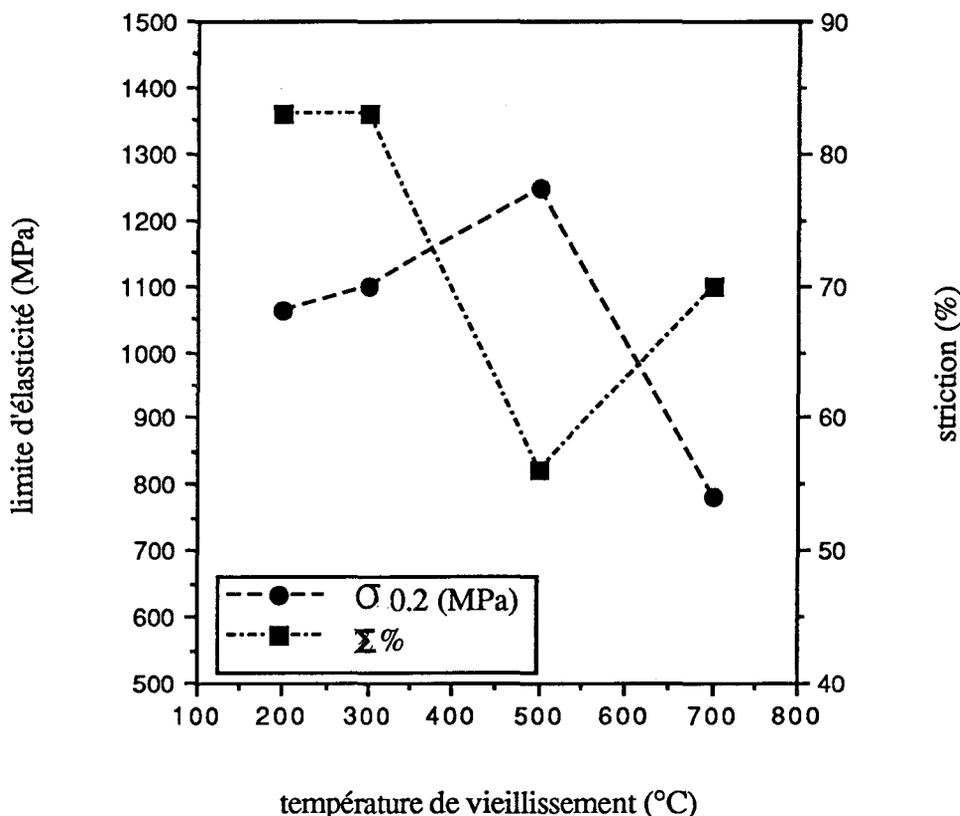


Figure VI-6: évolution des propriétés en traction à température ambiante avec la température de vieillissement.

Le faciès de rupture des échantillons vieillis à 700°C diffère des précédents. La rupture en fraise n'est plus aussi évidente, bien que l'échantillon présente encore quelques fissures secondaires d'orientation radiale. Cet échantillon présente par ailleurs des cupules allongées qui suggèrent une fissuration ductile interlattes, à relier à la présence de précipités dans les joints de lattes et les joints de grains (figure VI-9).

VI.2.3.2.b) Lignes de glissement sur les fûts

Le fût des éprouvettes a été poli électrolytiquement avant traction, puis examiné après essai dans le but d'obtenir des informations sur les mécanismes de déformation. Les échantillons traités à 200°C et 700°C semblent présenter des traces de glissement dévié à 45° par

