



HAL
open science

Influence du niobium sur la microstructure et les propriétés d'usage des aciers inoxydables austéno-ferritiques (duplex)

Christophe Baumhauer

► **To cite this version:**

Christophe Baumhauer. Influence du niobium sur la microstructure et les propriétés d'usage des aciers inoxydables austéno-ferritiques (duplex). Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENI087 . tel-01726972

HAL Id: tel-01726972

<https://theses.hal.science/tel-01726972>

Submitted on 8 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Christophe BAUMHAUER

Thèse dirigée par **Muriel VERON** et
codirigée par **Catherine TASSIN**

préparée au sein du

- **Centre de Recherche Ugitech**
- **Laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et des Procédés (SIMaP)**

dans l'**École Doctorale "Ingénierie – Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production"**

Influence du niobium sur la microstructure et les propriétés d'usage des aciers inoxydables austéno-ferritiques (duplex)

Thèse soutenue publiquement le **28 Novembre 2012**,
devant le jury composé de :

Monsieur Pascal JACQUES

Professeur à l'Université Catholique de Louvain, Président du jury

Monsieur Alain HAZOTTE

Professeur à l'Université de Lorraine, Rapporteur

Monsieur Joël RECH

Professeur à l'École Nationale d'Ingénieurs de Saint-Etienne, Rapporteur

Madame Muriel VERON

Professeur à Grenoble-INP, Examineur (Directrice de Thèse)

Madame Catherine TASSIN,

Maitre de conférences à Grenoble-INP, Examineur (Co-directrice de Thèse)

Monsieur Marc MANTEL,

Professeur associé à Grenoble-INP/Ugitech (Directeur de Thèse)



« La recherche doit avant tout être un jeu
et un plaisir. »

de Pierre Joliot

Extrait de La recherche passionnément

Remerciements

Tout d'abord j'aimerais remercier Mr Pascal JACQUES pour avoir présidé le jury de la soutenance, mais aussi Mr Alain HAZOTTE et Mr Joël RECH, pour leur lecture approfondit du manuscrit et leurs conseils.

J'exprime toute ma gratitude à mes encadrants :

Muriel Veron (Directrice de thèse), pour tes conseils scientifiques, tes idées, et ton aide sur l'interprétation des clichés de diffractions, mais aussi pour ta bonne humeur.

Catherine Tassin (co-directrice de thèse), pour ton implication et les discussions sur la précipitation, sans oublier tes récits et tes photos (magnifiques) de tes randonnées. Et encore merci pour les cerises de ton jardin qui nous ont régalingées.

Marc Mantel (co-encadrant de thèse), pour ton intérêt sur le sujet, ton approche scientifique et industriel du sujet, ton implication dans ma carrière professionnelle, mais aussi pour les footings à Grenoble et à Beaune, sans oublier les discussions du lundi sur le week end passé.

Nicolas Renaudot (co-encadrant de thèse), pour ton aide scientifique et industriel, mais aussi pour ta bonne humeur, tes histoires de Rôle Play, et les discussions sur les films et jeux vidéo autour d'un café, sans oublier ton soutien et la confiance que tu m'as témoigné tout le long de ces trois ans. Mais aussi ta compassion pendant les moments difficiles de ma vie personnelle au cours de ces trois années.

Je remercie particulièrement :

Mariana Perez de Oliveira, pour vos conseils et votre intérêt pour ce travail.

Nicolas Meyer, pour ton aide, que ce soit d'un point de vue scientifique, industriel, professionnel et humain. Mais aussi pour les footings le midi, les débats sportifs, tes conseils et ta disponibilité de jour comme de nuit, sans oublier ta solidarité pendant les moments difficiles.

Frédéric Bonifassi, pour ton aide sur les essais d'usinabilité et ta disponibilité pour me rendre des services (par exemple transmettre des bons de travail) lorsque j'étais sur

Grenoble. Mais aussi pour le partage autour d'une même passion cinématographique. Je me souviendrai de ta bonne humeur, de tes blagues et des tes célèbres phrases "On prend un café ?" et "Tu as quoi film à me prêter ?"

Je remercie chaleureusement toutes les personnes du Centre de Recherche d'Ugitech : Didier Labrosse, Nicole Bouviet, Maximilien Libert (pour les EBSD), Pierre Chemelle (pour les conseils, et les discussions sur les observations microscopiques), Gauthier Pelissier, Thiago José Mesquita (pour les conférences et les soirées), Philippe Mauger, Marie-line Astier, René et biens d'autres, mais plus particulièrement les personnes de la section usinabilité, et le secrétariat. Mais aussi Frédéric Charlot, Florence Robaut, et tous les autres membres du SIMaP.

Pour finir, je tien à remercier les doctorants et post-doc, que j'ai rencontré et avec qui j'ai partagé les galères de thésards, les cafés et les repas au Restaurant Universitaire. Pour en citer quelques uns : Aurélien Pollet-Villard, Guilhem Martin (de la famille Duplex), Benjamin Decreus, Fanny Mass, Nicolas Sallez et Olivier Jay.

Je dédie ce manuscrit à ma famille et à mes amis qui m'ont apporté leur soutien et leurs conseils tout au long de la thèse : mes parents Marie-chantal et Jacques, mon frère et sa famille, mes grands-parents, Roland Ramet, Emmanuel Ducrocq, et Amélie Malderez. Mais plus particulièrement ma fiancée Déborah Legay sans qui rien n'aurait été possible.

Pour finir je dédie à titre posthume ce travail aux amis qui m'ont quitté au cours de ces trois années : Manuel, Charlie et Sylvie... A tout jamais dans mon cœur.

MERCI A VOUS TOUS !

Christophe Baumhauer

Préface

Cette thèse est présentée pour obtenir le diplôme de Docteur de l'université de Grenoble réalisée au sein de l'Institut National Polytechnique de Grenoble (Grenoble INP). Ce travail a été effectué dans le cadre d'un projet CIFRE (Conventions Industrielles de Formation par la REcherche), au sein du laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et des Procédés (SIMaP), et du Centre de Recherche d'Ugitech (CRU), co-financé par CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração). L'ensemble de la thèse a été supervisé par Mme Muriel VERON (Directrice de Thèse), Mme Catherine TASSIN (Co-directrice), Mr. Marc MANTEL (Directeur de Thèse) et Mr. Nicolas RENAUDOT (Co-encadrant).

Résumé

Les barres d'aciers inoxydables sont employées dans des secteurs d'activités très variés pour lesquels les caractéristiques mécaniques et la résistance à la corrosion sont primordiales, comme par exemple le secteur de l'automobile ou celui de la pétrochimie. Les nuances austéno-ferritiques (ou duplex) avec des propriétés supérieures ou égales se distinguent des autres familles. Cependant, leur mauvaise usinabilité est un point négatif (usure d'outil, mauvais fractionnement des copeaux). Plusieurs solutions existent pour accroître l'usinabilité des inox (ajout de soufre, maîtrise des oxydes, ...), cependant elles ne peuvent pas être employées pour les duplex, soit qu'elles ne sont pas réalisables industriellement, soit qu'elles engendrent des dégradations des autres propriétés d'emploi de ces duplex (résilience, résistance à la corrosion, ...). C'est pourquoi de nouvelles voies d'amélioration de l'usinabilité des duplex, en particulier ceux sans Mo (les lean duplex), ont été explorées ; l'une d'elle étudiée ici consiste en l'ajout de niobium (Nb) à un lean duplex, le 1.4362.

Au travers d'une étude sur des coulées laboratoire à différentes teneurs en niobium, nous avons défini le niveau de niobium optimal vis-à-vis de la résilience et de la résistance à la corrosion de la nuance. Puis, appliquant la teneur en niobium ainsi définie à des coulées industrielles, nous avons pu caractériser des barres obtenues industriellement en résilience et en usinabilité.

En particulier, grâce à des traitements thermiques réalisés au laboratoire sur ces barres, nous avons pu définir l'influence des différents paramètres microstructuraux (taille de grains, nature, quantité et taille des précipités riches en niobium, biphasage, ...) sur la résilience et l'usinabilité de ces barres.

Pour cela, des essais d'usinage spécifiques ont été mis en œuvre (détermination de Zone de Fractionnement de Copeaux et essais Quick-Stop).

Mots-clés : Aciers inoxydables, Duplex, Niobium, Résilience, Usinabilité, Zone de Fractionnement de Copeaux et Quick-Stop

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I. Bibliographie.....	5
I.1 Métallurgie des aciers inoxydables austéno-ferritiques duplex.....	5
I.1.1 Les nuances austéno-ferritiques	5
I.1.2 Microstructure des aciers inoxydables austéno-ferritiques duplex	8
I.1.2.1 Proportion de phases austénite/ferrite.....	8
I.1.2.2 Précipitation dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques.....	11
a) Les carbures de chrome	12
b) Les précipités à base de niobium : MX et la phase Z	13
c) Les nitrures de chrome	17
I.1.2.3 Les phases Intermétalliques.....	19
I.1.3 Restauration et recristallisation dynamique dans les aciers austéno-ferritiques	23
I.1.3.1 La restauration dynamique.....	24
I.1.3.2 La recristallisation dynamique discontinue	25
I.1.3.3 La recristallisation dynamique continue ou restauration dynamique étendue	26
I.1.3.4 Pour les aciers inoxydables austéno-ferritiques	27
I.1.3.5 L'effet du niobium sur l'adoucissement.....	29
I.2 Propriétés d'emploi des austéno-ferritiques	32
I.2.1 Résilience en fonction des paramètres microstructuraux ou/et des compositions chimiques	32
I.2.2 Corrosion en fonction de la microstructure et de la composition chimique.....	35
I.2.3 Évolution de l'usinabilité	41
I.3 Conclusions :	45
I.4 Références	47

Table des matières

Chapitre II. Matériaux et méthodes	55
II.1 Matériaux	55
II.1.1 Compositions des nuances duplex étudiées.....	55
II.1.1.1 Compositions des coulées laboratoire.....	56
II.1.1.2 Compositions des coulées industrielles.....	57
II.1.2 Procédés d'élaboration et de transformation	58
II.1.2.1 Coulées laboratoire	58
II.1.2.2 Coulées industrielles	59
II.2 Méthodes expérimentales	60
II.2.1 Calculs thermodynamiques	60
II.2.2 Caractérisations microstructurales	61
II.2.2.1 Préparations des échantillons pour caractérisations microstructurales.....	61
II.2.2.2 Les outils de caractérisation.....	62
II.2.2.3 Méthode de détermination de la taille des grains	62
II.2.2.4 Mesure de la quantité de ferrite par aimantation	63
II.2.3 Traitements thermiques.....	64
II.2.4 Corrosion par piqûres.....	67
II.2.5 Résilience	68
II.2.6 Usinabilité	69
II.2.6.1 Zone de Fractionnement de Copeaux (ZFC) en tournage	69
II.2.6.2 Quick-Stop	71
II.3 Références	74
Chapitre III. Études préliminaires sur coulées laboratoire : choix d'une teneur en niobium.....	77
III.1 Microstructures des coulées laboratoire	77
III.1.1 Prédiction des phases en présence par calcul thermodynamique	77
III.1.2 Résultats expérimentaux et discussions.....	82
III.1.2.1 Ratio de phases austénite/ferrite.....	82
III.1.2.2 Microstructure et précipitation	83
III.1.2.3 Taille de grains.....	89
III.2 Résilience et fractographies	92
III.2.1 Courbes de transition ductile/fragile	92
III.2.2 Martensite d'écroissage.....	103
III.3 Corrosion.....	107
III.4 Conclusions	110

Table des matières

III.5	Références	111
Chapitre IV. Relation entre microstructures et propriétés d'emploi sur barres industrielles		113
IV.1	Microstructures des barres industrielles	113
IV.1.1	Barres industrielles de diamètre 10mm	113
IV.1.1.1	États initiaux	113
IV.1.1.2	Evolution des microstructures avec la température – Nuance 1.4362Nb ..	117
a)	Observation de la microstructure au microscope électronique à balayage (MEB/FEG) et à transmission (MET).....	118
a1)	Traitement thermique à 1300°C	118
a2)	Traitement thermique à 1250°C	120
a3)	Traitement thermique à 1200°C	121
a4)	Traitement thermique à 1150°C	122
a5)	Traitement thermique à 1100°C	127
b)	Discussion	128
c)	Evolution de la fraction volumique de ferrite en fonction du traitement thermique – Comparaison entre mesures par aimantation et calculs Thermo-Calc.....	129
IV.1.2	Barres industrielles diamètre 73	132
IV.1.2.1	Etat initial : Traitement thermique industriel, 1030°C 30min trempe à "l'huile" (10303H).....	135
IV.1.2.2	Etat traité : Traitement thermique 10303H+TTh1	138
IV.1.2.3	Etat traité : Traitement thermique 10303H+TTh2	144
IV.1.2.4	Résumé des différences microstructurales engendrées par les traitements thermiques.....	147
IV.2	Résilience et fractographies	147
IV.2.1	Effet des traitements thermiques sur la résilience des barres industrielles 1.4362 10303H Ø73	150
IV.2.1.1	Comparaison entre 10303H et 10303H+TTh1	150
IV.2.1.2	Comparaison entre 10303H et 10303H+TTh2	152
IV.2.2	Effet des traitements thermiques sur la résilience des barres industrielles 1.4362Nb 10303H Ø73.....	152
IV.2.2.1	Comparaison entre 10303H et 10303H+TTh1	152
IV.2.2.2	Comparaison entre 10303H et 10303H+TTh2	156
IV.3	Usinabilité : Zone de Fractionnement de copeaux	157

Table des matières

IV.3.1	Effets des divers traitements thermiques sur le fractionnement du copeau de la barre industrielle 1.4362 10303H Ø73.....	158
IV.3.2	Effets des divers traitements thermiques sur le fractionnement du copeau de la barre industrielle 1.4362Nb 10303H Ø73	160
IV.4	Comparaison des évolutions entre résilience et usinabilité.....	163
IV.5	Quick-Stop.....	166
IV.5.1	Définition des critères microstructuraux de comparaison.....	166
IV.5.2	Premiers points de la comparaison entre les barres industrielles 1.4362 et 1.4362Nb169	
IV.5.2.1	Evolution des critères de comparaisons entre les barres industrielles de 1.4362 et 1.4362Nb 10303H Ø73	169
IV.5.2.2	Effet d'un traitement thermique TTh1 sur les critères de comparaison.....	173
IV.5.3	Fissuration dans les copeaux.....	175
IV.5.3.1	Fissures et microstructure dans la bande de cisaillement intense.....	175
IV.5.3.2	Phénomène d'adoucissement dans la bande de cisaillement intense	179
IV.5.3.3	Corrélation ou relation de cause à effet entre résilience et fractionnement de copeaux.....	181
IV.5.4	Quantification des différences microstructurales et hypothèse du fractionnement de copeau	182
IV.5.4.1	Quantification de l'évolution de la vitesse d'écoulement d'un copeau lors d'un essai Quick-Stop.....	182
IV.5.4.2	Effet du niobium sur le mécanisme de fractionnement des copeaux.....	186
IV.6	Conclusions	188
IV.7	Références	189
Chapitre V. Conclusions et Perspectives.....		191
V.1	Conclusions	191
V.2	Perspectives.....	193
Chapitre VI. Annexes		195
VI.1	Annexe A : Calculs Thermo-Calc sur coulées industrielles avec/sans éléments mineurs.....	195
VI.2	Annexe B : Fissures Transversales ou Splits.....	196
VI.3	Annexe C : Précipitation inattendue dans les copeaux de la barre industrielle 1.4362 10303H Ø73+TTh1 (<i>Chapitre IV.5.2.2 (p.173)</i>).....	201
VI.3.1	Détermination de la nature de la précipitation inattendue	201
VI.3.2	Origine de la précipitation inattendue	205

Table des matières

VI.4 Références210

Introduction générale

De nos jours, parmi les grandes familles d'aciers inoxydables, les austénitiques restent les plus employés. Cela s'explique principalement par leur facilité d'élaboration, de transformation à chaud et à froid, leur résilience élevée, y compris à basse température, leurs caractéristiques mécaniques élevées, leur soudabilité et leur bonne résistance à la corrosion. Par ailleurs, même si l'usinabilité des austénitiques est limitée du fait de leur forte écrouissabilité, des solutions ont été mises en place depuis longtemps pour ces nuances (ajout de soufre, contrôle des oxydes, ...) qui permettent de leur garantir une bonne usinabilité quand c'est nécessaire.

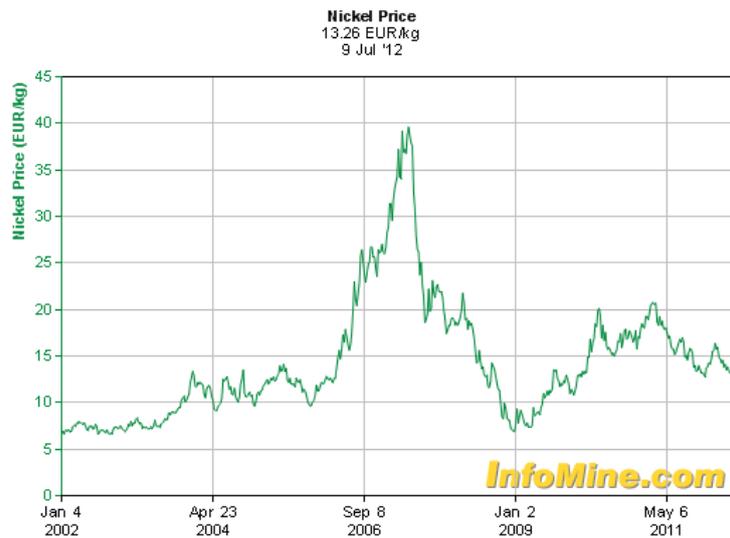
Mais les austénitiques sont des nuances chères du fait de la teneur en certains éléments d'alliages tels que le nickel (Ni) (8%_{mas.} ou plus) et parfois le molybdène (Mo) (2 à 3%_{mas.} dans un 1.4404 – 316L). De plus, le prix de ces éléments d'alliages fluctue (voir *Figure 1*), ce qui a un impact direct sur le prix de ces nuances, fluctuation qui n'est guère appréciée des clients qui achètent ces nuances.

C'est pourquoi de nombreux producteurs d'inox se sont attelés à la substitution de ces inox austénitiques par des inox moins riches en éléments d'alliages et présentant des propriétés d'emploi similaires. Ainsi est née une famille d'acier inoxydable austéno-ferritique sans Mo, les « Lean Duplex », dont la teneur en nickel est inférieure à 5%_{mas.}. C'est dans cette logique que les austénitiques 1.4401/1.4404 (316/316L) sont parfois remplacés, pour certaines applications, par le lean duplex 1.4362 et que plus récemment les austénitiques 1.4301/1.4307 (304/304L) le sont par le lean duplex 1.4062.

Cependant, ces lean duplex ne présentent pas que des avantages. Du fait de leur structure en partie ferritique, ils présentent une transition ductile/fragile proche de la température ambiante. Il faut donc s'assurer que le domaine de température pour lequel apparaît cette transition est compatible avec l'application visée.

Par ailleurs, ces nuances duplex étant difficiles à laminier à chaud, elles sont, sauf exception, toutes élaborées avec un très bas résiduel en soufre, inférieur à 0,001%_{mas.}. Ce très bas niveau de soufre, associé à des caractéristiques mécaniques élevées, rend ces lean duplex particulièrement difficiles à usiner, or cette propriété est primordiale pour les produits

"barres". Effectivement, 80% des barres d'aciers inoxydables verront au moins une opération d'usinage au cours de leur mise en forme. C'est pourquoi, depuis de nombreuses années, les producteurs de barres en duplex cherchent à en améliorer l'usinabilité. Et comme les voies traditionnelles employées pour les autres familles d'aciers inoxydables (ferritiques, austénitiques et martensitiques) ne sont pas utilisables pour les duplex (par exemple l'ajout de soufre engendre une dégradation de leur forgeabilité, ou encore de leur résilience, de leur résistance à la corrosion), de nouvelles voies ont été explorées. Parmi celles-ci, la solution d'ajout de niobium (Nb) a retenu notre attention.



Variation du prix du nickel entre janvier 2002 et juillet 2012



Variation du prix du molybdène entre janvier 2002 et juillet 2012

Figure 1 : Evolution du prix en €/kg du nickel et du molybdène sur dix ans [inf] : très forte variation du prix de ces matières premières utilisées dans les aciers inoxydables austénitiques rendant le prix de ces inox très fluctuant.

Comme nous le verrons dans le *Chapitre I*, le niobium dans les duplex précipite avec le carbone et l'azote pour former des carbonitrides Nb(C,N) et/ou de la phase Z (Nb₂Cr₂N₂). Cette précipitation est de nature à modifier les caractéristiques mécaniques (notamment les phénomènes d'adoucissement) et la résilience de ces duplex, ainsi que leur résistance à la corrosion, soit directement par la présence de ces précipités dans la matrice (effets sur la recristallisation, la taille de grains, ...), soit indirectement par le décalage du biphasage austénite/ferrite créé par la consommation d'azote gammagène lors de la précipitation des carbonitrides de niobium. Le *Chapitre I* fait un point bibliographique le plus complet possible sur tous ces éléments.

Après une description incontournable des matériaux et méthodes utilisés pour le travail expérimental de cette étude (*Chapitre II*), nous essaierons de définir, grâce à la réalisation de coulées laboratoire de 1.4362 à différents taux de niobium, le taux de niobium optimal, c'est à-dire le taux le plus élevé permettant de garder un niveau de résilience acceptable pour cette nuance et permettant d'éviter toute dégradation de sa résistance à la corrosion (*Chapitre III*).

La faible quantité de matière des coulées laboratoire (≈25kg) ne permet pas d'effectuer des essais d'usinage. C'est pourquoi il a fallu avoir recours à des barres de différents diamètres obtenues à partir de coulées industrielles (≈40t) de 1.4362 (standard) et 1.4362Nb (1.4362 avec un taux de niobium proche du niveau optimal défini à l'aide des coulées laboratoire). Afin de découpler au mieux les effets des différents paramètres métallurgiques pouvant influencer l'usinabilité et la résilience de ces barres (taille de grains, biphasage, taille et quantité de précipités riches en niobium, ...), différents traitements thermiques ont été effectués sur ces barres au laboratoire avant caractérisation en résilience et usinabilité (*Chapitre IV*).

Deux types d'essais d'usinage ont été utilisés au cours de cette étude : (i) des essais de détermination de Zones de Fractionnement de Copeaux (ZFC) permettant de quantifier un critère d'usinabilité important qui est la capacité du métal à générer des copeaux courts ; (ii) des essais Quick-Stop qui permettent, par un essai de coupe interrompue, de récupérer des copeaux en cours de formation et, grâce à la géométrie quasi bidimensionnelle de cet essai, d'observer les évolutions microstructurales des copeaux en microscopie électronique en fonction des conditions de coupe et des microstructures de départ du métal avant usinage (*Chapitre IV*). Couplés l'un à l'autre, ils permettront, au travers de la comparaison des comportements des deux nuances 1.4362 et 1.4362Nb dans leurs différents états de traitements thermiques, de mieux comprendre le rôle du niobium vis-à-vis des deux propriétés d'emploi essentielles que sont la résilience et l'usinabilité pour des barres en 1.4362, et plus largement des barres de lean duplex.

Références

[inf] www.infomine.com

Chapitre I. Bibliographie

L'objectif de cette partie est de présenter la métallurgie des aciers inoxydables austéno-ferritiques duplex, leur domaine d'utilisation et leurs propriétés usuelles. Cet exposé se terminera par une description des motivations scientifiques et industrielles justifiant l'étude et l'emploi de ces nuances.

I.1 Métallurgie des aciers inoxydables austéno-ferritiques duplex

I.1.1 Les nuances austéno-ferritiques

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques duplex furent découverts par Bain et Griffiths en 1927 et ils furent commercialisés à partir des années trente [NCK07]. Leur structure biphasée, constituée de 40 à 60% de ferrite avec le complément à cent en austénite, leur confère des propriétés remarquables, associant des bonnes propriétés mécaniques et une excellente résistance à la corrosion due à leur teneur en chrome supérieure à 20%_{mas}. [LBB90, DC03]. Ils sont donc employés dans de nombreux domaines d'activités, tels que les industries du papier, les réacteurs chimiques, les centrales nucléaires et la pétrochimie. L'environnement dans lequel se situe le matériau (température, brouillard salin, bord de mer, intempéries), mais aussi le secteur d'activité dans lequel il est employé, peuvent amener à des choix de nuances de duplex différentes afin de répondre au mieux à différents critères [LBB90, SSB07, WHP+08]. Le *tableau 1.1* récapitule les compositions chimiques des principales nuances duplex. Les superduplex ont une plus forte teneur en éléments d'alliages (Cr, Mo et N), leur conférant une plus grande résistance à la corrosion et des propriétés mécaniques supérieures aux autres classes de duplex [SSB07, Koz09].

EN Norme Européenne	Cr (% _{mas.})	Ni (% _{mas.})	Mo (% _{mas.})	N (% _{mas.})	Autres
1.4362 : économique	23	4	-	0,14	Cu
1.4462 : classique	22	5.5	3	0,18	
1.4410 : superduplex 1.4507 : superduplex	25	7	4	0,25	Cu

Tableau I.1 : Compositions chimiques d'aciers inoxydables austéno-ferritiques duplex [SSB07]. 1.4462 est le duplex le plus employé. Sa composition est riche en nickel et en molybdène. Ces deux éléments sont coûteux, et leur prix fluctue. Des études sont menées pour trouver des compositions d'aciers duplex moins riches en Ni et Mo, sans pour autant détériorer les propriétés usuelles. Des études se sont consacrées à substituer le nickel par de l'azote et du manganèse [WHP+08], comme pour 1.4362.

Concernant les propriétés mécaniques, la structure biphasée permet une synergie entre les propriétés de la ferrite et de l'austénite. La ferrite a une limite élastique égale ou supérieure à celle de l'austénite à température ambiante. Quant à elle, la phase austénitique a une meilleure ductilité et ténacité ; cette phase reste ductile même à basse température (voir *Tableau I.2, I.3 et I.4*) [SSB07]. La structure biphasée permet de combiner les propriétés mécaniques de la ferrite et celles de l'austénite ce qui permet au duplex de rester opérationnel en résilience/ténacité à des températures inférieures à -50°C

EN Norme Européenne	R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)	A (%)
1.4512	220	380	25
1.4521	300	420	20
1.4575	500	600 à 750	16

Tableau I.2 : Caractéristiques mécaniques en traction des aciers inoxydables ferritiques à température ambiante : limite d'élasticité conventionnelle à 0,2% (R_{p0,2}), contrainte à la rupture (R_m), et allongement à la rupture (A). La nuance 1.4575 est un superferritique, la teneur en éléments d'alliages est plus grande (20 à 30% de Cr, 2 à 4%Mo et des additions de Ti ou Nb) [SSB07].

EN Norme Européenne	$R_{p0,2}$ (MPa)	Rm (MPa)	A (%)
1.4876	170	450	30
1.4404	220	520	40
1.4565	420	800	30

Tableau I.3 : Caractéristiques mécaniques en traction des aciers inoxydables austénitiques à température ambiante : limite d'élasticité ($R_{p0,2}$), contrainte à la rupture (Rm), et allongement à la rupture (A) [SSB07]. La nuance 1.4565 est un superausténitique la teneur en éléments d'addition est plus élevée que dans les autres austénitiques. Pour les superausténitiques : 19-26% en chrome, 18-30% en nickel, 2-7% en molybdène, jusqu'à 0,25% en azote et parfois du cuivre est ajouté jusqu'à 4% [Leg01].

EN Norme Européenne	$R_{p0,2}$ (MPa)	Rm (MPa)	A (%)
1.4362 : économique	400	630	25
1.4462 : classique	460	660	25
1.4410 : superduplex 1.4507 : superduplex	550	730	25

Tableau I.4 : Propriétés mécaniques en traction d'aciers inoxydables austéno-ferritiques duplex : limite d'élasticité ($R_{p0,2}$), contrainte à la rupture (Rm), et allongement à la rupture (A) [SSB07].

Les aciers inoxydables duplex sont surtout employés pour leur résistance à la corrosion dans les milieux les plus sévères en termes de corrosion et de sollicitations mécaniques (voir *Figure I.1*)

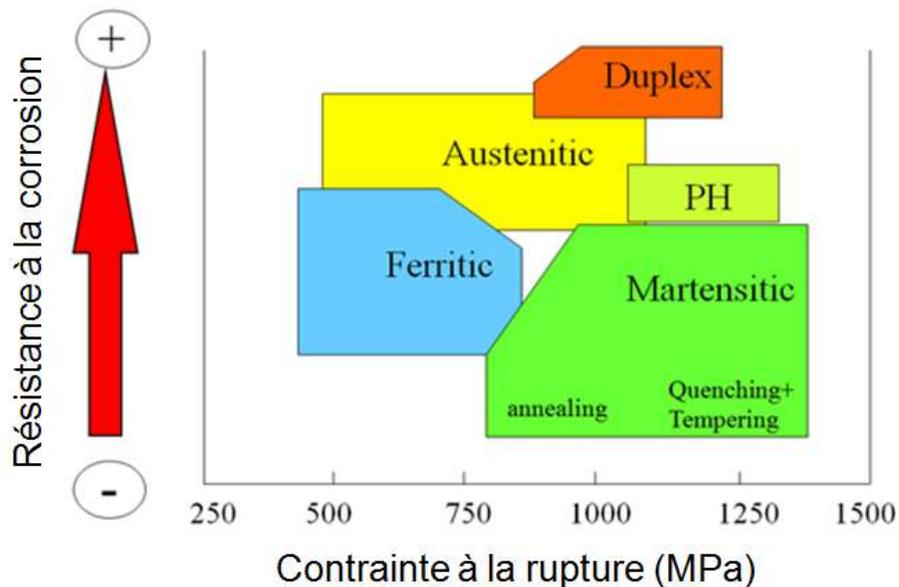


Figure I.1 : Schéma montrant le positionnement des différentes nuances d'aciers inoxydables, en fonction de leur résistance à la corrosion par piqûre (solution de chlorure) et de leur limite à la rupture [Man].

La ferrite a une tenue au fluage plus faible que l'austénite rendant les duplex sensibles à ce phénomène dans le domaine de température 1000-1150°C. Les duplex restent inférieurs aux aciers inoxydables austénitiques du point de vue de la résistance au fluage. [Sas97].

I.1.2 Microstructure des aciers inoxydables austéno-ferritiques duplex

I.1.2.1 Proportion de phases austénite/ferrite

La production d'aciers inoxydables nécessite de passer dans le domaine liquide. Au cours du refroidissement depuis l'état liquide diverses phases solides vont se former, la première étant la ferrite α . La solidification se produit entièrement en ferrite $L \rightarrow \alpha$. En fin de solidification les duplex sont monophasés α . En continuant à diminuer la température, le métal va entrer dans un domaine $\alpha + \gamma$ engendrant une transformation partielle de la ferrite en austénite γ (cubique faces centrées). Au cours du refroidissement divers précipités et phases intermétalliques peuvent se former, tels que : $M_{23}C_6$, Cr_2N , phase σ ... (voir *Figure I.2*)

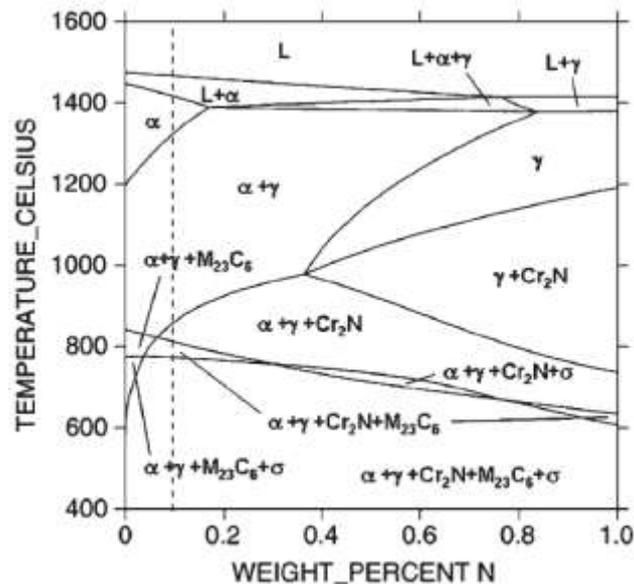


Figure I.2 : Section isoplète montrant les différents domaines de stabilité des phases qui peuvent se former au cours du refroidissement ou de traitements thermiques d'aciers inoxydables austéno-ferritiques duplex de type UNS S32304 ou 1.4362. Les pointillés correspondent à la composition de la nuance de l'article [RLB03].

Les propriétés usuelles telles que la résistance à la corrosion, et les caractéristiques mécaniques dépendent des éléments d'alliages et leurs proportions dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques. L'ajout de ces éléments affecte la microstructure des austéno-ferritiques en changeant le ratio austénite/ferrite. Les éléments chimiques couramment employés en addition dans les aciers inoxydables peuvent être regroupés en deux familles distinctes [Cun00a] :

- les éléments alphagènes tels que le chrome, le molybdène, le titane, le niobium favorisent une structure ferritique.
- alors que les éléments tels que le nickel, le carbone, l'azote sont dits gammagènes car ils favorisent une structure austénitique.

Plusieurs diagrammes ont été proposés afin de prédire la teneur en ferrite et en austénite des aciers inoxydables austéno-ferritiques après un refroidissement rapide, notamment dans les soudures (voir *Figure I.3*). Ces diagrammes sont basés sur les teneurs équivalentes, en chrome (alphagène) et en nickel (gammagène). Ces dernières se déterminent à l'aide de formules de calculs empiriques (*I.1*, *I.2* et *I.3*, *I.4*). Les coefficients dans les formules de calculs varient en fonction des éléments d'addition qui sont pris en compte, ainsi les formules de Delong (*I.1* et *I.2*) [LD73] sont différentes de celles de Hammar et Svensson (*I.3* et *I.4*) [jer77] :

$$Cr_{\text{équivalent}} = w_{Cr} + 1.5w_{Si} + 1w_{Mo} + 0.5w_{Nb(*)} \tag{I.1}$$

$$Ni_{\text{équivalent}} = w_{Ni} + 0.5w_{Mn} + 30w_{C(*)} + 30w_{N(*)} \tag{I.2}$$

$$Cr_{\text{équivalent}} = w_{Cr} + 1.5w_{Si} + 1.37w_{Mo} + 2w_{Nb(*)} + 3w_{Ti(*)} \tag{I.3}$$

$$Ni_{\text{équivalent}} = w_{Ni} + 0.31w_{Mn} + 22w_{C(*)} + 14.2w_{N(*)} + 1w_{Cu} \tag{I.4}$$

(*) Dans ces formules ce sont les teneurs en éléments en solutions solides qui sont à prendre en compte, c'est-à-dire, les éléments "libres" non combinés sous formes de composés.