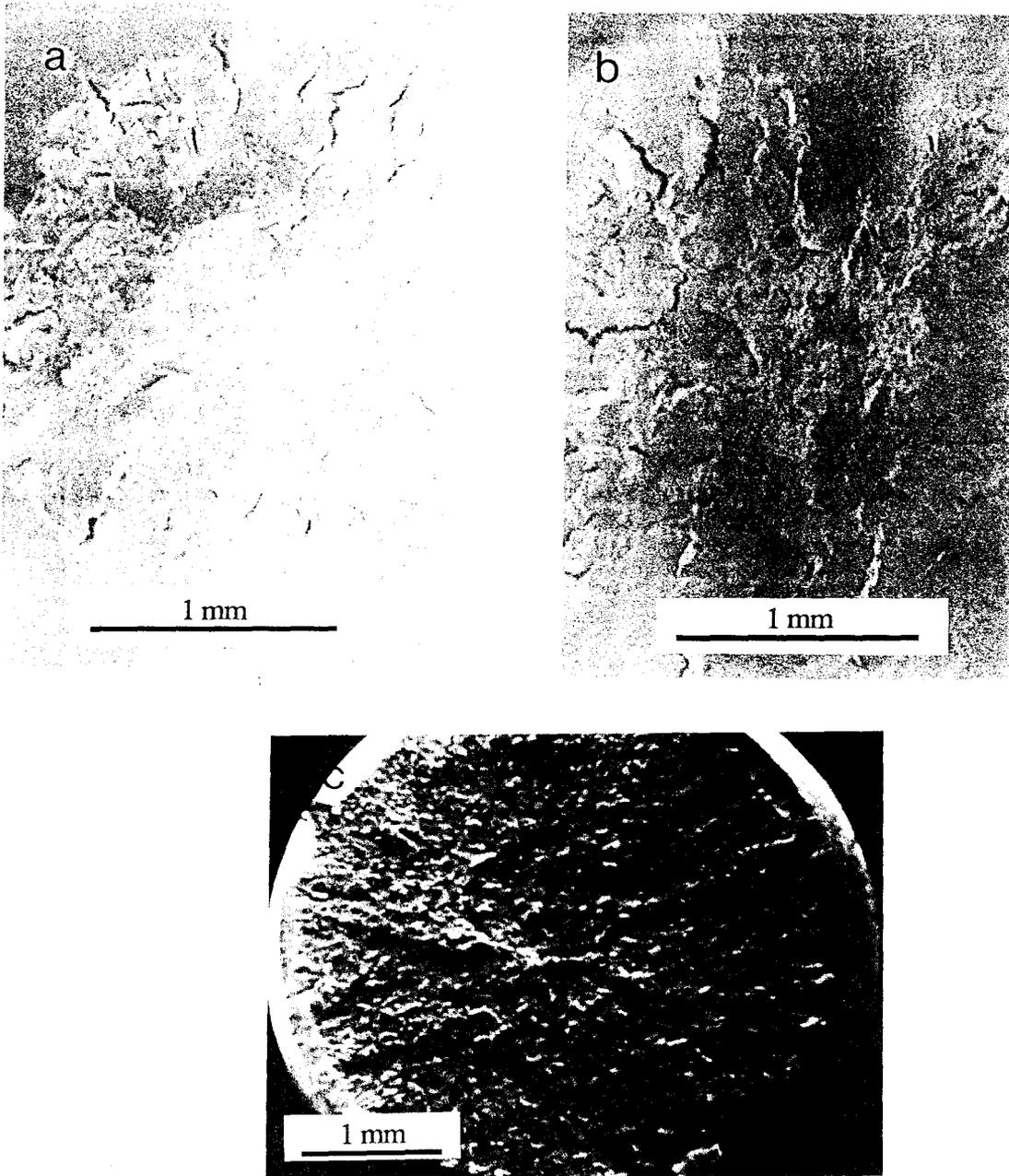


Figure VI-7: faciès de rupture en traction des échantillons vieillis 1 heure entre 200°C et 500°C.

a) 200°C

b) 300°C

c) 500°C

rapport à la génératrice des éprouvettes (figure VI-10), mais les reliefs sont moins marqués dans l'éprouvette vieillie 1 heure à 700°C.

Au contraire, pour les échantillons vieillis à 300°C et à 500°C, le relief de surface est beaucoup moins accentué, ce qui suggère un glissement plus difficile des dislocations (figure VI-11). La déformation révèle la microstructure en paquets du fait du déplacement en bloc de ces entités. Ce comportement suggère le caractère déterminant de la cristallographie qui favorise le glissement dans certains paquets. La faible hauteur des marches de glissement à l'intérieur des paquets est compatible avec un déplacement plus difficile des dislocations.

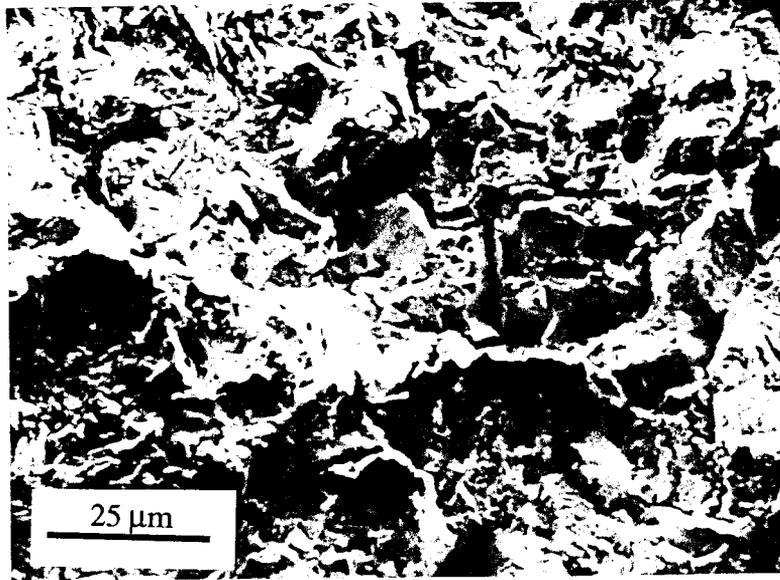


Figure VI-8: échantillon vieilli 1 heure à 500°C - Décohésions planaires.

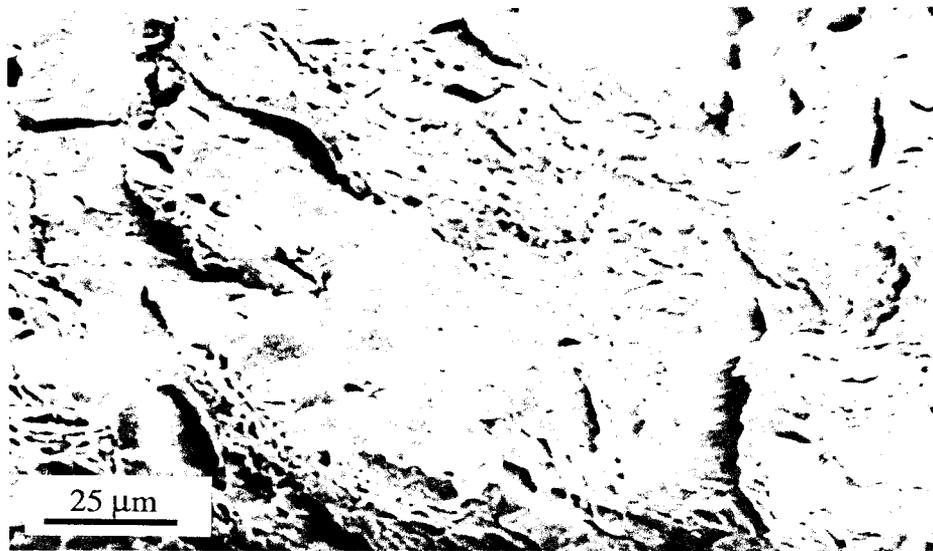


Figure VI-9: présence de cupules allongées sur le faciès de l'échantillon traité 1 heure à 700°C.

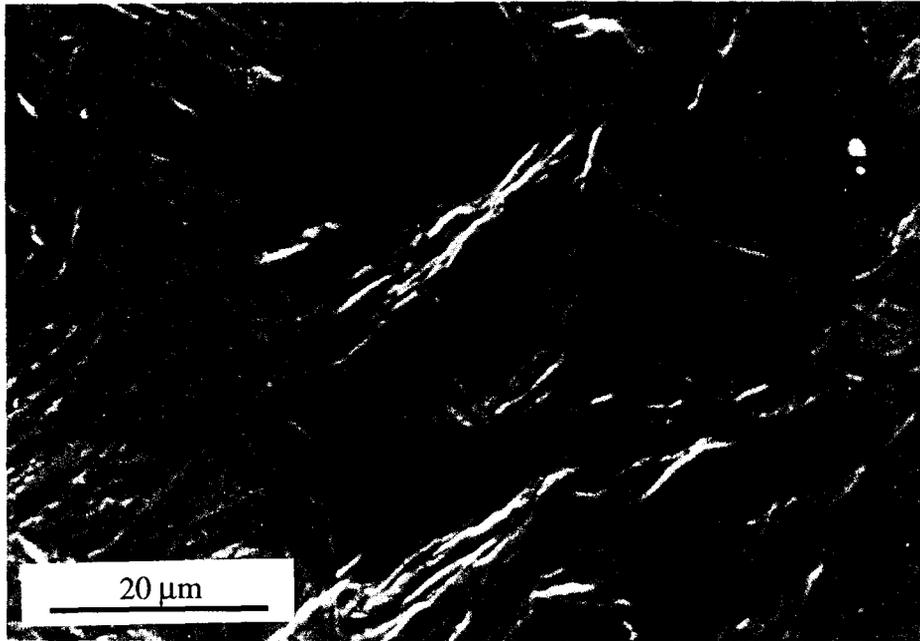


Figure VI-10: aspect de la déformation à la surface des éprouvettes de traction vieilles 1 heure à 200°C.