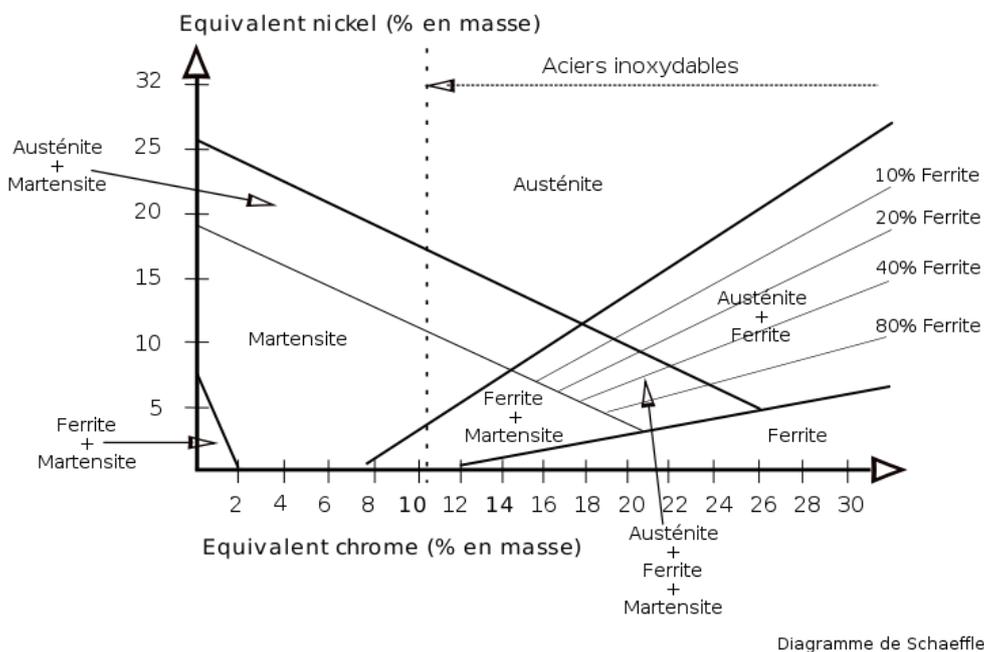


Figure I.3 : Diagramme de Schaeffler permettant de déterminer les phases en présence dans les aciers inoxydables en fonction de la teneur en chrome et nickel équivalent dans une soudure non-traitée thermiquement [SSB07]. Dans le domaine $\alpha+\gamma$ les droites en pointillés sont des lignes d'iso-fraction de la ferrite.

A. Desestret et J. Charles montrent que les coefficients de pondérations peuvent aussi évoluer en fonction des traitements thermiques qu'ont subit les matériaux [LBB90], mais aussi du taux de ségrégation (structure moulée ou corroyée) (voir *Tableau I.5*).

Éléments Alphagènes					Éléments Gammagènes				
Cr	Si	Mo	Al	Ti	Ni	C		N	
1	1,5	2	3	4	1	30 (a,b)	15 (c)	20 (a)	15 (b, c)
a : Brut de coulée b : Laminé hypertrempé 1250°C c : Laminé hypertrempé 1150°C									

Tableau I.5 : Coefficients d'équivalence pour les éléments alphagènes et gammagènes. Les coefficients du chrome et du nickel sont pris égaux à 1 [LBB90].

Le ratio de phases joue un rôle majeur pour les duplex, et les meilleurs compromis de propriétés mécaniques/corrosion sont obtenus pour un ratio voisin de 50/50. C'est pour cette raison que toute modification de la teneur d'un élément d'addition doit être compensée en modifiant la teneur d'autres éléments. Par exemple, la diminution du nickel dans les duplex dits "classique" (1.4462) pour produire des lean-duplex (1.4362), nécessite une augmentation de la teneur en azote et en manganèse pour maintenir le ratio de phases. Les calculs thermodynamiques sont des outils précieux pour prévoir les conséquences des modifications analytiques sur l'équilibre α/γ , et aussi pour optimiser les nuances.

I.1.2.2 Précipitation dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques

En fonction de la nature des éléments présents dans les aciers inoxydables et de leurs concentrations respectives, différentes phases peuvent se former au cours de la production des aciers inoxydables, ou lors des traitements thermiques (voir *Tableau I.6*). Les effets des précipités sur la microstructure et les propriétés usuelles dépendent de leur nature, mais aussi de leur fraction, de leur taille et de leur distribution dans la matrice. Ce chapitre va permettre de présenter la précipitation dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques duplex.

Le tableau ci-dessous (voir *Tableau I.6*) présente les principales phases qui peuvent précipiter dans un acier inoxydable austéno-ferritique. Cependant cette liste n'est pas exhaustive et dépend de la composition du duplex. En effet, pour les aciers duplex bas carbone, la précipitation de carbures est faible voire inexistante. L'ajout de titane, de niobium entraîne la formation d'autres précipités tel que TiN, Nb(C,N), mais aussi de phases intermétalliques comme la phase de Laves Fe₂Nb.

Type de précipité	Formule chimique	Domaine de température dans les duplex (°C)	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)
MX	Nb(C,N)		Fm3m*	a=4,47
Phase Z	Nb ₂ Cr ₂ N ₂		P4/mnm*	a=3,037, c=7,391
Cr ₂ N	Cr ₂ N	700-900	P31m	a=4.795, c=4.469
M ₇ C ₃	M ₇ C ₃	950-1050	Pnma	a=4.52, b=6.99 c=12.11
M ₂₃ C ₆	M ₂₃ C ₆	600-950	Fm3m	a=10.56-10.65
σ	Fe-Cr-Mo	600-1000	P4 ₂ /mnm	a=8.79, c=4.54
χ	Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀	700-850	I43m	a=8.92
R	Fe-Cr-Mo	550-650	R3	a=10.903, c=19.342
τ		550-650	Fmmm	a=0.405, b=0.484 c=0.286
π	Fe ₇ Mo ₁₃ N ₄	550-600	P4 ₁ 32	a=6.47

Tableau I.6 : Précipités et phases intermétalliques présents dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques [JNW91, NCK07]. *Données pour un acier inoxydable austénitique [ESL+04].

a) Les carbures de chrome

Les premiers aciers inoxydables austéno-ferritiques avaient une forte teneur en carbone, alors que l'azote était en faible proportion. La diminution de la solubilité du carbone dans l'austénite et la ferrite conduisait à la précipitation de carbures M₇C₃ et M₂₃C₆ riches en chrome pour des températures inférieures à 1050°C.

Les précipités M₂₃C₆ germent de manière hétérogène : aux joints de grains [Sou01], aux joints de macles, le long des dislocations et sur des précipités de carbonitrides de niobium non dissouts [GADH08]. La précipitation nécessite la diffusion du chrome et du carbone, or les diffusivités de ces éléments sont plus élevées dans les joints de grains, de ce fait, ils sont principalement observés aux joints de grains α/γ, mais ils peuvent aussi se trouver aux joints γ/γ et α/α. Le sujet de la précipitation intragranulaire sur les joints de macles est encore très controversé. Le chrome a un deuxième effet, il diminue la solubilité du carbone dans l'austénite favorisant ainsi la précipitation de carbures de chrome. D'autres éléments d'alliages peuvent intervenir sur la stabilité de ce carbure tel que le molybdène. L'azote a tendance à diminuer la diffusivité des éléments carbone et chrome dans l'austénite, réduisant le taux de formation et de coalescence des carbures de chrome de M₂₃C₆.

Les précipités M_7C_3 se forment dans le domaine de température 950-1050°C préférentiellement aux joints de grains α/γ , mais aussi γ/γ et α/α . Leur influence sur la corrosion est moins néfaste que celle des carbures $M_{23}C_6$, du fait d'une plus faible teneur en chrome [JNW91, GDBC94]. Ils sont peu observés dans les duplex compte tenu de la faible teneur en carbone de ces alliages.

La quantité de précipités dépendait du traitement thermique. Une hypertrempe permettait d'obtenir une faible précipitation de ces carbures. Cependant, l'agressivité des milieux dans lesquels sont employés les duplex est croissante (solutions agressives ou/et sollicitations mécaniques). Une faible précipitation peut donc avoir un effet néfaste. La forte teneur en chrome dans les précipités engendre une déplétion de cet élément dans la matrice qui devient ainsi sensible à la corrosion [HS00]. Les carbures diminuent fortement la résistance à la corrosion, plus particulièrement à la corrosion intergranulaire [Sou01]. Pour éviter ces précipitations néfastes pour les propriétés usuelles, la teneur en carbone a été diminuée, compensée par un ajout d'azote pour conserver le ratio ferrite/austénite. Les aciers inoxydables austéno-ferritiques à bas carbone sont donc apparus. Néanmoins dans certains cas cette solution n'est pas suffisante. Pour éviter la formation de carbures de chrome $M_{23}C_6$ et de carbonitrides Cr_2N dans les aciers inoxydables, une autre solution est d'ajouter des éléments chimiques qui ont une plus grande affinité avec les éléments interstitiels que le chrome, tels que le niobium et le titane.

b) Les précipités à base de niobium : MX et la phase Z

L'ajout de niobium dans les duplex riche en azote entraîne la formation de nitrures de deux types : MX ou Nb(C,N), et la phase Z ($Nb_2Cr_2N_2$).

Les précipités de Nb(C,N) de structure cubique face centrée, peuvent être divisés en deux types distincts [Dul01], du fait qu'ils peuvent se former de deux manières différentes : les Nb(C,N) primaires se forment à partir du liquide au cours de la solidification, les carbonitrides secondaires apparaissent au refroidissement ou lors du travail à chaud du métal, laminage et extrusion, et lors de traitements thermiques, leur taille est de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. Des auteurs comme J. Erneman et al. [ESA+06] essayent de les modéliser, afin de mieux comprendre leurs différences de formation et d'équilibre.

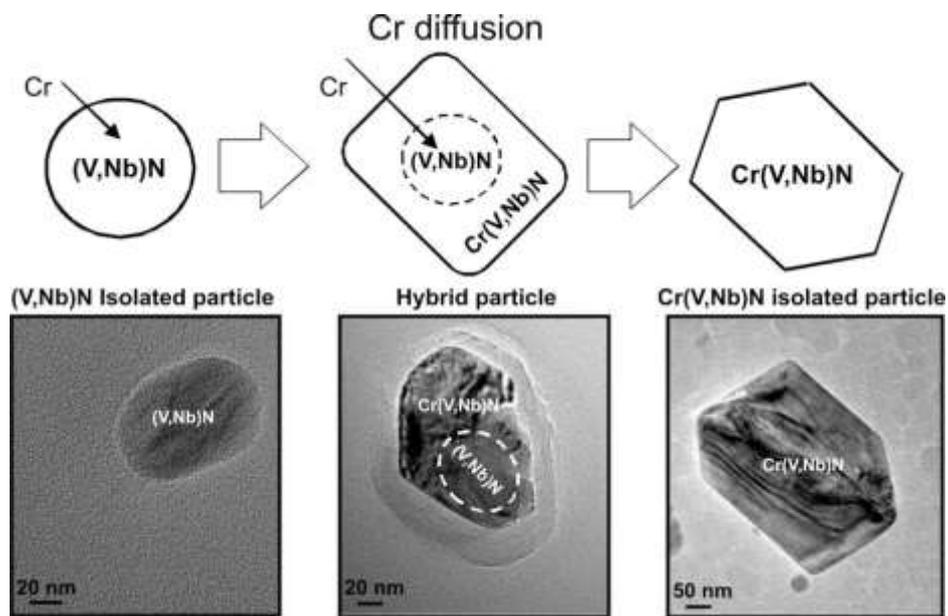
Les précipités Nb(C,N) secondaires se forment au niveau des hétérogénéités que sont, les dislocations, les joints de grains, les sous-joints de grains, les joints de macles incohérents, les joints de fautes d'empilements et les dislocations. De ce fait la précipitation s'effectue en inter et en intragranulaire pour les aciers inoxydables [JHR76, KHAN85], elle est considérée comme hétérogène [DeA03].

La formation des carbonitrides Nb(C,N) est due à la grande affinité du niobium pour le carbone et l'azote [ESL+04, ESA+06]. Le niobium a tendance à précipiter avec l'azote dont la teneur est très supérieure à celle du carbone dans les duplex. Ainsi, l'équilibre de

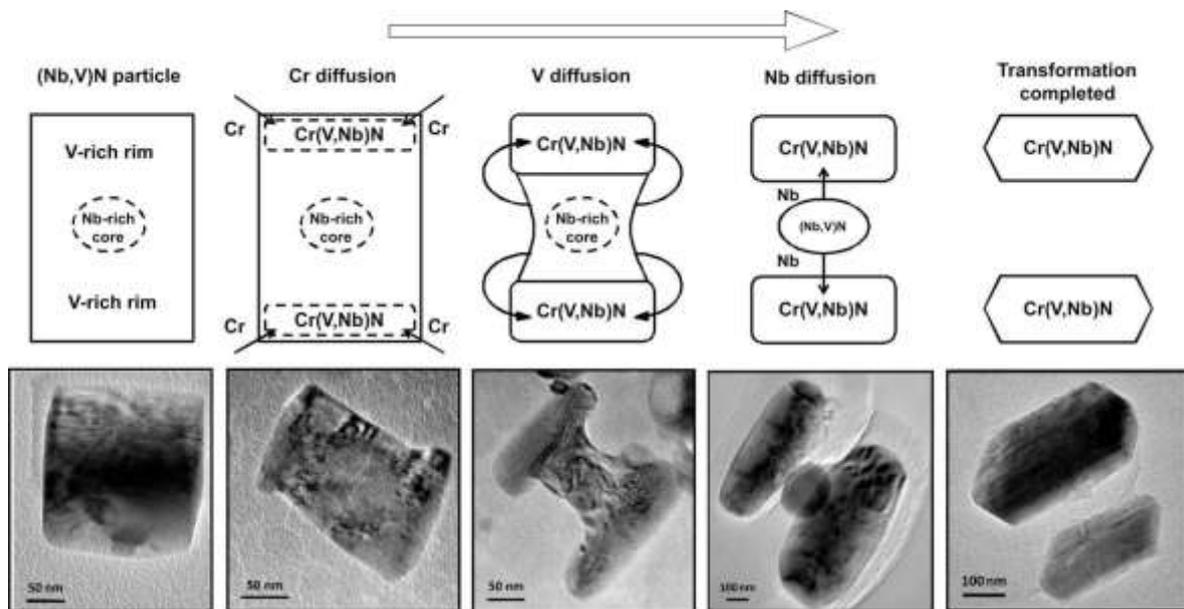
composition de Nb(C,N) évolue, il se rapproche de NbN. Le carbone reste en solution dans la matrice et peut réagir avec le chrome pour former des carbures de chrome $M_{23}C_6$. Si la teneur en azote augmente encore, et que la limite de NbN est atteinte, le surplus en azote va précipiter sous forme de nitrures de chrome Cr_2N , entraînant une déplétion de chrome, dans les zones austénitiques. Ceci va augmenter la solubilité du carbone, réduisant ainsi la fraction en carbures de chrome [ESL+04].

La phase Z ($Nb_2Cr_2N_2$) de structure tétragonale a été observée dans les aciers inoxydables contenant du niobium et de l'azote au cours de traitements thermiques au voisinage de 800°C pour les austénitiques, et 600-700°C dans les aciers inoxydables martensitiques [ESL+04, DH09, CDV+10]. Dans ces domaines de température, les auteurs Cipolla et al., et Danielsen et al., ont montré que la phase Z germe à partir des carbonitrures Nb(C,N) déjà présents dans l'alliage (voir *Figure 1.4*). Erneman et al. [ESL+04] ont montré au cours de leurs expérimentations une compétition de formation entre la phase Z et les Nb(C,N). Ils ont observé dans un acier inoxydable austénitique que la cinétique de formation des précipités Nb(C,N) était plus rapide que celle de la phase Z. Néanmoins, au cours de traitements thermiques particuliers vers 800°C, la teneur en précipités Nb(C,N) diminue au profit de la phase Z. Cette évolution peut s'expliquer par le fait que Nb(C,N) a une structure cristalline cubique à face centrée et de ce fait sa cinétique de formation est plus rapide dans l'austénite de même structure, que la phase Z ($Nb_2Cr_2N_2$) qui est tétragonale. Cependant à cette température la phase Z est plus stable que Nb(C,N), ce qui explique sa formation pour des temps de traitements thermiques longs lorsque le système tend vers l'équilibre. Le mécanisme de passage de Nb(C,N) à la phase Z au cours de traitements thermiques a été proposé par Cipolla et a été reporté ci-dessous (voir *Figure 1.4*) [CDV+10]. Au cours de traitements thermiques les précipités de $Nb_2Cr_2N_2$ peuvent précipiter le long des joints de grains, dans les grains, et aux joints de macles de l'austénite.

La phase Z est constituée de Cr, N et de Nb. Le carbone n'intervient donc pas dans la composition de ce précipité. Cependant, la phase Z retarde la formation de carbures de chrome. Il a été supposé par H. Uno et al. dans la discussion de leur article que le carbone est piégé entre la phase Z et la matrice, par les dislocations qui entourent ces précipités, ralentissant ainsi la diffusion du carbone dans la matrice [UKM92, Dul01].



(a)



(b)

Figure I.4 : Deux mécanismes possibles pour la formation de la phase Z modifiée Cr(V,Nb)N à partir de précipités (Nb,V)(C,N) dans un martensitique. (a) de gauche à droite : à l'état traité, 650°C pendant 300h, et 650°C pendant 3000h. (b) de gauche à droite : à l'état traité, 650°C/300h, 650°C/1000h, 650°C/1000h, et 650°C/10 000h [CDV+10].