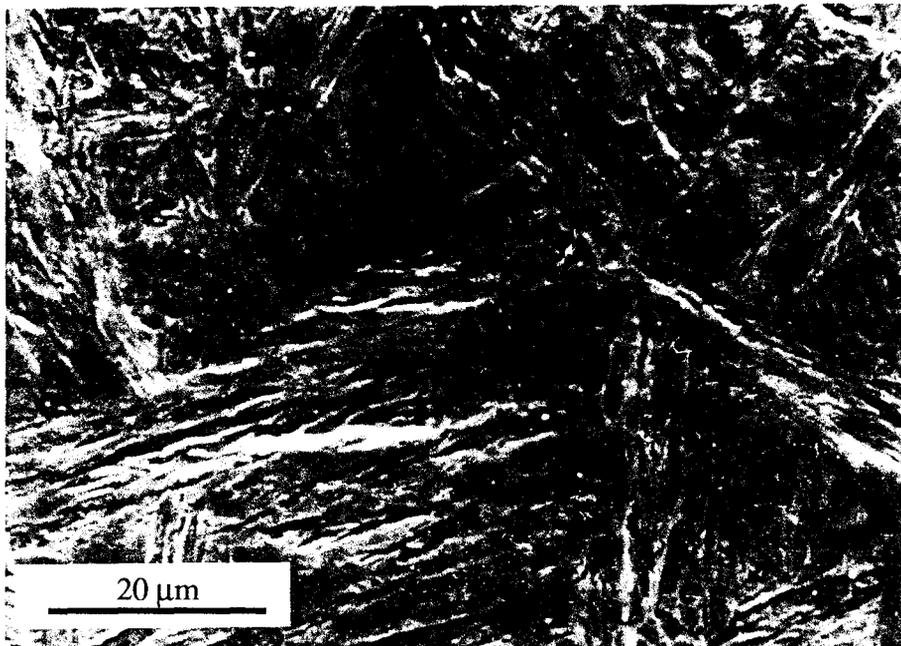


Figure VI-11: aspect typique de la surface des éprouvettes de traction vieilles 1 heure à 300°C.

VI.2.3.2.c) *Sous-structure de dislocations des états déformés*

L'étude par microscopie de lames minces prélevées à environ 7 mm de la surface de rupture des échantillons ne révèle pas de différence significative dans la densité et la répartition des dislocations par rapport aux états non déformés (figure VI-12). En particulier, il n'y a pas de formation de cellules d'écroutissage ni même de traces évidentes de plans de glissement. Cela suggère une contribution importante du durcissement de forêt due aux dislocations intrinsèques à la martensite dans ces matériaux.

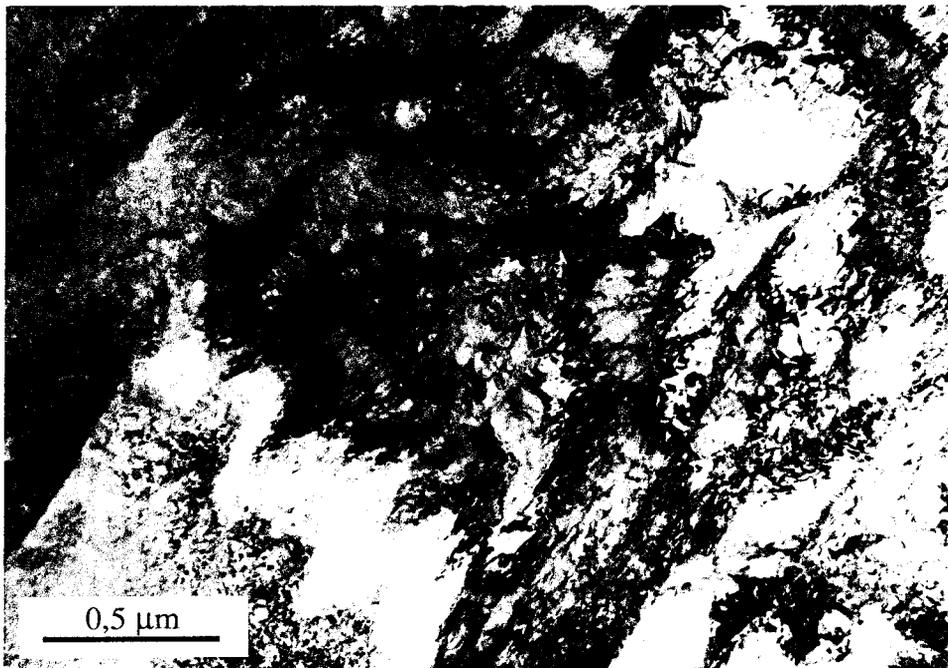


Figure VI-12: microstructure de l'échantillon vieilli 1 heure à 300°C et tractionné de 15%.

VI.2.3.3) Stabilité de l'austénite retenue

L'austénite retenue dans les échantillons se déstabilise de façon importante en martensite lors des essais à rupture, soit pour un allongement de l'ordre de 15%. Quelques traces d'austénite sont encore identifiables par microscopie électronique en transmission, mais la fraction volumique extrêmement réduite de γ_r ($< 5 \cdot 10^{-3}$) ne permet plus sa détection par diffractométrie des rayons X.

VI.3) DISCUSSION

Les résultats vérifient l'existence d'un phénomène de durcissement dans l'acier M1 entre 300°C et 500°C, avec un maximum de dureté à 500°C. La fragilisation liée à ce durcissement n'est prononcée qu'à 500°C. Elle est nette en résilience mais peu apparente en traction. Cette constatation a deux origines: une vitesse de déformation élevée (résilience) favorise la rupture fragile, et surtout, la triaxialité des contraintes induites par l'entaille est propice à la mise en évidence d'un phénomène de fragilisation. A ce propos, il est bien connu que l'utilisation d'éprouvettes de traction entaillées est préconisée dans l'étude des phénomènes de fragilisation [9].