Le niobium ne permet pas seulement d'accroître la résistance à la corrosion en évitant la formation de carbures de chrome, il peut modifier les caractéristiques mécaniques des aciers inoxydables, de plusieurs manières différentes :

- **Durcissement structural par précipitation** : Les précipités à base de niobium engendrent un durcissement structural [KHAN85, KAK98, SLK+06, PZH+10]. Les propriétés mécaniques évoluent alors avec la durée des traitements thermiques. Haitao Yan montre un accroissement des propriétés dues à une augmentation de la quantité de précipité pour des traitements de 24 à 48h. Au-delà, la coalescence des précipités engendre une dégradation de ces mêmes propriétés (voir *Figure 1.5*) [YBLX09]. Fujita et al. [FOY03] ont observé les mêmes phénomènes.

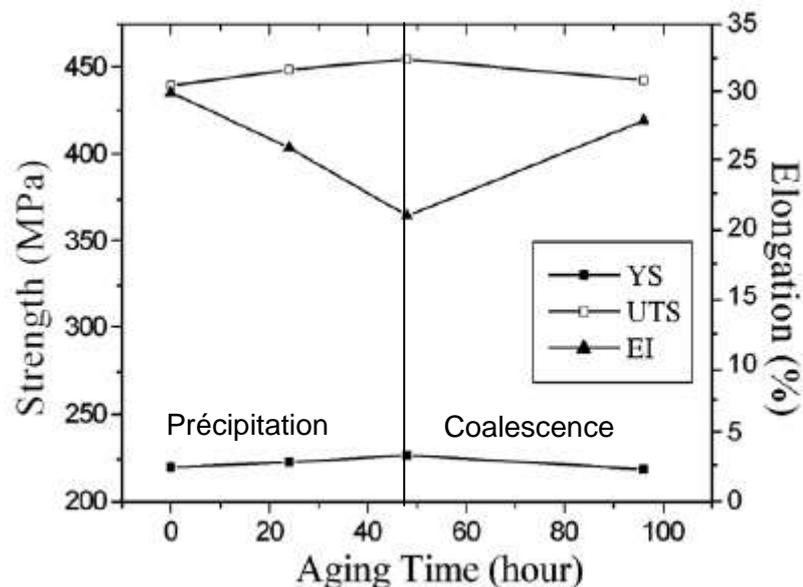


Figure 1.5 : Évolution de la limite d'élasticité, de la contrainte à rupture et de l'allongement en fonction de la durée d'un traitement thermique à 800°C pour un acier inoxydable ferritique. De 0 à 48h accroissement de la limite d'élasticité, de la contrainte à rupture due à l'augmentation de la quantité de précipités. Au-delà la décroissance est due à la coalescence des précipités [YBLX09].

- **Durcissement par modification de la taille des grains** : Les précipités à base de niobium peuvent aussi engendrer un raffinement de la microstructure, or selon la loi de Hall-Petch des grains de petites tailles améliorent les propriétés mécaniques [SAM11].

En résumé, pour que les précipités riches en niobium apportent un avantage aux caractéristiques mécaniques, les précipités doivent être en forte concentration, de petites tailles, finement dispersés.

c) Les nitrides de chrome

Les aciers inoxydables ont une teneur en azote ajustée en fonction des éléments d'alliages, de manière à équilibrer le ratio d'austénite et de ferrite. Les duplex à bas coût (lean-duplex) moins riches en nickel et en molybdène, ont une concentration en azote plus importante pour conserver le ratio austénite/ferrite proche des 50/50, ce qui a des conséquences sur la microstructure et la précipitation de nitrides.

Les nitrides Cr_2N se forment dans la gamme de température variant de 700 à 900°C. Leur germination et leur croissance s'effectuent au cours de traitements thermiques longs. Pour les températures de 800-900°C les précipités se situent plus fréquemment le long des interfaces α/γ . Dans la gamme de température 700-800°C les nitrides de chrome précipitent également aux joints de grains α/α . La précipitation peut aussi être intragranulaire, dans ce cas les nitrides de chrome ont une forme de disque ou de lamelle. La cinétique est dépendante des conditions de mise en solution, et notamment du ratio de phases α/γ qui impose la teneur en azote dans la ferrite. En effet, à hautes températures l'azote a une grande solubilité dans la ferrite. Lors de la trempe, la solubilité diminue, rejetant l'azote qui va précipiter avec le chrome formant Cr_2N [Nil92]. En résumé plus la température du traitement thermique est élevée, et plus la teneur en azote solubilisée dans la ferrite est grande, engendrant une concentration en Cr_2N plus importante lors de la trempe.

Les Cr_2N ne sont pas les seuls nitrides de chrome. Différents auteurs, comme J. Liao [Lia01] ont mis en évidence la présence de précipités de CrN dans des zones de soudage. Malgré sa proximité avec Cr_2N lors de sa précipitation, CrN a une taille et une morphologie différente. Leur proximité s'explique facilement. En effet, lorsque Cr_2N précipite il va engendrer une zone plus appauvrie en chrome qu'en azote. Il est à noter que N a un coefficient de diffusion plus élevé que Cr. De ce fait il s'homogénéise mieux que le chrome. En résumé, autour de Cr_2N il y a une région dont la teneur en Cr est faible, mais qui est riche en azote. Donc toutes les conditions sont réunies pour former CrN lors d'une précipitation ultérieure à celle de Cr_2N .

Les nitrides de chrome Cr_2N peuvent être responsables de la précipitation de CrN au cours d'une opération de soudage sur un acier inoxydable austéno-ferritique. De plus ils peuvent être responsables de la formation d'austénite secondaire lors de traitements thermiques sur des duplex. En effet, A.J. Ramirez et al. [RLB03] ont mis en évidence des nitrides de chrome le long des joints de grains α/γ , précipitation fréquente dans la gamme de température 800-900°C [JNW91]. Cette précipitation des Cr_2N peut être favorisée aux interphases dont la croissance en austénite secondaire est lente. Or la précipitation de M_2N va engendrer une déplétion de la matrice en azote, mais aussi en chrome, molybdène et vanadium qui sont ferritisants. Il est à noter que l'azote nécessaire à la précipitation va provenir de deux zones différentes, la matrice adjacente, et les précipités de nitrides de chrome intragranulaire formés au cours de la trempe dans la ferrite qui se dissolvent au cours du traitement thermique (voir *Figure 1.6*). Mais la précipitation de Cr_2N va aussi entraîner un rejet des

éléments cuivre et nickel, qui sont gammagènes, dans la matrice. La ferrite est plus affectée par ces variations de compositions que l'austénite. En effet, les coefficients de diffusion sont plus élevés dans la ferrite que dans l'austénite. De plus les éléments chimiques rejetés et consommés favorisent la formation d'austénite. De ce fait la ferrite devient instable et se transforme en une austénite secondaire γ_2 pauvre en chrome et en molybdène. L'austénite secondaire va donc croître au détriment de la ferrite. Les nitrures de chrome qui avaient précipité précédemment le long de l'interphase α/γ vont se retrouver à l'interphase γ_1/γ_2 . Au cours du traitement thermique ces précipités vont finir par se dissoudre (voir *Figure I.7*). En effet, Ramirez et al. expliquent que la précipitation nécessaire à la formation d'austénite secondaire n'est pas stable dans l'austénite de l'acier inoxydable duplex. De ce fait, au cours d'un traitement thermique prolongé les précipités peuvent se dissoudre partiellement voir totalement en fonction de la température et du temps de maintien [RLB03].

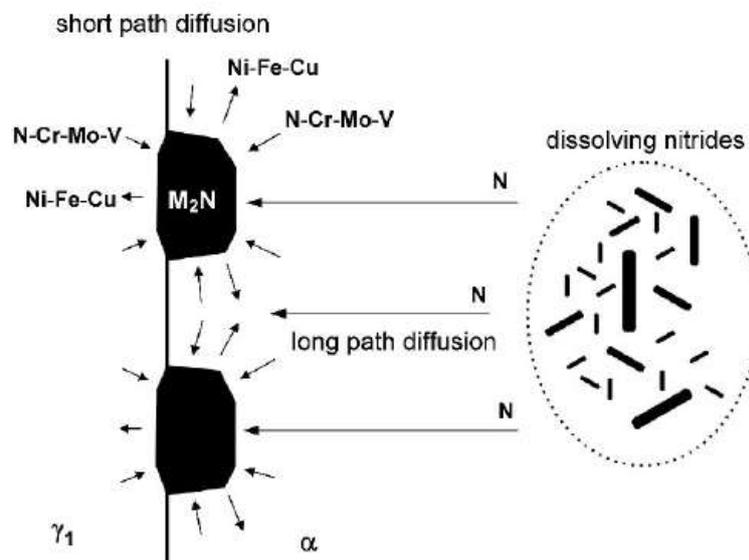


Figure I.6 : Schéma représentant les flux des éléments chimiques au cours de la précipitation de Cr_2N à l'interphase α/γ dans un acier inoxydable austéno-ferritique [RLB03].

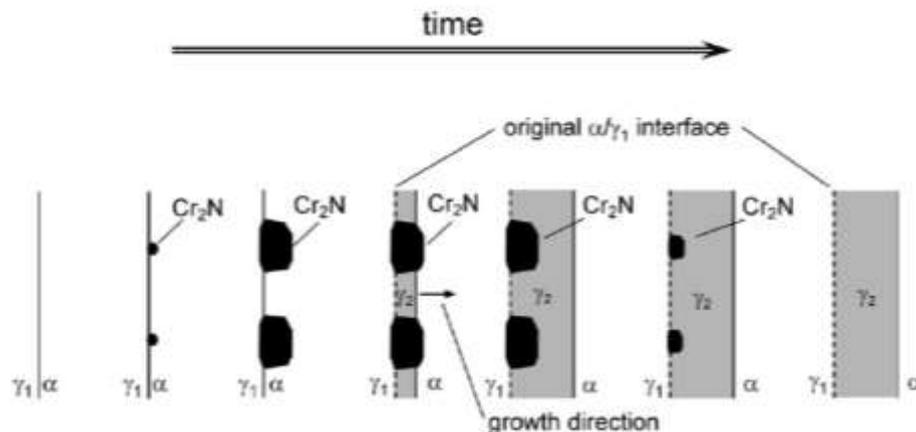


Figure I.7 : Schéma représentant l'évolution de la précipitation de Cr_2N , et son interaction avec l'austénite secondaire dans un duplex [RLB03].

Les nitrures de chrome ne sont pas les seuls précipités à engendrer la formation d'austénite secondaire γ_2 au détriment de la ferrite. En effet, des carbures de chrome M_{23}C_6 peuvent se former aux joints de grains, amenant une précipitation de γ_2 [SD82, LWL95, LCC99].

Les effets des nitrures de chrome sur les propriétés mécaniques et sur la résistance à la corrosion ne sont pas clairement définis, car les Cr_2N sont souvent associés avec la phase intermétallique σ . Néanmoins le précipité consomme du chrome, engendrant une diminution de sa teneur dans les grains et les joints de grains, de ce fait la résistance à la corrosion diminue [JNW91]. La localisation des précipités dans la matrice favorise la corrosion intra et intergranulaire.

I.1.2.3 Les phases Intermétalliques

La phase σ est la plus connue, elle a son origine dans le système Fe-Cr (voir *Figure I.8*), mais elle est favorisée par le molybdène [GDBC94] (voir *Figure I.11*). La phase σ peut être observée dans de nombreux aciers inoxydables et dans des duplex [Nil92]. En effet, plusieurs aciers inoxydables austéno-ferritiques ont une forte teneur en molybdène, or la phase σ est riche en Cr, Mo et Ni (Composition σ : Fe-30%Cr-4%Ni-(4 à 7)%Mo [GDBC94]). La cinétique et la température de formation de phases intermétalliques dépendent de la concentration en éléments d'addition dans les aciers inoxydables (voir *Figure I.11*), comme le montrent J.C. GAGNEPAIN et al. [GDBC94] dans leur article. La phase sigma se crée à partir de la décomposition de la ferrite. Le molybdène et le chrome augmentent la quantité mais aussi la cinétique de la précipitation de la phase σ , tout comme le niobium, qui sont des éléments ferritisants [Nil92]. Le nickel quant à lui diminue la fraction volumique de la phase σ . En effet, Ni est un élément gammagène, de ce fait un ajout de ce dernier entraîne une diminution de la fraction de ferrite, réduisant ainsi la quantité de ferrite disponible pour la

formation de la phase σ . Le nickel a aussi un effet sur la cinétique de formation de la phase σ . En effet, un ajout de Ni va augmenter la quantité d'austénite dans le duplex, engendrant un enrichissement d'éléments ferritisants tel que le chrome et le molybdène dans la ferrite. Cet enrichissement va favoriser la précipitation de la phase σ [MOM+83, JNW91, Nil97]. Le nickel a donc un effet indirect sur la thermodynamique et la cinétique de la phase σ . Elle se forme aux joints α/γ , α/α , γ/γ , mais aussi aux joints triples : par exemple $\alpha/\alpha/\gamma$. T.H. Chen et al. [CWY02] dans leur article expliquent que lorsque la phase sigma précipite entre l'austénite et la ferrite, sa croissance s'effectue préférentiellement dans les régions adjacentes à la ferrite : ce phénomène serait dû à la diffusion du chrome et du molybdène plus rapide dans la ferrite que dans l'austénite.

La phase σ est néfaste pour les propriétés usuelles des aciers inoxydables duplex. En effet, elle est indéformable, de ce fait elle va diminuer la ductilité entraînant l'apparition de fissures lors de la mise en forme des aciers austéno-ferritiques. Elle est donc néfaste pour la ductilité à chaud et à froid des aciers duplex [JNW91]. La forte teneur en chrome de la phase σ engendre une matrice ferrite/austénite avoisinante appauvrie en chrome, ce qui la rend sensible à la corrosion [FAM09].

La phase χ est moins souvent observée que la phase σ . Elle est plus riche en molybdène que la phase σ , mais sa teneur en chrome est légèrement inférieure (Composition χ : Fe-25%Cr-3%Ni-14%Mo [GDBC94]). La phase χ apparaît préférentiellement aux joints de phases γ/α près de la ferrite. Néanmoins T.H. Chen et al. [CWY02] ont montré que lors de traitements thermiques longs, la phase σ germe à partir de la phase χ , au détriment de cette dernière. Ainsi la phase χ est métastable, car elle se transforme en phase σ au cours des recuits.

La phase χ diminue la ductilité des aciers inoxydables. La forte concentration en chrome laisse supposer que son effet doit être néfaste pour la résistance à la corrosion. Cependant, du fait de la coexistence entre σ et χ , il est très difficile de savoir, quelles conséquences exactes a la phase χ sur les aciers inoxydables austéno-ferritiques [JNW91].

La phase de Laves Fe_2Mo , Fe_2Nb , et Fe_2Ti précipite de manière hétérogène, mais sa localisation évolue au cours du temps dans le sens suivant pour des temps de traitements thermiques croissants : joints de grains, joints de macles incohérents, joints de macles cohérents, et à l'intérieur des grains [PMP05]. **La phase R** mineure se forme à basse température 550-650°C. C'est une phase intermétallique riche en Mo. Une étude récente a pu déterminer une composition de cette phase 31%Fe-25%Cr-6%Ni-34%Mo-4%Si. Elle précipite en intergranulaire et intragranulaire [JNW91]. **La phase π** a été découverte récemment, sa composition approximative est la suivante : 28%Fe-35%Cr-3%Ni-34%Mo. Elle précipite en intragranulaire [JNW91].

Les phases de Laves, la phase R et la phase π sont néfastes pour les propriétés mécaniques, notamment la ténacité [JNW91, SCKM99]. Les deux dernières phases sont

riches en chrome, elles vont donc dégrader la résistance à la corrosion des aciers inoxydables.

Le diagramme Fe-Cr de la *figure 1.8* met en avant une lacune de miscibilité dans la ferrite, conduisant à la formation de la phase α' riche en chrome (α' -Cr). Elle se forme soit par décomposition spinoïdale pour des températures entre 280°C et 475°C, soit par germination et croissance aux alentours de 500°C. Ce dernier mécanisme se fait à plus hautes températures car il nécessite la création d'interfaces et la diffusion des éléments d'alliages. Les éléments d'alliages gammagènes comme le nickel, le carbone et l'azote, provoquent une diminution de la fraction en ferrite, engendrant un enrichissement de cette ferrite en chrome, ce qui conduit à la formation préférentielle de phase α' -Cr à basse température. La microstructure résultante alterne des plages appauvries en chrome (α) avec des plages très riches (α'). Le chrome peut atteindre une teneur de 80% localement [LBB90]. La phase α' a des conséquences défavorables sur les propriétés mécaniques, elle est fragilisante.

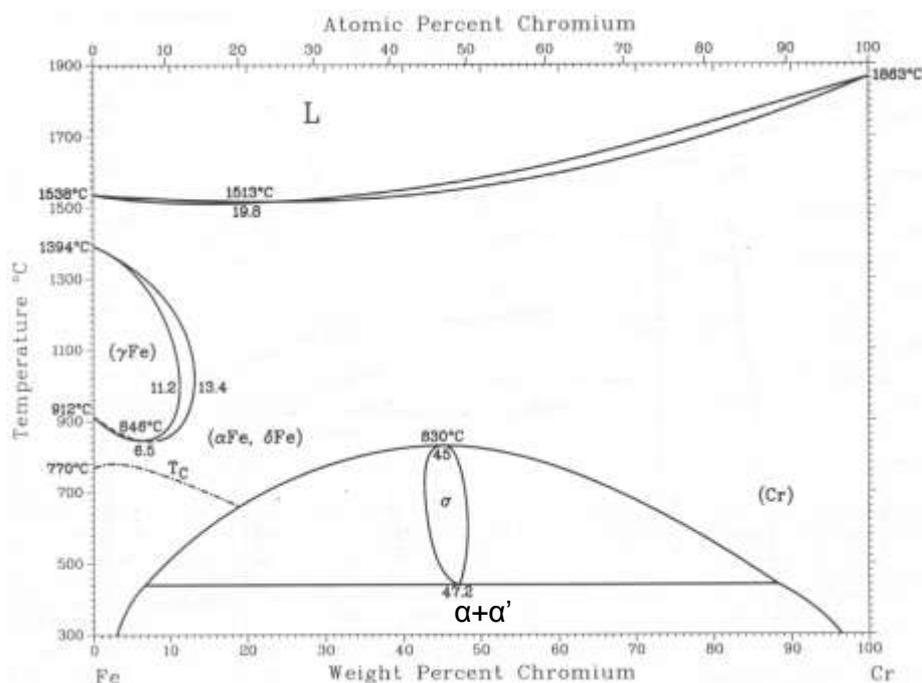


Figure 1.8 : Diagramme binaire fer-chrome présentant la stabilité des phases σ , α , et α' . Les lignes en pointillées modifient et complètent le diagramme classique - en traits plein - de Cook et Jones (1943) [Sas97].