La fragilisation est due à l'ancrage des dislocations intrinsèques à la structure martensitique par de fins précipités intragranulaires (figure V-9 du chapitre V). L'efficacité en tant qu'obstacles au glissement, des dislocations "martensitiques", est suggérée par le caractère subtil du glissement en microscopie électronique en transmission. En conformité avec le manque d'évidence de plans de glissement dans les échantillons vieillis entre 300°C et 500°C, les marches de glissement sont peu prononcées à la surface des échantillons (figure VI-11). La déformation est régie par les différences d'orientation cristallographique qui occasionnent le déplacement des paquets dans lesquels la cission résolue est maximale, les uns par rapport aux autres. Cette hétérogénéité de déformation occasionne des concentrations de contraintes aux interfaces entre paquets, avec la conséquence de décohésions et de l'amorçage anticipé des fissures. Ce résultat coïncide avec le minimum d'énergie d'amorçage des fissures en résilience instrumentée (figure VI-3). Les décohésions interpaquets constituent l'origine vraisemblable des polyèdres observés dans la partie centrale des éprouvettes de traction (figure VI-8).

Toutefois, au vu des relations généralement invoquées entre la limite d'élasticité et la taille efficace des lattes (paragraphe IV.3.3), le caractère subtil du glissement pourrait également résulter du rôle d'obstacles des joints de lattes. Les relaxations de contraintes qui existent au niveau des têtes d'empilements de dislocations peuvent les décomposer, avec la conséquence d'une certaine uniformité de la distribution des dislocations. Les faibles variations de la densité de dislocations en début de déformation plastique, sont toutefois insuffisantes pour expliquer le durcissement observé. L'explication la plus vraisemblable provient de l'ancrage des dislocations de la structure martensitique par une précipitation nanométrique.

L'estimation de ce durcissement sur la base des interactions de courte portée entre dislocations est déduite de la relation de Friedel [12]:

$$\tau = \frac{\mu b}{\beta l}$$

dans laquelle

μ est le module de cisaillement ($7,5 \cdot 10^4$ MPa),

b est le vecteur de Burgers des dislocations ($\approx 0,25$ nm),

l est l'espacement moyen entre les dislocations "obstacles",

β est un coefficient compris entre 3 et 4.

Les calculs effectués en supposant que toutes les dislocations sont des obstacles efficaces au glissement, et à partir d'une densité de dislocations comprise entre 10^{11} et 10^{12} cm^{-2} , conduisent à des valeurs a priori possibles du durcissement de forêt. Une étude plus complète du durcissement nécessiterait d'estimer la densité de dislocations et l'adoucissement de solution solide des états vieillis.

Les densités de dislocations peuvent être mesurées par des méthodes directes et/ou plutôt indirectes (résistivité). En accord avec la figure V-2 du chapitre V, l'adoucissement de solution solide nécessiterait la mesure des paramètres cristallins d'un grand nombre d'alliages à l'état hypereffé.

Par ailleurs, il est intéressant de signaler que des études récentes expliquent la limite d'élasticité des aciers martensitiques par la densité de dislocations plutôt que par une taille efficace de lattes [13]. Cette explication est tout à fait conforme à la présente.

En accord avec l'hypothèse du blocage des dislocations, l'exposant de consolidation passe par un maximum à 500°C . En effet, il est connu que la valeur de n diminue, lorsque la facilité de glissement des dislocations mobiles augmente.

L'adoucissement marqué du matériau aux températures de vieillissement supérieures à 600°C s'accompagne d'une amélioration de la ténacité et de la ductilité (figures VI-2 et VI-5). Ce comportement est dû à la diminution de la densité des particules intragranulaires, avec pour conséquence une augmentation de la distance entre obstacles au déplacement des dislocations et une plus grande aptitude à la déformation plastique.

La destabilisation de l'austénite en martensite au cours d'un essai de traction confirme une contribution stabilisante des contraintes de compression engendrées par la transformation martensitique de la matrice, à la stabilisation de l'austénite. Cependant, dans le but de déterminer l'intensité de ces contraintes, il serait intéressant de déterminer le seuil de déformation à partir duquel la transformation de l'austénite a lieu, par des essais de tractions interrompus.

L'austénite retenue ne semble pas devoir jouer un rôle déterminant sur le comportement mécanique de l'acier M1. En particulier, la ténacité du matériau est supérieure dans les échantillons vieillis à 700°C alors que les 5% en volume d'austénite se sont destabilisés en martensite revenue. Ce comportement est contraire aux observations effectués par d'autres auteurs, qui ont mis en évidence un effet nocif de la décomposition en carbures de l'austénite

retenue interlatte sur la ténacité des aciers martensitiques [14]. Dans le cas qui nous concerne, il est vraisemblable de penser que l'effet nocif de la déstabilisation de l'austénite soit masqué par la restauration de la matrice.

VI.4) CONCLUSIONS

L'étude de l'acier M1 par traction et résilience confirme l'existence d'un pic de durcissement suite à un vieillissement à 500°C. Ce phénomène de durcissement s'accompagne d'une fragilisation marquée du matériau.

Le phénomène est dû à l'interaction entre les dislocations mobiles et les dislocations "martensitiques" qui sont bloquées par une précipitation nanométrique. Dans l'état vieilli à 500°C, la déformation est régie par des considérations cristallographiques qui entraînent le déplacement des paquets les uns par rapport aux autres, avec la conséquence d'un amorçage anticipé des fissures.

Les contraintes de compression induites par la transformation martensitique de la matrice contribuent à la stabilisation de l'austénite. Par ailleurs, l'influence de la déstabilisation de l'austénite est masquée par l'évolution générale de la microstructure.

Références du chapitre VI

- [1] H. Berns et F. Krafft: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 169-173
- [2] B. R. Anthamatten, P. J. Uggowitzer, Ch. Solenthaler et M. O. Speidel: Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry Edts, London 1989, pp. 436-441
- [3] B. R. Anthamatten, P. J. Uggowitzer, Ch. Solenthaler et M. O. Speidel: Proc. 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, Stahl Eisen, G. Stein and H. Witulski Edts, 1990, pp. 436-441
- [4] H. Berns et F. Krafft: "The International Conference on Advances in Material Technology for Fossil Power Plants, Chicago, Septembre 1987
- [5] M. Akselsen, O. Grong et J. K. Solberg: Materials Science and Technology: Août 1987, volume 3, pp. 649-655
- [6] B. Fultz, J. I. Kim, Y. H. Kim, G. O. Fior et J. W. Morris Jr: Metallurgical Transactions A, volume 16A, décembre 1985, pp. 2237-2249
- [7] J. P. Materkowski et G. Krauss: Metallurgical Transactions A, volume 10A, novembre 1979, pp. 1643-1651
- [8] "Metals Handbook", volume 9, "Fractography and Atlas of Fractographs", 8^{ième} édition, American Society for Metals
- [9] G. E. Dieter: "Mechanical Metallurgy", McGraw-Hill, Tokyo, 1976
- [10] D. Nkounkou-Tomodiatounga: Thèse de 3^{ième} cycle, Université des Sciences et Techniques de Lille, 1985
- [11] A. S. Tetelman et A. J. McEvily Jr: "Fracture of Structural Materials", John Wiley & Sons, Inc.
- [12] J. Friedel: "Dislocations", Pergamon Press, 1964
- [13] W. Österle: "Microstructure Strength Relationship of Low Carbon Martensite and Bainite", Bochum,
- [14] G. Y. Lai, W. E. Wood, R. A. Clark, V. F. Zackay et E. R. Parker: Metallurgical Transactions, 1974, volume 5, pp. 1663-1670

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le développement récent d'aciers inoxydables austénitiques ou martensitiques à très forte teneur en azote est lié au caractère très prometteur de leurs comportements mécanique et physico-chimique. Des concentrations importantes en azote (supérieures à 0,08 % en poids dans une structure martensitique ou à 0,4 % en poids dans une matrice austénitique) permettent d'augmenter considérablement la résistance mécanique en traction ou en fatigue, la ténacité, la tenue au fluage et la résistance à la corrosion de ces matériaux. Cependant, toutes ces propriétés restent améliorables par l'optimisation des traitements thermiques ou thermomécaniques des alliages.

Le présent travail a donc été entrepris dans le but d'étudier l'influence des traitements thermiques d'homogénéisation et de vieillissement sur la microstructure de trois aciers à très forte teneur en azote, une nuance austénitique et deux nuances martensitiques. En particulier, les phénomènes de restauration sont considérés, et la nature et la cinétique des réactions de précipitation étudiées de manière approfondie. Ces évolutions microstructurales sont ensuite corrélées aux propriétés mécaniques du matériau.

Il ressort de cette étude que les phénomènes de précipitation observés dans les aciers à l'azote, présentent des caractéristiques très différentes suivant la nature austénitique ou martensitique de la matrice. D'autre part, bien que dans les deux cas l'apparition d'une précipitation se traduise par un durcissement du matériau, les mécanismes de ce durcissement ne sont pas comparables.

Aciers austénitiques

La structure austénitique n'est pas stable au cours de maintiens en température sur l'intervalle [700°C-900°C]. En vue d'une application industrielle, elle se décompose très rapidement (dès 1 heure de vieillissement) par précipitation discontinue de Cr_2N en plaquettes, puis, après 50 heures de vieillissement à 800°C, il y a formation de phase σ . C'est pour une température de 800°C que la fraction volumique de la précipitation cellulaire est maximale.

La précipitation intergranulaire de Cr_2N est la cause de la précipitation discontinue. Des critères d'énergie interfaciale induisent un déplacement du joint le long des plaquettes de précipités et c'est la répétition de ce déplacement sur des plaquettes adjacentes qui conduit à la précipitation discontinue. Ce mécanisme de germination correspond aux stades initiaux du "pucker mechanism".

Dans le cas présent, la précipitation discontinue de Cr_2N est un phénomène original et complexe qui fait intervenir la diffusion de deux éléments, le chrome et l'azote. Du fait de sa nature interstitielle, l'azote diffuse à longue distance et ne contrôle pas la cinétique de croissance. Par ailleurs, le stade de croissance de la précipitation s'effectue en conditions non stationnaires, qui se traduisent par le passage d'une réaction contrôlée par la diffusion intergranulaire du chrome à une réaction qui tend de plus en plus à être régie par sa diffusion en volume. Le phénomène considéré ne vérifie donc pas l'hypothèse de transformation en conditions stationnaires des théories classiques. En conformité avec ces résultats, les caractères de la précipitation discontinue (fraction volumique transformée, espacement interlamellaire, vitesse d'avancée de l'interface...) ne vérifient pas les prévisions des modèles. Dun point de vue fondamental, la modélisation des transformations non stationnaires mériterait d'être approfondie.

La localisation de la phase σ sur les fronts de précipitation discontinue est conforme au caractère hétérogène de sa germination qui nécessite des interfaces de haute énergie. Sa formation préférentielle aux dépens des particules de Cr_2N ne peut s'expliquer par une composition chimique locale favorable à sa germination et ne peut résulter que d'une stabilité thermodynamique supérieure à celle des nitrures.

L'existence de la précipitation discontinue se traduit par un durcissement du matériau. D'un point de vue macroscopique, il est possible de décrire la résistance mécanique de l'acier par une loi des mélanges de type perlitique entre la matrice non transformée et les zones de précipitation cellulaire. Cependant, cette modélisation est extrêmement rudimentaire, et il est envisagé une étude plus complète du durcissement lié à la précipitation, par l'approfondissement des mécanismes d'interactions dislocations-particules en traction.

En conclusion, l'acier étudié ne semble pas devoir convenir aux applications à haute température. Même si l'effet de la précipitation discontinue sur le comportement mécanique des aciers à l'azote est à l'heure actuelle assez controversé, la présence en quantité importante de la phase σ réputée fragilisante dès les faibles durées de vieillissement, compromet fortement les éventuelles utilisations de ce matériau à 800°C . Cependant, en vue des applications possibles de ces aciers à 600°C , il pourrait être intéressant d'effectuer des essais de fluage, ou mieux de relaxation, à cette température, et de contrôler l'état de précipitation du matériau.