La ferrite peut se décomposer en austénite, dite "**austénite secondaire**", selon trois mécanismes lors de traitements thermiques, réalisés sur une microstructure trempée depuis une haute température [JNW91] :

- une réaction eutectoïde $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$ entre 700 et 900°C.
- une précipitation de Widmanstätten pour $T > 650^\circ\text{C}$. Cette précipitation d'austénite secondaire nécessite la diffusion d'éléments. Événement possible au vu de la gamme de température, contrairement à la réaction 3) qui se déroule pour des températures plus faibles. La précipitation d'austénite de Widmanstätten peut être observée lors d'une trempe à haute température, lorsque l'acier inoxydable austéno-ferritique duplex est majoritairement ferritique. L'austénite de Widmanstätten a une relation d'orientation Kurdjumov-Sachs avec la ferrite.
- une transformation martensitique pour $T < 650^\circ\text{C}$. Cette réaction donne une austénite de composition proche de celle de la ferrite, avec une relation d'orientation de type Nishiyama-Wasserman entre les deux phases.

A.J. Ramirez et al. [RLB03] ont mis en évidence dans leur article que l'austénite secondaire avait une composition différente de l'austénite primaire. En effet, elle est pauvre en éléments tels que chrome, molybdène et azote par rapport à l'austénite primaire. Ainsi au cours d'une observation au MEB/FEG la différenciation entre les deux austénites est possible en électrons rétrodiffusés, mais aussi en électron secondaire comme le montre la *figure 1.9*, due à une plus faible résistance aux attaques chimiques de l'austénite secondaire. La précipitation d'austénite secondaire peut s'effectuer en intergranulaire mais aussi en intragranulaire.

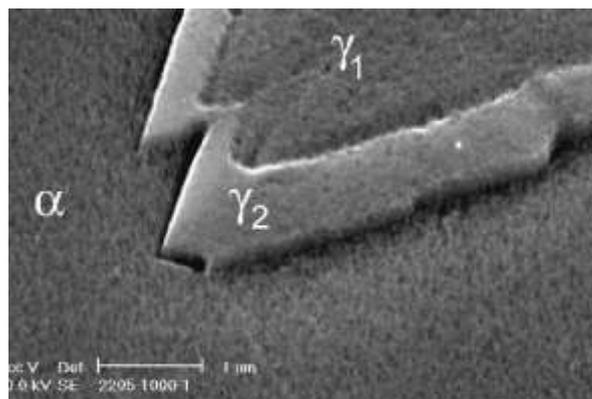


Figure 1.9 : Différenciation entre austénite primaire (γ_1) et austénite secondaire (γ_2) pour un acier inoxydable austéno-ferritique 1.4462. L'observation est faite au MEB en électron secondaire [RLB03].

Pour résumer cette partie, les *figures 1.10 et 1.11* mettent en avant les domaines de précipitations de différentes phases, mais aussi leur évolution en fonction des éléments d'addition.

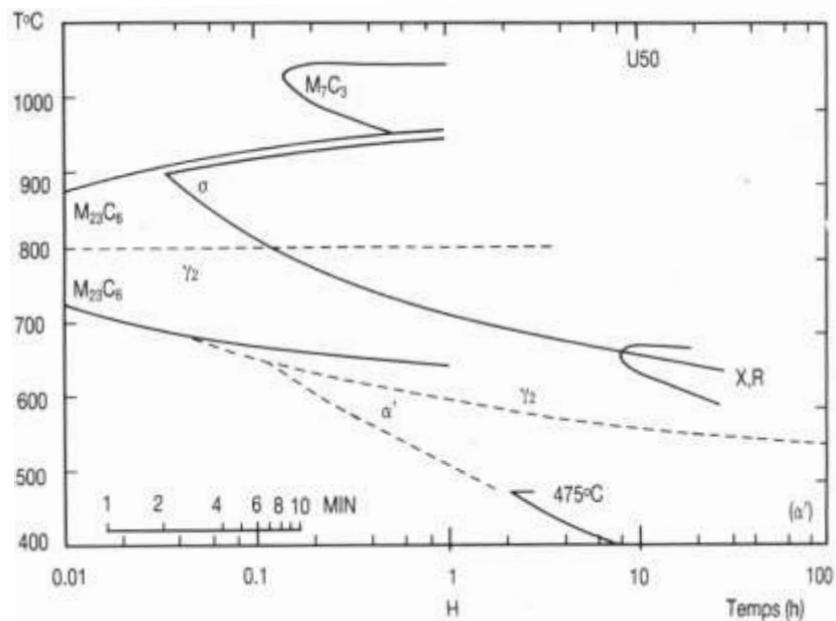


Figure I.10 : Diagramme TTT de formations des précipités et des phases intermétalliques d'un acier inoxydable austéno-ferritique Z2CNDU22-7 [LBB90].

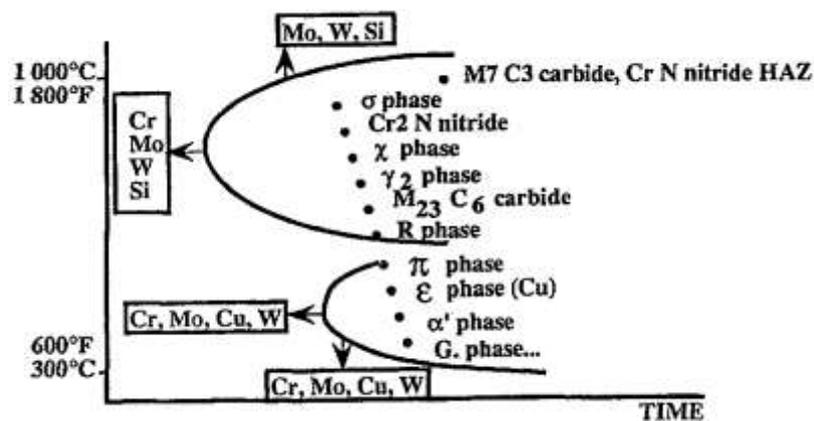


Figure I.11 : Évolution des températures et des cinétiques de formations en fonction des éléments d'addition [GDGC94].

I.1.3 Restauration et recristallisation dynamique dans les aciers austéno-ferritiques

Au cours d'un chemin thermodynamique, tel que le laminage à chaud ou le forgeage, la microstructure tend à se réarranger pour diminuer la densité de dislocations et de ce fait l'énergie du système. Deux mécanismes participent à ce réarrangement qui conduit à un adoucissement mécanique et à faciliter la déformation ultérieure : la restauration et la recristallisation. Ces deux phénomènes peuvent être soit statiques (se déroulant au cours

d'un traitement thermique après une déformation) soit dynamiques (l'adoucissement se produit au cours de la déformation à chaud). Ces phénomènes d'adoucissement permettent de diminuer l'énergie stockée dans les matériaux, grâce à une modification de leur microstructure, et de faciliter leur déformation.

I.1.3.1 La restauration dynamique

Les aciers inoxydables ferritiques combinent une forte énergie de faute d'empilement, avec un grand nombre de systèmes de glissement, favorisant les glissements déviés et les montées des dislocations. De ce fait la restauration sera le mécanisme d'adoucissement principal.

La courbe contrainte-déformation (voir *Figure I.12*) montre une évolution caractéristique d'une restauration dynamique. Au début, une augmentation de la contrainte traduit l'augmentation du nombre de dislocations dans le matériau. A ce stade de la déformation la force motrice de la restauration dynamique ne permet pas de compenser cette augmentation du nombre de dislocations. Cependant la force motrice pour la restauration croît. Un équilibre entre création et annihilation des dislocations peut être atteint ultérieurement conduisant à un palier.

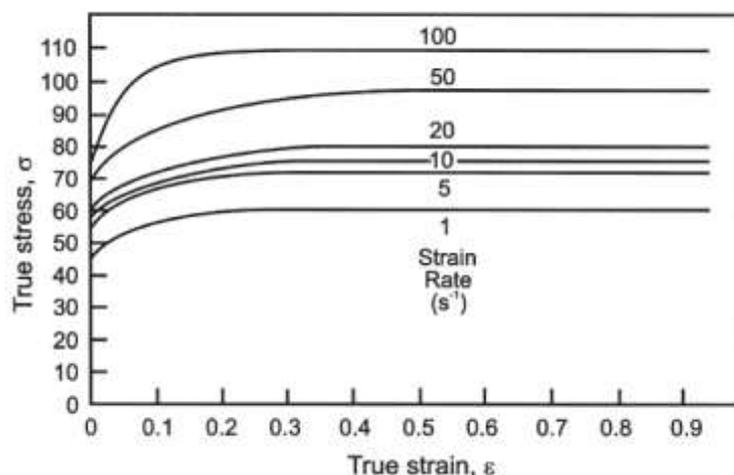


Figure I.12 : Courbes contrainte-déformation caractéristiques d'une restauration dynamique [HH95].

Les aciers inoxydables, par leur structure cubique ont un grand nombre de plans de glissement, 48 systèmes de glissement pour la ferrite contre 12 pour l'austénite, de ce fait lorsque certains plans sont saturés d'autres s'activeront [DCA02a]. La restauration commence par la formation d'une sous-structure composée de sous-grains/cellules sans dislocations, délimitées par des sous-joints de grains de faibles désorientations (Low Angle Grain Boundary [LAGB]) composés de dislocations. La formation de cette sous-structure conduit à l'annihilation d'une partie des dislocations. La deuxième partie de la courbe se

caractérise par un régime stationnaire : la contrainte d'écoulement n'évolue plus avec la déformation. Ceci tient au fait que le taux de restauration dynamique compense l'augmentation de la densité en dislocations. En effet, la contrainte appliquée sur la sous-structure va engendrer un déplacement des sous-joints de grains. Ces mouvements vont engendrer des annihilations et des interactions entre sous-joints de grains, engendrant un équilibre de la sous-structure, c'est-à-dire disparition et formation de sous-grains [CW97].

I.1.3.2 La recristallisation dynamique discontinue

Cette méthode d'adoucissement se produit généralement pour des matériaux ayant des énergies de faute d'empilement faibles, comme cela est le cas pour les aciers inoxydables austénitiques. Une énergie de fautes faible implique que les dislocations sont trop dissociées pour se recombinaison et changer de plan de glissement dans un processus de déformation. Le deuxième phénomène d'adoucissement, la recristallisation dynamique, est donc le mécanisme d'adoucissement principal. La recristallisation dynamique consiste à la formation et à la croissance de nouveaux grains libres de dislocations à partir des grains écrouis.

Lors d'une sollicitation croissante du matériau la densité de dislocations augmente. Cependant pour les aciers à faible énergie de faute d'empilement ces dislocations sont trop dissociées pour permettre une restauration, et donc le matériau va s'écrouir. Au-delà d'une déformation critique (ϵ_c) l'énergie stockée dans le matériau est suffisante pour initier la recristallisation. Les nouveaux grains sans dislocations vont apparaître le long des anciens joints de grains et croître par migration des joints de grains (ou "bulging") au détriment des anciens grains. Sur une courbe contrainte-déformation (voir *Figure 1.13*) cette évolution se caractérise par une contrainte croissante jusqu'à une déformation critique (ϵ_c), suivie par une diminution de la contrainte, correspondant à la croissance des grains recristallisés et à la disparition des grains écrouis. Le palier visible après le pic de contrainte pour les températures de 780°C et 825°C correspond à un état d'équilibre : à ce stade la germination et la croissance de nouveaux grains compensent l'augmentation de la densité de dislocations due à la déformation. La nécessité d'atteindre une déformation critique (ϵ_c), met en avant le caractère discontinu de la recristallisation. La *figure 1.13* présente aussi des courbes avec une succession de pics. Cela se produit dans des cas où la cinétique de recristallisation est grande devant la cinétique d'écrouissage, ce que l'on observe à hautes températures. La succession de pics est caractéristique de plusieurs recristallisations dynamiques. C'est-à-dire qu'une fois le phénomène d'adoucissement par recristallisation fini, les nouveaux grains recristallisés s'écrouissent à nouveau jusqu'à atteindre une force motrice suffisante qui déclenche une nouvelle recristallisation. Toutefois on observe une atténuation progressive de ce phénomène, engendrant un palier de la contrainte.

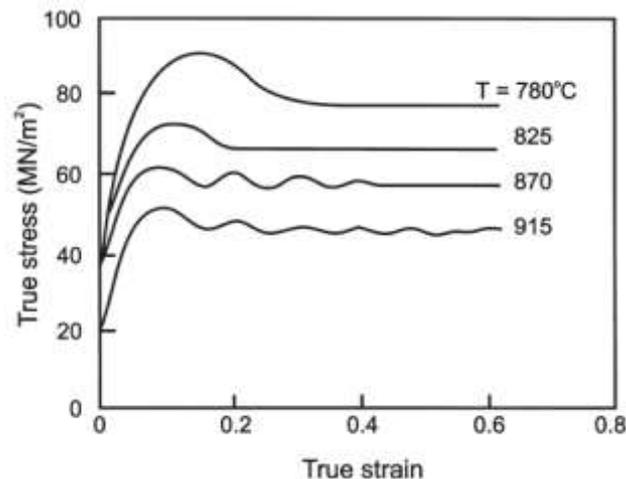


Figure I.13 : Courbes contrainte-déformation caractéristiques d'un phénomène d'adoucissement par recristallisation dynamique [HH95].

I.1.3.3 La recristallisation dynamique continue ou restauration dynamique étendue

Ce phénomène se produit dans les matériaux à forte énergie de faute d'empilement. Ainsi la ferrite peut sous forte déformation à hautes températures subir une recristallisation dynamique continue [OM04], ou une restauration dynamique étendue, qui est un terme plus approprié, même si les deux expressions sont couramment utilisées pour décrire le même phénomène [CW97]. Au vu des nombreuses études ce phénomène est un mécanisme courant de l'adoucissement de la ferrite [CW97, DMBH07].

Le principe de ce phénomène d'adoucissement est le suivant. Les sous-grains créés au cours de la restauration dynamique sont sans dislocation. Ils sont délimités par des sous-joints de grains de faibles désorientations (LAGB) composés de dislocations [CW97]. Au cours de fortes déformations à chaud, il peut y avoir création de joints de grains de fortes désorientations angulaires (High Angle Grain Boundary [HAGB]) qui se forment par accumulation de dislocations aux LAGB, ou par désorientation de ces derniers sous l'effet de la déformation. La transformation des sous-joints LAGB en joints de fortes désorientations conduit à une nouvelle structure de grains issue de la sous-structure initiale [OM05, AZE07, Egh08, OM08]. Ce mécanisme s'applique à la ferrite [CW97, Ciz04, OM04, CWR06, DMBH07, MOK11].

Ce mécanisme de recristallisation continue ne fait pas l'unanimité. En effet, ce phénomène d'adoucissement peut s'expliquer à l'aide d'autres mécanismes [Hum99]. La sous-structure initiale se forme de la même manière. Cependant au cours de la déformation à chaud les grains vont se déformer, engendrant un rapprochement des HAGB qui les délimitent. La sous-structure, quant à elle va rester équiaxe, tout en conservant sa taille initiale dépendante de la contrainte d'écoulement. Au cours de cette sollicitation mécanique, les grains vont finir

par avoir la même taille que les sous-grains, forçant les HAGB à se toucher, engendrant une nouvelle structure composée principalement par des HAGB [Hum99].

I.1.3.4 Pour les aciers inoxydables austéno-ferritiques

Un acier inoxydable austéno-ferritique duplex est composé d'austénite qui va recrystalliser et de ferrite qui va soit restaurer, soit recrystalliser. Ces mécanismes d'adoucissement peuvent être soit statiques, soit dynamiques en fonction des chemins thermomécaniques subis par le matériau. La recrystallisation et la restauration vont être influencées par deux paramètres qui sont : la température et le ratio austénite/ferrite, qui lui-même dépend de la température.