=> *Aciers martensitiques*

La précipitation des carbonitrides NbV(C,N) est très facile dans les aciers martensitiques à haute teneur en azote. Elle s'effectue à des températures très basses (300°C) et elle est par ailleurs très rapide. A ce propos, la dilatométrie montre qu'il n'y a pas de période d'incubation et que la réaction dure tout au plus 10 minutes sur l'intervalle [300°C-700°C]. Ces résultats sont en accord avec des chemins de diffusion facile des interstitiels dans le coeur des dislocations, et sont à rattacher au contexte plus général de la facilité des phénomènes de précipitation dans les structures martensitiques.

Toutefois, dans le cas présent, les précipités formés aux températures inférieures ou égales à 500°C sont difficilement détectables en microscopie électronique en transmission, du fait de leurs dimensions nanométriques et des contrastes de dislocations qui masquent leur visibilité. Cette extrême finesse des phénomènes de précipitation, ainsi qu'une cinétique très lente de grossissement justifient le recours à des méthodes indirectes de mise en évidence des réactions de précipitation. A cet égard, la dilatométrie s'est révélée une technique d'investigation puissante. Outre la caractérisation de la rapidité des phénomènes, elle reflète également la complexité des réactions de précipitation dans l'acier considéré et elle vérifie la chronologie apparente des séquences de précipitation.

La nature des précipités rencontrés dépend du rapport C/N des aciers. Au plus fort rapport (acier M1), il va y avoir formation de carbures et de carbonitrides. Au contraire, aux valeurs inférieures de ce rapport (acier M2), il y a essentiellement précipitation de nitrures. Aux plus basses températures de vieillissement (300°C et 400°C), il se forme de la cémentite et des carbonitrides de type MX, mais la précipitation de cémentite est la plus rapide. A 500°C, la nature dominante des séquences de précipitation est successivement MX puis Cr₂N. Au contraire, aux températures supérieures à 500°C, la dilatométrie ne reflète plus la complexité des phénomènes, du fait de la superposition des transformations de la structure (restauration, décomposition de l'austénite retenue...). Il a formation supplémentaire de précipités interlattes de type Cr₂(C,N) et intergranulaires de type M₂₃C₆.

En conformité avec les résultats obtenus par d'autres auteurs sur les aciers martensitiques à forte teneur en azote, les aciers M1 et M2 présentent un durcissement secondaire de faible amplitude sur l'intervalle [300°C-500°C]. Dans le cadre de cette étude, le durcissement est expliqué par la précipitation intragranulaire de fins carbonitrides de niobium et de vanadium sur les dislocations pour des températures aussi basses que 300°C. A 500°C, la formation de nitrures intragranulaires de Cr₂N renforce l'intensité du durcissement qui passe par un maximum.

L'adoucissement de la structure observé aux températures de vieillissement supérieures à 600°C est la conséquence de la diminution de la fraction volumique des particules intragranulaires, et de leur grossissement. Ainsi, la plus faible densité d'obstacles au déplacement des dislocations mobiles favorise un stade de restauration de la structure. Il est important d'insister sur le fait que la restauration des aciers à forte teneur en azote survient plus tardivement que dans les aciers martensitiques au carbone classiques, pour lesquels la présence de parois est évidente dès 400°C. Cette constatation s'explique par une cinétique de grossissement des nitrures plus lente que celle des carbures. Ils sont ainsi plus efficaces à épinglez les dislocations et par conséquent à limiter leur réarrangement en réseaux.

Le pic de durcissement à 500°C s'accompagne d'une fragilisation marquée du matériau. La ténacité chute à des valeurs très faibles (énergie de résilience < 10 Joules à température ambiante) et la température de transition ductile-fragile mesurée pour une énergie de rupture de 50 Joules est proche de 200°C (contre # 50°C pour les autres températures de vieillissement).

La fragilisation à 500°C est due à l'ancrage des dislocations intrinsèques à la structure martensitique par la précipitation nanométrique de nitrures. Les fortes interactions entre les dislocations de la forêt et les dislocations mobiles expliquent le caractère subtil du glissement. La déformation est contrôlée par les différences d'orientation cristallographique qui entraînent un déplacement "en bloc" des paquets de lattes les mieux orientés les uns par rapport aux autres. Ce phénomène a pour conséquence un amorçage anticipé des fissures.

Par ailleurs, l'acier M1 présente une fraction volumique d'environ 5% d'austénite retenue, jusqu'à une température de vieillissement de 550°C. L'existence de cette austénite est expliquée par son enrichissement en carbone au cours de la trempe à l'air. La diffusion rapide du carbone dans les structures martensitiques est en effet reconnue. A cet égard, 90% de la teneur totale en carbone d'un acier martensitique peut ségréger sur les défauts cristallins au cours d'un refroidissement très sévère (10^4 °C/s). L'effet prépondérant du carbone s'explique d'une part, par la diffusion plus lente de l'azote dans le fer γ , et d'autre part, par la tendance à la formation de complexes entre l'azote et les substitutionnels, en particulier le chrome et le molybdène. La présence de carbonitrures $Cr_2(C,N)$ interlattes après un traitement thermique à des températures supérieures ou égales à 600°C confirme l'enrichissement en carbone de l'austénite.

Une certaine contribution des contraintes de compression inhérentes à la transformation martensitique sur la stabilité de l'austénite retenue n'est cependant pas à exclure. Ainsi, à température ambiante, l'austénite se transforme en martensite lors d'essais de traction menés à rupture, soit pour un allongement total de l'ordre de 15%. L'étude de la déstabilisation de

l'austénite au cours d'essais de traction interrompus semble intéressante afin d'estimer son degré de stabilisation mécanique. D'autre part, une influence supposée néfaste de la transformation de l'austénite sur le comportement mécanique du matériau est complètement masquée par la restauration de la structure à 700°C.

A température ambiante, le meilleur compromis entre allongement à la rupture et résistance mécanique rencontré dans cette étude est satisfaisant. Il correspond aux valeurs généralement trouvées avec des aciers inoxydables de structures diverses, mais destinées aux applications à haute température. Les aciers étudiés souffrent toutefois d'un manque de ténacité très marqué. Afin de compléter cette étude, il semblerait particulièrement intéressant de caractériser l'influence de la précipitation continue et interlatte sur la résistance au fluage à 600°C.

ANNEXES

Annexe 1

Evaluations du pourcentage volumique de précipités de Cr_2N et de la teneur moyenne en azote, dans les cellules de précipitation discontinue ($\gamma' + \text{Cr}_2\text{N}$)

La fraction volumique de précipités dans les cellules de précipitation discontinue est calculée à partir de la largeur d'une plaquette de Cr_2N "l" et de l'espacement interlamellaire "L". Si on considère un domaine de précipitation, constitué par l'accolement d'une plaquette de Cr_2N et d'une plaquette d'austénite, la largeur de la zone précipitée est l + L. On notera "Lo" la longueur du domaine de précipitation et "e" son épaisseur. La fraction volumique "f" de précipités dans les cellules s'écrit alors:

$$f = \frac{l \text{ Lo } e}{(l + L) \text{ Lo } e} = \frac{l}{l + L}$$

Posons:

V_γ , le volume d'une maille cubique à faces centrées d'austénite,

$V_{\text{Cr}_2\text{N}}$, le volume d'une maille hexagonale de Cr_2N ,

f, la fraction volumique de Cr_2N dans les cellules de précipitation discontinue,

(1-f), la fraction volumique d'austénite dans les cellules.

Une maille d'austénite interlamellaire de teneur atomique en azote $x_0\%$ et de volume V_γ , contient 4 atomes substitutionnels et $[(4x_0)/100]$ atomes d'azote. Une maille de Cr_2N de volume $V_{\text{Cr}_2\text{N}}$, contient 2 atomes de chrome et 1 atome d'azote.

Un volume " V_0 " de cellules de précipitation discontinue se décompose en

- un volume de Cr_2N égal à $f V_0$ et en
- un volume d'austénite égal à $(1-f) V_0$.

Le nombre de mailles de précipités de Cr_2N " $n_{\text{Cr}_2\text{N}}$ " contenues dans ce volume V_0 est $[f V_0 / V_{\text{Cr}_2\text{N}}]$

et le nombre de mailles d'austénite " n_γ " dans ce même volume V_0 est $[(1 - f) V_0 / V_\gamma]$.

A partir de n_{Cr_2N} et de n_{γ} , il est alors facile de déterminer le nombre total d'atomes métalliques M et d'atomes d'azote N contenus dans le volume V_0 de cellules de précipitation. Le pourcentage atomique en azote dans les cellules est alors égal à:

$$\% \text{ atomique} = \frac{N}{M + N}$$

Annexe 2

Dosage de l'austénite retenue

* 1^{ère} méthode: diffraction des rayons X

Soit un matériau composé de deux phases cristallisées distinctes l'une de l'autre. Si ce solide polycristallin est à grains fins et isotrope, l'intensité I d'une raie de diffraction caractéristique de l'une des phases est proportionnelle au volume V de cette phase soumise au rayonnement. On peut alors écrire pour chaque raie de diffraction, et quelle que soit la phase considérée:

$$I = K V \quad (1)$$

Dans cette expression K est une grandeur physique qui dépend des caractéristiques cristallographiques de la phase étudiée. L'expression de la constante K est relativement complexe. Elle s'écrit généralement sous la forme:

$$K = [k_1 P L] \left[\frac{1}{V^2} F_{(h,k,l)}^2 n D(\theta) A(\theta) \right] \quad (2)$$

a) Le premier terme entre crochets tient compte d'un ensemble de facteurs géométriques:

- k_1 est une constante de l'appareillage,
- P est le facteur de polarisation relatif au faisceau réfléchi par une famille de plans réticulaires, et il s'écrit sous la forme:

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (3)$$

θ est l'angle de Bragg pour la famille de plans (hkl) étudiés.

• L est le facteur de Lorentz qui est lié à la direction de réflexion des rayons X par les plans réticulaires de la famille (hkl). Ce facteur s'écrit:

$$L = \frac{1}{2 \pi r \sin\theta \sin 2\theta} \quad (4)$$

r est le rayon du goniomètre utilisé pour l'enregistrement des raies de diffraction.

Si l'on convient de n'étudier que le rapport du volume de deux phases en présence (ou de leur concentration respective), le facteur PL pourra s'écrire de façon simplifiée, en faisant abstraction des quantités constantes ou disparaissant dans le rapport:

$$PL = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin\theta \sin 2\theta} \quad (5)$$

b) le deuxième terme entre crochets dans l'expression (2) tient compte d'un ensemble de facteurs structuraux:

• F est le facteur de structure des plans réflecteurs (hkl). Si les phases étudiées sont d'une part, la ferrite ou la martensite (cubiques centrées) et d'autre part, l'austénite (cubique à faces centrées), on aura:

$$F_{(h,k,l)} = 2f \text{ pour la ferrite ou la martensite, et}$$

$$F_{(h,k,l)} = 4f \text{ pour l'austénite,}$$

f étant le facteur de diffusion atomique des éléments constituant la solution solide.

• n est le facteur de multiplicité des plans (hkl), c'est-à-dire le nombre de plans équivalents dans la maille élémentaire, ayant les mêmes indices au signe près.

• v est le volume de la maille élémentaire des phases étudiées.

- $D(\theta)$ est le facteur de température ou facteur de Debye-Waller:

$$D(\theta) = \exp \left[- \frac{16 \pi^2 \sin^2 \theta \Delta X^2}{\lambda^2 3} \right] \quad (6)$$

λ est la longueur d'onde du rayonnement X utilisé pour l'analyse,
 et ΔX est le déplacement quadratique moyen des atomes en oscillation sous l'effet de la température: pour des essais réalisés à température ambiante, ce déplacement est pris égal à $12 \cdot 10^{-4}$ nm.

- $A(\theta)$ est le facteur d'absorption dû à la diminution d'intensité du faisceau de rayons X primaires après diffraction sur la famille de plans (hkl).

L'expression de l'intensité d'une raie de diffraction étant définie dans sa forme la plus générale, nous allons maintenant revenir au problème du dosage de l'austénite retenue dans une matrice martensitique. En tenant compte du caractère de proportionnalité entre l'intensité diffractée et le volume de chaque phase, il est possible d'écrire:

$$I_{\alpha'} = K_{\alpha'} V_{\alpha'} \text{ pour la martensite}$$

$$I_{\gamma} = K_{\gamma} V_{\gamma} \text{ pour l'austénite.}$$

Le pourcentage volumique d'austénite retenue $\gamma\%$ peut alors s'exprimer de la manière suivante:

$$\gamma\% = \frac{V_{\gamma}}{V_{\gamma} + V_{\alpha'}} = \frac{1}{1 + \frac{V_{\alpha'}}{V_{\gamma}}} = \frac{1}{1 + \frac{K_{\alpha'} I_{\alpha'}}{K_{\gamma} I_{\gamma}}} \quad (7)$$

Les dosages d'austénite retenue ont été effectués à partir des pics $(111)_{\gamma}$ de l'austénite et $(110)_{\alpha'}$ de la martensite. Dans ces conditions les coefficients K sont égaux respectivement à

$$K_{(111)\gamma} = 18 \quad \text{et} \quad K_{(110)\alpha'} = 25$$

L'intensité diffractée est évaluée par intégration de l'aire des pics de diffraction relatifs à chaque phase.