La *figure I.14* montre l'évolution de la recrystallisation statique de l'austénite et de ferrite (ordonnée), en fonction du temps (abscisse), de la température et du ratio austénite/ferrite. Pour cela les auteurs ont utilisé un acier inoxydable dont ils ont fait varier la teneur en chrome et en nickel pour obtenir des nuances avec différents ratios de phases α/γ . Les essais de torsions ont été réalisés sur toutes les nuances avec une déformation équivalente de 0,28 pour une vitesse de déformation de $0,7s^{-1}$ à différentes températures. La *figure I.14(a et e)* montre qu'une nuance entièrement austénitique ou ferritique recrystallise totalement dans les conditions d'essais. La cinétique de recrystallisation est plus rapide pour la nuance 100% austénitique que pour la nuance 100% ferritique. La ferrite recrystallise en deux temps : au cours de la déformation une sous-structure va se former, pendant le maintien cette dernière va grossir ou coalescer engendrant la formation de sous-grains de grandes dimensions avec des joints de grains de fortes désorientations. Un changement du ratio de phases va avoir des conséquences sur le comportement du matériau. La nuance contenant 30% (en fraction volumique) de ferrite (voir *Figure I.14(b)*) va nécessiter un temps de maintien plus long pour recrystalliser l'austénite par rapport à la nuance 100% austénitique. De plus le taux de recrystallisation de la ferrite est bien inférieur à celui de la nuance entièrement ferritique. Si la teneur en ferrite augmente à 50% (voir *Figure I.14(c)*) le temps pour atteindre une recrystallisation complète de l'austénite augmente. A contrario la quantité de ferrite recrystallisée augmente. Ces phénomènes s'amplifient lorsque la ferrite atteint une teneur de 70%. L'austénite ne recrystallise plus entièrement et sa cinétique est proche de celle de la ferrite (voir *Figure I.14(d)*). Ces variations sont dues aux propriétés des deux phases. La ferrite va se déformer préférentiellement à l'austénite lors de la torsion, diminuant ainsi la déformation subie par l'austénite. De ce fait plus la teneur en ferrite est élevée et moins l'austénite est sollicitée. Cette dernière nécessitera des températures et des temps de maintien plus élevés pour pouvoir recrystalliser.

Ces phénomènes ont aussi été observés pour la recrystallisation dynamique [DDCA02, DCA02a, DCA02b, CML+03]. En effet, au cours de sollicitations mécaniques à chaud un partage de la déformation s'effectue entre les deux phases. Il a été montré qu'au début de la sollicitation la ferrite est la seule à accommoder la déformation, entraînant un retard pour la

recristallisation de l'austénite. De ce fait l'austénite d'un duplex recrystallise moins vite que l'austénite d'un acier inoxydable austénitique.

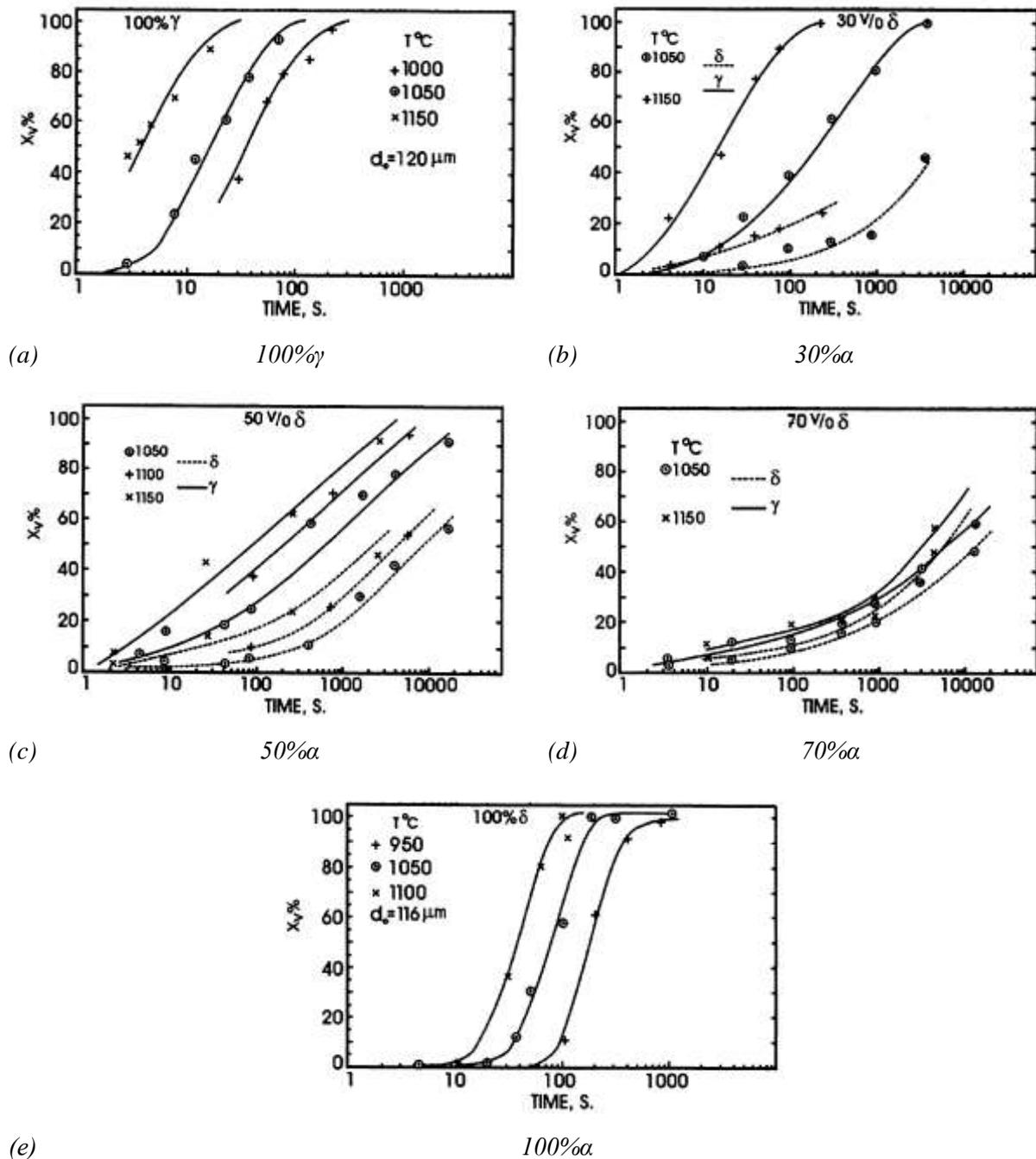


Figure I.14 : Évolution de la fraction volumique d'austénite et de ferrite recrystallisée en fonction du temps, de la température et du ratio ferrite/austénite (en volume), lors d'une étude sur la recrystallisation statique après une déformation de 0,28 à une vitesse de $0,7\text{s}^{-1}$ par torsion statique sur un acier inoxydable biphasé [JS03]. (a) 100% γ , (b) 30% α , (c) 50% α , (d) 70% α et (e) 100% α .

Comme le montre la *figure 1.14*, le ratio ferrite/austénite n'est pas le seul paramètre affectant la recristallisation. Une augmentation de la température de l'essai engendre une diminution du temps de maintien nécessaire pour recristalliser le matériau [JS03]. Une haute température permet d'activer des plans de glissement qui sont inactifs pour des températures plus faibles, et permet au matériau d'avoir l'énergie suffisante pour recristalliser. La température affecte la recristallisation suivant un autre phénomène. Le ratio ferrite/austénite des aciers inoxydables dépend fortement de la température des traitements thermiques ou des essais à chaud. Ainsi une évolution de la température va engendrer une augmentation/diminution de la quantité de ferrite, affectant ainsi la recristallisation. A basse température, la fraction d'austénite croît, engendrant un partage de la déformation différent entre les deux phases, l'austénite accommodera plus de déformation, favorisant ainsi la recristallisation [FMD+10].

Un autre phénomène est présent dans les duplex pour diminuer les contraintes internes lors d'une sollicitation dynamique : il s'agit d'une accommodation de la déformation par des glissements de joints d'interfaces α/γ [PJIMG00]. Mais l'efficacité de ces glissements va dépendre de la mobilité des interfaces :

- les interfaces cohérentes ou semi-cohérentes comme les relations Kurjumov-Sach sont faiblement énergétiques, de ce fait elles sont peu mobiles
- alors que les interfaces incohérentes sont de fortes énergies et donc mobiles.

A l'état brut de coulée l'austénite et la ferrite d'un duplex ont une relation d'orientation de type Kurjumov-Sach (K-S) [IMPJGU97]. Les interfaces sont donc cohérentes ou semi-cohérentes, de ce fait elles sont peu mobiles. Ainsi, lors d'une sollicitation mécanique le glissement des interfaces est difficile car les atomes doivent bouger en même temps. De ce fait le glissement ne pourra pas se produire, engendrant l'apparition d'une contrainte de cisaillement le long de la ferrite amenant à la formation de fissures.

La relation Kurjumov-Sach (K-S) a tendance à disparaître au cours de déformations à hautes températures. En effet, une structure d'acier inoxydable corroyée présentera peu de relation K-S entre la ferrite et l'austénite [IMPJUG98]. En effet, il a été observé par A. Iza-Mendia et al. que la recristallisation statique de l'austénite dans un acier duplex avait tendance à faire disparaître l'orientation K-S. De ce fait la ferrite et l'austénite d'un duplex corroyé ont des interfaces incohérentes [IMPJUG98]. Ces dernières sont donc mobiles pouvant ainsi glisser afin d'accommoder une déformation. Ces glissements évitent la formation de fissures visibles dans le cas des interfaces cohérentes.

En résumé, l'intensité et les conséquences sur la microstructure de ce phénomène dépendent du chemin thermomécanique qu'a subi l'acier inoxydable austéno-ferritique.

I.1.3.5 L'effet du niobium sur l'adoucissement

La présence d'éléments en solution tel que le niobium a deux effets sur les matériaux. Premièrement elle permet un durcissement par solution solide. Deuxièmement elle agit sur

l'adoucissement de la microstructure lorsqu'elle est soumise à une déformation (voir *Figure I.15 et I.16*). Oliveira et al. ont montré que le niobium dans un acier ferritique engendre un retard de la recristallisation dynamique continue de la ferrite [OM04].

La *figure I.15* montre que le niobium augmente le temps de maintien nécessaire pour avoir un adoucissement de 20%. D'après Yamamoto et al., la région sous les 20% correspond à la restauration. De ce fait, le niobium en solution solide retarde la restauration et le début de la recristallisation [YOO82]. Ainsi plus la teneur en niobium en solution solide dans le matériau est élevée et plus il affectera le début de la recristallisation (voir *Figure I.15*).

De plus le niobium peut précipiter sous forme de phase Z et/ou Nb(C,N). Or il a été observé par A.J. DeArdo [DeA03] que la précipitation de carbonitrides de niobium Nb(C,N) était très hétérogène, que ce soit dans l'austénite ou dans la ferrite. Les précipités ont tendance à se former sur des joints de grains, des joints de mâcles incohérents, sur les sous-joints et les dislocations. Or Yamamoto et al. au cours d'essais de double compression à hautes températures montrent l'influence des précipités sur l'adoucissement (voir *Figure I.16*), en comparant un acier austénitique 0,002C-0,097Nb (%_{mas.}) et 0,019C-0,095Nb (%_{mas.}). Dans l'acier 0,002C le niobium est en solution solide tout au long de l'essai, alors que pour 0,019C une précipitation de Nb(C,N) induite par la déformation se réalise. Or cette dernière va fortement retarder le début de la recristallisation, mais aussi sa progression (voir *Figure I.16*). A la température de 1000°C les courbes d'adoucissement sont similaires, laissant supposer que le niobium est en solution solide dans les deux aciers, et le carbone n'a pas d'effet direct sur la recristallisation (voir *Figure I.16*) [YOO82].

En conclusion que le niobium soit en solution solide ou sous forme de précipités il va retarder le début de la recristallisation. Cependant, d'après les résultats de Yamamoto et al. pour des essais de double compression, les précipités à base de niobium ont une plus forte influence sur la recristallisation que le niobium en solution solide.

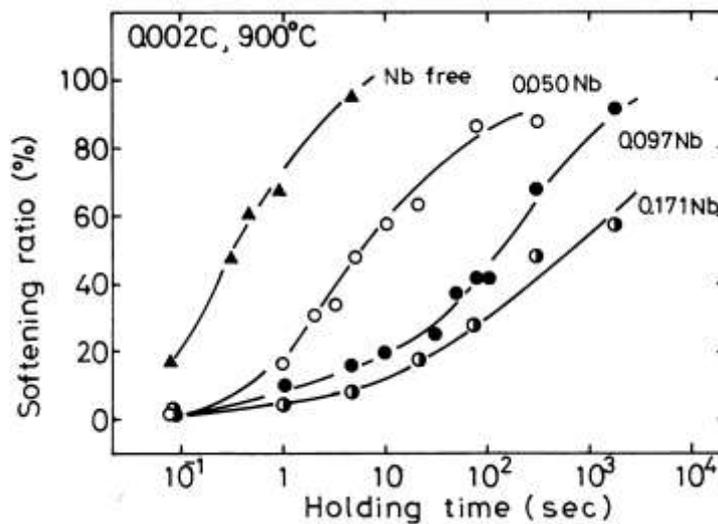


Figure I.15 : Évolution de l'adoucissement d'un acier austénitique 0,002C en fonction de la teneur en Nb. Le niobium est en solution solide. L'adoucissement est déterminé à l'aide d'un essai de double compressions : vitesse de déformation 10/s, 1^{ère} déformation 0,69, 2^{ème} déformation 0,36. La température et le temps de maintien entre les deux compressions sont indiqués sur la courbe [YOO82].

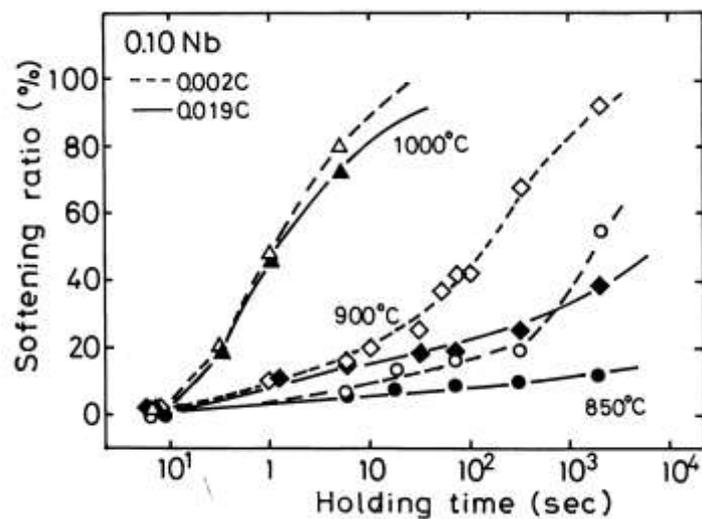


Figure I.16 : Évolution de l'adoucissement d'aciers austénitiques 0,002C-0,097Nb (%_{mas.}) et 0,019C-0,095Nb (%_{mas.}). Pour 0,002C le niobium est en solution solide, alors que pour 0,019C le niobium est sous forme de Nb(C,N). L'adoucissement est déterminé à l'aide d'un essai de doubles compressions : vitesse de déformation 10/s, 1^{ère} déformation 0,69, 2^{ème} déformation 0,36. La température et le temps de maintien entre les deux compressions sont indiqués sur la courbe [YOO82].

I.2 Propriétés d'emploi des austéno-ferritiques

I.2.1 Résilience en fonction des paramètres microstructuraux ou/et des compositions chimiques

Les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion des aciers inoxydables sont excellentes. Cependant, ces propriétés ne sont plus les seuls critères à prendre en compte lors de la sélection des matériaux de structure. En effet, il faut aussi étudier leur résistance à la propagation de fissures que ce soit par fatigue ou par chocs, avec ou sans défaut. Cet écrit se basera uniquement sur la résistance aux chocs (résilience) et la température de transition ductile/fragile. Ces deux paramètres conditionnent l'emploi de la nuance par rapport à d'autres dans des milieux sévères tels que les plates-formes pétrolières. Tout comme pour la résistance à la corrosion et les propriétés mécaniques, la résilience et la température de transition ductile/fragile dépendent de la famille d'acier inoxydable étudiée, mais aussi des paramètres microstructuraux tels que : le ratio de phases pour les duplex, la taille des grains, les précipités... Les aciers ferritiques ont une température de transition ductile/fragile supérieure à la température ambiante (voir *Figure I.17c*). En effet, le glissement des dislocations sur les plans de glissement de la ferrite est thermiquement activé, de ce fait à basse température la ferrite accommode difficilement les fortes déformations. A l'inverse, pour les aciers austénitiques le glissement des dislocations sur les plans de glissement est déjà activé à basse température, ce qui confère aux austénitiques un comportement ductile, ne présentant pas de température de transition ductile/fragile (voir *Figure I.17a*). Les aciers inoxydables austéno-ferritiques duplex, composés de 50% α et 50% γ , ont un comportement intermédiaire (voir *Figure I.17b*), qui varie en fonction du ratio de phases : la résilience décroît lorsque la teneur en ferrite dans le duplex augmente (voir *Figure I.18*) [EIMG08]. La ferrite est assujettie au clivage, les fissures se propagent rapidement en son sein. L'austénite quant à elle va ralentir la propagation des fissures : ces dernières, ne pouvant traverser l'austénite (Crack blunting), seront obligées de la contourner pour pouvoir se propager dans un grain ferritique voisin. L'étirement plastique des ligaments d'austénite ainsi contournés va contrôler la propagation de la fissure (Plastic stretching) [VLBM97].

De plus, si la fraction en ferrite croît, la probabilité que la fissure entre en contact avec l'austénite diminue, augmentant ainsi le libre parcours moyen de la fissure, et diminuant ainsi la résilience du duplex.