*** 2^{ème} méthode: spectrométrie Mössbauer**

Les spectres Mössbauer caractéristiques d'un acier martensitique contenant de l'austénite retenue sont constitués de groupes de sextuplets correspondant à la martensite ferromagnétique et d'un pic central typique de l'environnement 0γ de l'austénite paramagnétique (voir paragraphe IV.2.3.1 page 106). La fraction volumique d'austénite retenue est alors égale au rapport de l'aire du pic 0γ sur l'aire totale du spectre Mössbauer.

Annexe 3

Calcul de la teneur des éléments remis en solution suite à la décomposition des carbonitrides au cours du traitement d'austénitisation

Posons:

$[M]_t$ = % en poids total de l'élément M,

$[M]_s$ = % en poids de l'élément M en solution solide,

$[M]_p$ = % en poids de l'élément M sous forme précipitée,

M_t = % atomique total de l'élément M,

M_s = % atomique de l'élément M en solution solide,

M_p = % atomique de l'élément M sous forme précipitée.

La conservation de la matière implique:

$$[M]_t = [M]_s + [M]_p$$

et

(1)

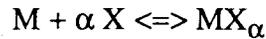
$$M_t = M_s + M_p$$

On passe aisément du pourcentage en poids $[M]$ au pourcentage atomique M par la formule suivante:

$$[M] = \frac{A_M}{A_{\text{alliage}}} M$$

dans laquelle A_M représente la masse molaire de l'élément M, et A_{alliage} la masse molaire de l'alliage considéré.

Considérons la réaction de précipitation:



Le produit de solubilité s'exprime de la façon suivante $K_s = M_s X_s^\alpha$

Les équations (1) s'écrivent

$$\begin{aligned} M_s &= M_t - M_p = M_t - x \\ X_s &= X_t - X_p = X_t - \alpha x \end{aligned} \quad (2)$$

avec x , pourcentage atomique de l'élément M sous forme précipitée.

On peut alors réécrire le produit de solubilité en fonction de x et du coefficient stochiométrique α :

$$K_s = (M_t - x) \cdot (X_t - \alpha x)^\alpha$$

Les lois empiriques reliant K_s à la température T s'expriment sous la forme générale

$$\log_{10}[M]_s[X]_s^\alpha = A - \frac{B}{T} = K_1 \quad (3)$$

A et B étant des constantes positives valables à la condition d'utiliser des pourcentages en poids de M et de X

On peut remplacer dans l'expression (3) les pourcentages en poids par des pourcentages atomiques pour aboutir à une relation en fonction de x , de α et de K_1 :

$$K_1 = \log_{10} \left\{ \left(\frac{A_M}{A_{\text{alliage}}} M_s \right) \left(\frac{A_X}{A_{\text{alliage}}} X_s \right)^\alpha \right\}$$

$$K_1 = \log_{10} \left\{ \frac{A_M A_X^\alpha}{A_{\text{alliage}}^{1+\alpha}} (M_t - x) (X_t - \alpha x)^\alpha \right\}$$

$$10^{K_1} = \frac{A_M A_X^\alpha}{A_{\text{alliage}}^{1+\alpha}} (M_t - x) (X_t - \alpha x)^\alpha$$

La résolution de cette dernière équation permet d'estimer la fraction volumique des éléments sous forme précipitée, par l'intermédiaire de x et pour une certaine valeur de K_1 , connaissant la stoechiométrie des carbures et/ou des nitrures, la composition nominale de l'alliage, la température d'austénitisation et les valeurs des constantes A et B déduites de la littérature. Il est alors facile de remonter à la teneur de la solution solide en éléments constitutifs des carbonitrides par application des relations (2).

Résumé

Depuis quelques années, l'addition de fortes teneurs en azote permet l'élaboration de nuances d'aciers inoxydables à propriétés améliorées. Cependant, les mécanismes par lesquels l'azote influe sur la nature et la stabilité de la microstructure, et par conséquent, conditionne les propriétés mécaniques et physico-chimiques des aciers, ne sont pas clairement identifiés.

L'objet principal du présent travail est d'étudier l'influence des traitements thermiques d'homogénéisation et de vieillissement sur la microstructure d'aciers inoxydables austénitiques et martensitiques sursaturés en azote, et ce, en vue de leurs applications potentielles à hautes températures.

La structure austénitique se décompose par précipitation discontinue de Cr_2N en plaquettes lors de maintiens en température sur l'intervalle $[700^\circ\text{C}-900^\circ\text{C}]$. Le stade de croissance de cette précipitation s'effectue en conditions non stationnaires, puisque l'on passe d'une réaction régie par la diffusion intergranulaire du chrome à une réaction qui tend à être contrôlée par sa diffusion en volume. Il en résulte que les caractères de la précipitation discontinue ne vérifient pas les prévisions des modèles usuels. La formation de phase sigma aux dépens des particules de Cr_2N lorsque l'on prolonge le traitement thermique ne peut résulter que d'une stabilité thermodynamique supérieure à celle des nitrures. L'existence de la précipitation discontinue de Cr_2N conduit à un durcissement du matériau.

La densité élevée de dislocations dans les structures martensitiques favorise la précipitation continue de divers types de nitrures. Le phénomène existe à des températures aussi basses que 300°C et la réaction est très rapide. Cependant, la grande finesse des précipités aux températures inférieures à 600°C rend délicate leur mise en évidence en microscopie électronique en transmission, et nécessite d'avoir recours à des techniques indirectes (dilatométrie...). L'existence de cette précipitation fine s'accompagne d'un durcissement secondaire des aciers sur l'intervalle $[300^\circ\text{C}-500^\circ\text{C}]$.

Mots clés

Aciers à l'azote

Transformations de phase

Précipitation continue

Précipitation discontinue



Microscopie électronique en transmission

Traitements thermiques

Cinétiques de précipitation

Comportement mécanique