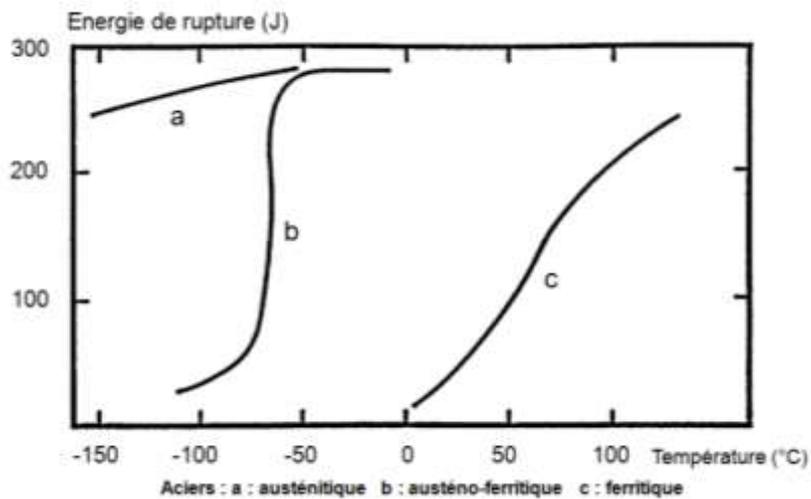


Figure I.17 : Courbes schématisées de l'évolution de la résilience pour trois familles d'aciers inoxydables : (a) austénitique, (b) austéno-ferritique et (c) ferritique [LBB90].

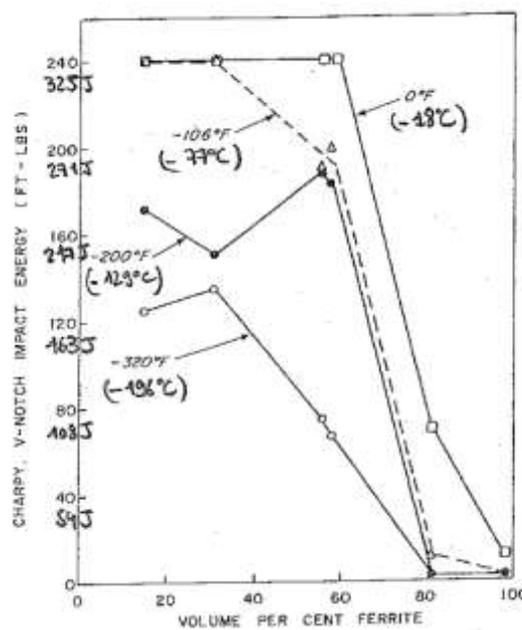


Figure I.18 : Évolution de l'énergie absorbée en fonction du taux de ferrite et de la température lors d'essais Charpy-V sur un acier inoxydable biphasé ayant une structure microduplex, traité à 925°C trempé eau [FH68].

Le ratio de phases n'est pas le seul paramètre jouant sur le libre parcours moyen de la fissure. En effet, il faut prendre en compte la taille des grains, qui intervient de deux manières différentes sur la propagation de la fissure :

- les joints entre des grains d'orientations cristallographiques différentes constituent des barrières à la propagation des fissures. Plus leur fraction volumique augmente, plus la propagation des fissures nécessitera d'énergie.
- dans l'hypothèse où le ratio de phases est identique, une faible taille de grain augmente la densité de ligaments austénitiques, qui constituent également des obstacles à la propagation de fissures.

La résilience d'un matériau à grains fins est supérieure à ce même matériau avec un grain grossier [HF68, Tro98, PP02]. La résilience dépend donc du chemin thermomécanique subit par l'alliage, comme en témoigne les barres produites à Ugitech. Le diamètre de ces dernières varie entre 140 et 5mm. Une étude a montré que la résilience et l'écart type varient fortement en fonction du diamètre. Plus précisément pour des diamètres supérieurs à 73mm, la résilience est plus faible et l'écart type plus grand que pour des diamètres inférieurs ou égaux à 73mm (voir *Figure I.19*). Ces différences proviennent du taux de corroyage lors de la production des barres. En effet, plus le diamètre final des barres est petit et plus le taux de corroyage pour l'atteindre est important. Ce dernier provoque une recristallisation, engendrant une diminution de la taille des grains et donc une augmentation de la résilience. Un second phénomène accentue la différence de taille de grains entre des barres de différents diamètres : la vitesse de trempe à l'issue du chemin thermomécanique. Les barres de diamètres supérieurs à 73mm ont une trempe moins rapide à cœur du fait de leurs dimensions et d'une plus grande rétention thermique à cœur, ce qui contribue à une structure de grains plus grossière. La variation des écarts types peut être due à une microstructure plus hétérogène pour les grands diamètres, pour lesquels le corroyage engendre qu'un certain taux de recristallisation, de ce fait les grains d'austénite ne sont pas organisés sous forme de bandes continues. Un autre phénomène est à prendre en compte, la précipitation qui va dégrader la résilience et/ou accroître l'écart type. Elle peut être due à des aciers trop alliés ou à une trempe moins efficace comme c'est le cas pour les barres de gros diamètre [Pel10].

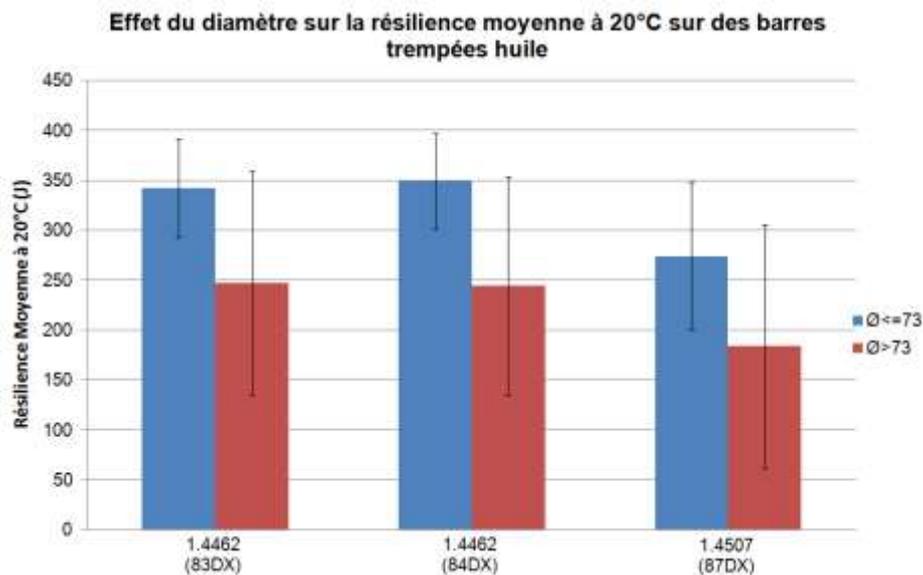


Figure I.19 : Évolution de la résilience et de l'écart type en fonction du diamètre et de la nuance [Pel10].

Enfin, il faut mentionner l'influence des éventuels précipités sur la résilience. Des éléments tels que le titane peuvent être ajoutés pour accroître les propriétés mécaniques, et/ou éviter la formation de carbures de chrome. En effet, l'affinité du titane pour les éléments interstitiels comme le carbone et l'azote est supérieure à celle du chrome, engendrant une précipitation préférentielle de $Ti(C,N)$. L'effet de ces précipités est généralement néfaste pour la résilience, car ils favorisent la nucléation de fissures dans l'acier inoxydable. Cependant, la dégradation de la résilience peut être limitée en fonction du type de précipité et doit être étudiée au cas par cas. Ainsi V.Kuzucu et al. ont observé dans un acier inoxydable ferritique que TiC est plus néfaste que NbC [KAK98].

1.2.2 Corrosion en fonction de la microstructure et de la composition chimique

Nous pouvons distinguer plusieurs types de corrosion, correspondant à des mécanismes physico-chimiques différents : corrosion généralisée, corrosion localisée (par piqûres, cavernueuse, intergranulaire), corrosion sous-contrainte, corrosion galvanique, érosion-corrosion et cavitation-corrosion. Le comportement des différentes nuances d'aciers inoxydables vis-à-vis de ces phénomènes dépend :

- de l'environnement (milieu considéré : acide, basique, organique, chloruré...et concentration)
- de la température
- des contraintes mécaniques, externes ou internes (résiduelles)

Parmi les différentes familles d'aciers inoxydables, les aciers ferritiques usuels ont généralement une résistance à la corrosion inférieure à celles des austénitiques, ils ne répondent donc pas aux mêmes critères et aux mêmes exigences [KAK98]. Les aciers ferritiques sont utilisés dans des domaines nécessitant, d'excellentes propriétés de mise en œuvre (formage, emboutissage...), des bonnes caractéristiques mécaniques et une résistance à la corrosion suffisante pour l'application souhaitée. Des nuances superferritiques (20 à 30% de Cr, 2 à 4%Mo et des additions de Ti ou Nb) ont donc été produites pour accroître les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion. Néanmoins les aciers inoxydables ferritiques restent minoritaires par rapport aux austénitiques qui représentent 65-70% du marché mondial, qui associent d'excellentes caractéristiques mécaniques avec une bonne résistance à la corrosion dans les milieux les plus sévères [Cun00b]. Néanmoins, les austénitiques restent coûteux à l'achat dû à la teneur en nickel et en molybdène.

Cette étude n'étant pas focalisée sur les aspects de tenue à la corrosion, nous ne donnerons que des éléments de comparaisons sur le comportement à la piqûration, et des observations générales pour d'autres types de corrosions (corrosion généralisée, corrosion intergranulaire et corrosion sous contrainte), pour les aciers austénitiques et pour les duplex, dont ces derniers sont destinés à remplacer les austénitiques dans un certain nombre d'applications, ce avec un coût réduit grâce à des teneurs en nickel et molybdène plus faibles (voir *Tableau I.7*). Malgré une diminution de la teneur de ces éléments, les duplex ont une corrosion généralisée équivalente, voire supérieure dans certains milieux (par exemple dans une solution de H_2SO_4) à leur homologue austénitique. Il en va de même pour les essais de corrosion intergranulaire Strauss, qui révèlent une résistance accrue pour les duplex. La composition biphasée permet d'accroître la résistance à la corrosion intergranulaire à laquelle l'austénite est particulièrement sensible. Cette amélioration est due à la précipitation des carbures de chrome aux interfaces α/γ dans un duplex au lieu de γ/γ dans un austénitique. En effet la précipitation des $M_{23}C_6$ dans un duplex consomme le chrome présent dans la ferrite, évitant ainsi un appauvrissement de l'austénite en chrome. L'homogénéisation plus rapide du chrome dans la ferrite amoindrit les zones déchromées sensibles à la corrosion [LBB90]. Les études de la corrosion sous-contrainte montrent que dans de nombreux milieux les austéno-ferritiques sont supérieurs aux austénitiques. En effet, les duplex ont une limite d'élasticité et un seuil critique de non fissuration supérieurs aux aciers inoxydables austénitiques. Cependant, ces conclusions ne sont valables que dans certains milieux, et ne peuvent pas être extrapolées [LBB90].

Austénitique	1.4307 (304L)	1.4404 (316L)	1.4539 (904L)	1.4529 (926)
Cr / Ni / Mo	18/8/0	18/10/2	20/25/4	21/26/6
Duplex	1.4062 (2202)	1.4362 (2304)	1.4462 (2205)	1.4507 (2507)
Cr / Ni / Mo	22/2/0	23/4/0	22/5/3	25/7/4

Tableau I.7 : Compositions en Cr/Ni/Mo des principales nuances austénitiques et austéno-ferritiques en pourcentage massique [Man].

Pour caractériser et comparer la résistance à la piqûre, il est couramment employé un indice de résistance à la corrosion localisée par piqûres. Sa formule dépend de l'acier inoxydable [Cun00b] :

- Ferritique

$$PRE = \%Cr + 3,3 \times \%Mo \quad (I.5)$$

- Austénitique et/ou austéno-ferritique

$$PRE \text{ (ou PREN)} = Cr + 3,3 \times \%Mo + K \times \%N \quad (I.6)$$

avec K = 16 ou 30.

Le *tableau I.8* met en avant l'évolution de cet indice en fonction des nuances d'aciers inoxydables. Il est observé que les nuances ferritiques fortement chargées en chrome ont un PREN équivalent à des aciers austénitiques.

Désignation européenne EN 10088-2		AISI (1) / UNS number(2)	(Éléments en % en masse)						Indice PRE/PREN/PREN W	Structure (3)
Nom	Numéro		Cr	Ni	Mo	Cu	W	Autres		
X2CrMoTi18-2	1.4521	444/S44400	18	2	Ti, Nb	25	α
		26-1/S44627	26	1	0,2	Nb	29	α
X2CrMoTi29-4	1.4592	29-4C/S44735	29	4	Ti, Nb	42	α
		29-4-2/S44800	29	2	4	0,15	42	α
X2CrNiMo17-12-2	1.4404	316L/S31603	17	12	2,2	25	γ
X2CrNiMo18-15-4	1.4438	317L/S31703	19	13	3,2	30	γ
X1NiCrMoCuN25-20-5	1.4539	904 L/NO8904	20	25	4,5	1,5	35	γ
X1CrNiMoCuN20-18-7	1.4547	S31254	20	18	6	0,75	N = 0,2	43	γ
X2CrNiMoN22-5-3	1.4462	2205/S31803	22	5	3	N = 0,15	34	$\alpha + \gamma$
X2CrNiN23-4	1.4362	2304/S32304	23	4	N = 0,1	25	$\alpha + \gamma$
X2CrNiMoN25-7-4	1.4410	2507/S32750	25	7	4	N = 0,25	42	$\alpha + \gamma$

(1) American Iron and Steel Institute

(2) Unified Numbering System

(3) α : ferritique - γ : austénitique - $\alpha + \gamma$: austéno-ferritique

Tableau I.8 : Evolution de l'indice de résistance à la piqûration en fonction des familles et des nuances d'aciers inoxydables [Cun00b].

Cet indice ne prend pas en compte : certains éléments qui peuvent avoir des effets bénéfiques tels que les éléments stabilisants (titane, niobium), les éléments néfastes tels que le soufre, et l'influence du biphasage. Cet indice ne peut donc pas toujours être employé. C'est pourquoi il est employé une autre caractéristique qui est le potentiel de piqûre (potentiel pour lequel il y a rupture localisée de la couche passive). A titre d'exemple, une étude sur un duplex enrichi à différentes teneurs en soufre a montré l'effet néfaste de ce dernier sur le potentiel de piqûre de l'alliage, alors que le PREN est similaire entre chaque coulée (voir *Tableau I.9* et *Figure I.20*). Un ajout de soufre même mineur de 23ppm engendre une forte dégradation de la résistance à la corrosion par piqûre, due à des inclusions de sulfure MnS. Ces sulfures sont sensibles au milieu corrosif, plus particulièrement aux acides dans lesquels ils se dissolvent. Le soufre mis en solution va ensuite réagir avec les éléments constituant la couche d'oxyde protectrice, il y a formation de CrS et FeSO₄, engendrant une dépassivation locale qui peut aller jusqu'à une corrosion généralisée [KVH+05, VKHO07].

Nuance		C (%)	Si (%)	Mn (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mo (%)	Cu (%)	N (%)	S (ppm)	Ca (ppm)	PREN ^(a)
1.4462 duplex	A1	0,019	0,40	1,61	5,45	22,91	2,78	0,22	0,150	3	13	34,5
	A2	0,020	0,43	1,51	5,43	22,76	2,81	0,32	0,157	8	6	34,5
	A3	0,025	0,47	1,47	4,82	22,56	2,91	0,19	0,152	23	20	34,6
	A4	0,019	0,58	0,76	5,47	22,25	3,17	0,14	0,157	34	23	35,2
	A5	0,025	0,52	0,84	4,78	22,75	2,87	0,25	0,133	37	20	34,3
	A6	0,020	0,55	0,82	5,48	22,17	3,14	0,16	0,160	99	25	35,1

$$(a) \text{PREN} = Cr + 3,3 \times Mo + 16 \times N$$

Tableau I.9 : Compositions en pourcentage massique des différents échantillons à base de 1.4462 [RCM10].

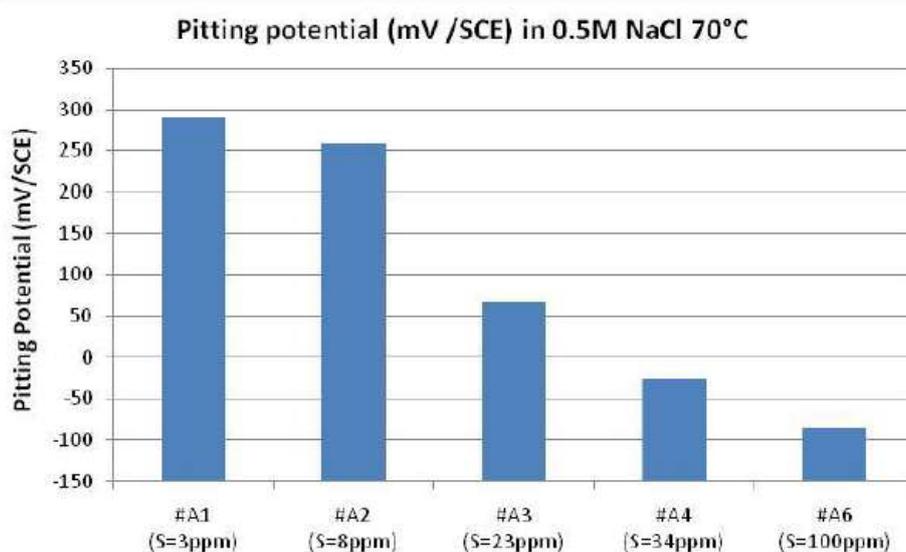


Figure I.20 : Histogramme représentant l'évolution du potentiel de piqûre en fonction de la teneur en soufre ajoutée dans acier inoxydable duplex 1.4462 (voir *Tableau I.9*) [RCM10].

L'effet néfaste du soufre sur le potentiel de piqûre est aussi observé en comparant les duplex qui doivent remplacer leur homologue austénitique dans certains marchés. La nuance duplex 1.4362 bas nickel et bas molybdène doit remplacer la nuance austénitique 1.4404. Cette dernière contient une teneur en soufre bien supérieure au duplex (voir *Tableau I.10*), engendrant une forte dégradation du potentiel de piqûre quelque soit le milieu (voir *Tableau I.11*), alors que le PREN est proche (voir *Tableau I.10*).

Nuance	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mo (%)	Cu (%)	N (%)	S (ppm)	PREN
1.4362 duplex	0,026	0,491	1,144	4,260	22,15	0,286	0,305	0,117	3	25
1.4404 austénitique	0,019	0,371	1,309	10,19	16,72	2,038	0,509	0,044	237	24,2

Tableau I.10 : Compositions chimiques des nuances en pourcentage massique [RCM10].

Nuances	prélèvements	Potentiel de piqûres en mV/ECS pH 6,6 P 1200 pour $i=50\mu\text{A}/\text{cm}^2$			
		NaCl 0,02M à 23°C	NaCl 0,5M à 23°C	NaCl 0,86M à 35°C	NaCl 0,86M à 55°C
1.4362 duplex	ST sur Ø73	> 1000 (1300, 1218, 1244)	835 (660, 647, 1200)	304 ($\sigma= 35$) (271, 279, 336, 347 prép 242, 289)	63 ($\sigma= 32$) (77, 26, 85 prép 30)
1.4404 (240ppm S) austénitique	ST sur Ø73	462	362 (355, 369)	277	-

Tableau I.11 : Résultats d'expériences de corrosion localisée sur deux nuances dans divers environnements (ST signifie en sens travers). Les compositions des aciers sont définies dans le *tableau I.10* [Ren10].

Les éléments d'alliages ne sont pas les seuls paramètres engendrant une modification du PREN. Il a été montré que la teneur en ferrite et sa composition jouaient un rôle primordial [RCM11]. En effet, le PREN d'un acier duplex dépend du PREN_α de la phase ferritique et du PREN_γ de l'austénite. Ces derniers se calculent avec les mêmes formules que le PREN, mais la composition utilisée n'est pas celle de l'acier duplex, mais celle des éléments en solution solide (éléments "libres" non combinés sous formes de composés) déterminée par des calculs thermodynamiques (Thermo-Calc) ou par des pointés à la microsonde. Or il a été vu au cours de cette étude que la résistance à la corrosion par piqûres d'un acier inoxydable duplex décroît, lorsque le PREN_α diminue [RCM11]. La résistance à la corrosion d'un duplex dépend donc de la résistance à la corrosion de la ferrite qui le compose. L'une des voies pour accroître le PREN_α de la ferrite d'un acier inoxydable duplex, est de diminuer la quantité de ferrite dans le matériau, tout en conservant la concentration en chrome initiale du duplex. Cela aura pour effet d'accroître la teneur en chrome dans la ferrite, engendrant une augmentation de son PREN et de sa résistance à la corrosion localisée par piqûres, et donc par la même occasion celle du duplex. Par exemple si l'acier A1 avait le même taux de ferrite que B1 alors le PREN_α de A1 serait égal à 23,7, pouvant ainsi engendrer une amélioration de la résistance à la corrosion (voir *Tableau I.12*).

Nuance		C (%)	Si (%)	Mn (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mo (%)	Cu (%)	N (%)	S (ppm)	% Ferrite	PREN_α
1.4162	A1	0,025	0,48	4,92	1,62	21,46	0,32	0,38	0,208	5	56,1	23,5
1.4362	B1	0,026	0,49	1,14	4,26	22,15	0,29	0,31	0,117	3	48,5	

Tableau I.12 : Compositions chimiques (en pourcentage massique), et pourcentage de ferrite de deux nuances duplex [RCM11]

I.2.3 Évolution de l'usinabilité

L'usinabilité d'un matériau correspond à son aptitude à subir une mise en forme par enlèvement de matière. Parmi les différentes techniques utilisées pour donner au matériau sa forme finale, certaines ne sont employées que de manière ciblée du fait de leur faible productivité : c'est le cas des méthodes utilisant les lasers ou les plasmas. Les techniques d'usinage plus traditionnelles font intervenir un outil coupant pour enlever la matière, différentes opérations d'usinage peuvent être distinguées : le perçage, le tournage, le fraisage, le décolletage... Cette dernière regroupe plusieurs opérations différentes pour obtenir la pièce finale, la *figure I.21* montre un certain nombre d'entre elles.

Les outils de coupe s'usent au cours de l'usinage. Ils ont donc une durée de vie définie en fonction de leur nature, celle du matériau usiné et des paramètres de coupe. La durée de vie de l'outil est considérée comme un indicateur majeur de l'usinabilité.

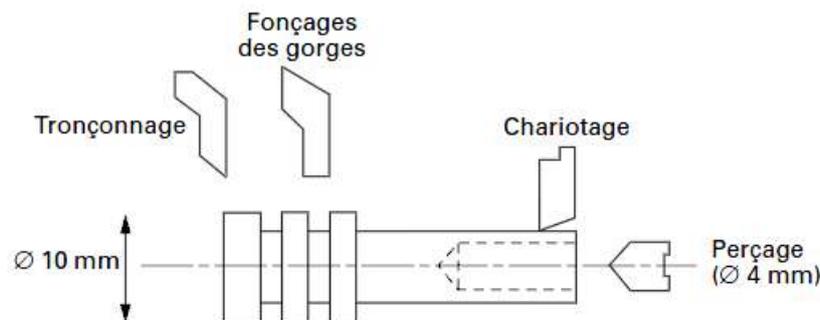


Figure I.21 : Représentation de quelques opérations de décolletage [Tro98].

Il existe de nombreux critères à prendre en compte pour caractériser l'usinabilité : les efforts de coupe, le fractionnement du copeau, l'état de surface... Cependant tous ces critères n'ont pas la même importance en fonction de l'usineur ; mais dans tous les cas ils répondent à une même exigence : usiner un matériau à moindre coût.

Pour quantifier l'usinabilité d'un matériau, différents essais sont possibles :

- $VB_{15/0,15}$: il détermine la vitesse de coupe en tournage engendrant une usure d'outil en dépouille de 0,15mm en 15minutes d'usinage effectif. Les deux autres paramètres de coupe sont fixés à f (avance)=0,25mm/tr et a_p (profondeur de passe)=1,5mm. Plusieurs essais à différentes vitesses de coupe sont nécessaires pour définir le $VB_{15/0,15}$. Plus le $VB_{15/0,15}$ est élevé meilleure est l'usinabilité de la nuance.
- la zone de fragmentation de copeaux (ZFC) : elle permet de déterminer le domaine (en terme d'avance f et de profondeur de passe a_p) pour lequel les copeaux sont correctement fragmentés [Tro98]. Cet essai est réalisé à vitesse de coupe fixe V_c supérieure au $V_{c_{min}}$ de la nuance. Les copeaux longs peuvent s'enrouler autour de l'outil ; il faut alors les retirer afin d'éviter une dégradation voir une rupture prématurée de l'outil. Plus la ZFC est large, meilleure est l'usinabilité de la nuance.

- la mesure des efforts en tournage : à l'aide d'une platine Kistler il est possible de mesurer les efforts de coupe selon les trois axes principaux (La platine de mesure est équipée de six capteurs - deux par forces - mesurant les couples exercés sur celle-ci). La durée de vie de l'outil est plus élevée pour des matériaux générant des efforts plus faibles.
- productivité en décolletage : cet essai permet de tester le matériau à usiner à l'aide de différentes opérations de coupe, afin de définir les conditions optimales de coupe pour chaque opération permettant d'obtenir 1000 pièces (voir *Figure 1.22*) sans changer d'outils. Cette essai complémentaire permet de voir l'effet des variations des propriétés mécaniques des nuances étudiées sur leur usinabilité : en effet, cet essai est effectué sur des barres de $\varnothing 15$ étirées aux propriétés mécaniques supérieures à celle de $\varnothing 73$ [Ren10], sur lesquelles sont effectués les essais de tournage $VB_{15/0,15}$ et ZFC.

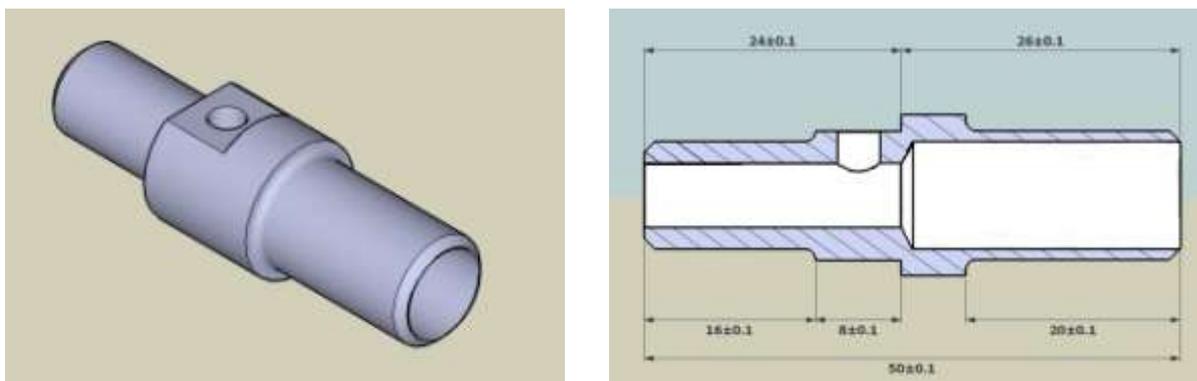


Figure 1.22 : Représentations d'une pièce de décolletage à réaliser au cours de l'essai [Ren10].

Il a été évoqué précédemment que le 1.4362 (duplex) était destiné à remplacer le 1.4404 (austénitique) sur certains marchés, grâce notamment à une résistance à la corrosion égale ou supérieure celle du 1.4404. Cependant, le 1.4362, comme tous les duplex, est considéré comme un matériau difficile à usiner ; ses vitesses de coupe sont faibles engendrant une baisse de la productivité et les usures des outils sont élevées. D'un point de vue économique l'usinage des duplex est donc plus coûteux que celui de leurs homologues austénitiques. Des études ont été menées au sein d'Ugitech pour comparer l'usinabilité entre l'acier austénitique 1.4404 et les duplex 1.4362.

La *figure 1.23* présente les courbes d'usure d'outils de ces deux nuances permettant de définir leurs $VB_{15/0,15}$ respectif.

Nous constatons que le $VB_{15/0,15}$ du 1.4362 est 15% au dessous de celui de 1.4404, ce qui correspond à une perte de productivité sur cette opération de tournage significative chez les usineurs qui voudraient passer de 1.4404 au 1.4362.

Nuance	n° coulée	VB _{15/0,15}	
		STELLRAM SP0819	CNMG 120408E-4E
1.4404 austénitique	741031	<p style="text-align: center;">$VB_{15/0,15} = 250m/min$</p>	
1.4362 duplex	436002	<p style="text-align: center;">$VB_{15/0,15} = 210m/min$</p>	

Figure I.23 : Usure de l'outil en dépouille Vb (représentée à l'échelle 1/100mm), pour différentes vitesses de coupe à différents temps. La droite noire délimite les 15 minutes de l'essai. Sous chaque courbe il est indiqué la valeur du VB_{15/0,15} [Résultats internes d'Ugitech].

Pour poursuivre cette étude comparative entre l'acier austénitique (1.4404) et le duplex 1.4362, des Zones de Fractionnement de Copeaux (ZFC) en tournage ont été déterminées. La figure I.24 présente les ZFC obtenues pour les nuances 1.4404, et 1.4362.

Tout comme pour les VB_{15/0,15} la nuance austénitique est supérieure au duplex du point de vue du fractionnement de copeaux : pour 56 conditions testées, 33 de ces conditions sont considérées comme bonnes pour l'acier austénitique, contre seulement 15 pour la nuance duplex.

Différentes voies d'amélioration de l'usinabilité des duplex ont été envisagées et certaines testées industriellement :

- l'ajout de soufre : il permet de former des $(Mn,Cr)S$ qui aident à la fragmentation des copeaux et à la limitation de l'usure des outils. Cependant, cette voie n'a pas été retenue industriellement pour le 1.4362 car elle générerait une perte importante de la résistance à la corrosion localisée de cette nuance [Résultats internes Ugitech].
- le décalage du biphasage vers plus de ferrite : cette augmentation du taux de ferrite dans la structure d'un 1.4362 permet d'améliorer la fragmentation des copeaux grâce au caractère plus "fragile" de la ferrite par rapport à celle de l'austénite. Ce décalage du biphasage peut s'obtenir par une modification analytique de la nuance, ou mieux, par un traitement thermique de trempe depuis une température plus élevée. Cette voie ne peut cependant être utilisée que de façon limitée, car trop de ferrite engendre des pertes de résilience trop importantes pour certains marchés auxquels cette nuance est destinée [Résultats internes Ugitech].
- l'ajout de titane : en présence de carbone et/ou d'azote, il précipite sous forme de $Ti(C,N)$ sans dégrader la résistance à la corrosion, et en augmentant les propriétés mécaniques [UKM92]. Cependant la précipitation s'effectue dans le liquide (comme le montre Sello et al. [SS10] dans un ferritique) engendrant des précipités de grandes dimensions qui amènent des problèmes de forgeabilité et de qualité de surface. De ce fait il n'est pas retenu.
- L'ajout de niobium : peut conduire à la précipitation de carbonitrides ($Nb(C,N)$), en phase solide et non à partir du liquide évitant ainsi les problèmes de forgéabilité et de qualité, tout en apportant les mêmes avantages que le titane par rapport à la résistance à la corrosion et aux propriétés mécaniques.

Nuance	n° coulée	Zones de Fractionnement de Copeaux
		STELLRAM SP0819 CNMG 120408E-4E
1.4404 austénitique	741031	<p><i>Vc= 200m/min 33 conditions bleues</i></p>
1.4362 duplex	436002	<p><i>Vc=200m/min 15 conditions bleues</i></p>

Figure I.24 : Zone de fractionnement de copeaux en fonction de la nuance. La nuance austénitique à un meilleur fractionnement de copeaux que le duplex 1.4362 [Résultats internes d'Ugitech].

I.3 Conclusions :

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques duplex sont composés de ferrite et d'austénite avec un ratio proche de 50/50, alliant ainsi les avantages des propriétés mécaniques et de la résistance à la corrosion de chacune des phases. L'ajustement du ratio austénite/ferrite s'effectue par l'ajout d'éléments alphasènes, gammagènes et par des traitements thermiques. Ces traitements thermiques vont engendrer la précipitation de nombreuses phases néfastes pour les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion telles que : Cr_2N , $M_{23}C_6$, σ ... Mais aussi des précipités bénéfiques tels que : $Nb(C,N)$ et phase Z ($Nb_2Cr_2N_2$).

Au cours de sollicitations dynamiques à chaud les aciers inoxydables ferritiques vont s'adoucir par restauration, alors que les aciers inoxydables austénitiques vont recristalliser.

Dans un duplex, l'association de la ferrite et de l'austénite va modifier le comportement de chacune des phases vis-à-vis de la déformation à chaud. Au cours de sollicitations mécaniques à chaud il y a partage de la déformation, la ferrite va préférentiellement accommoder cette dernière, favorisant ainsi la restauration, engendrant un retard voire empêchant la recristallisation de l'austénite. La ferrite peut sous certaines conditions s'adoucir par recristallisation, plus exactement par recristallisation dynamique continue ou restauration dynamique étendue, ce dernier terme semble être plus adapté. La restauration et la recristallisation ne sont pas les seuls phénomènes d'adoucissement dans un duplex, le glissement des joints α/γ permet aussi d'accommoder la déformation. Cependant pour éviter toute détérioration du matériau au cours des glissements il faut que les relations d'interfaces α/γ soient incohérentes. L'association des deux phases n'est pas le seul paramètre qui peut affecter les mécanismes d'adoucissement :

- une augmentation **de la température** va modifier le ratio de phases, mais aussi favoriser le déplacement des dislocations
- les **éléments d'addition** tels que le niobium en solution solide ou sous forme de précipités vont engendrer un retard à la restauration et à la recristallisation.

Le ratio de phases austénite/ferrite n'intervient pas uniquement sur les mécanismes d'adoucissement, mais aussi sur la résilience qui se dégrade lorsque le pourcentage de ferrite dans un duplex croît. En effet, la ferrite peut, en dessous d'une température de transition, être dans un domaine dit "fragile" dans lequel elle rompt par clivage. Au contraire si la teneur en austénite croît, la résilience augmente par le fait qu'elle reste ductile, même pour des basses températures. Les duplex ont un comportement intermédiaire entre les austénitiques et les ferritiques. Les nuances duplex peuvent avoir une résistance à la corrosion supérieure aux austénitiques, comme l'a montré l'étude entre le duplex 1.4362 et l'austénitique 1.4404.

La nuance duplex (1.4362), avec des propriétés mécaniques et une résistance à la corrosion égales voire supérieures et qui de plus a un prix plus attractif, pourrait donc remplacer la nuance austénitique (1.4404). Cependant l'usinabilité des duplex reste fortement inférieure à celle de leurs homologues austénitiques. Les techniques habituelles pour améliorer ce point vont à l'encontre des autres propriétés : dégradation de la résistance à la corrosion, diminution de la résilience. Une des possibilités est la modification de la composition chimique par ajout d'éléments d'alliages engendrant une précipitation. Cependant il ne faut pas que les précipités dégradent trop fortement les autres propriétés. Le titane semblait répondre à tous ces critères, mais il précipite dans le liquide engendrant une perte de la forgeabilité des matériaux. Des études ont montré que le comportement du niobium était proche de celui du titane. Le niobium est donc une des solutions possibles. Il faut ajouter qu'il ne précipite pas en phase liquide, évitant donc une dégradation de la forgeabilité. Ainsi pour déterminer si le niobium est bénéfique pour l'usinabilité du 1.4362, il va falloir caractériser la précipitation et la comprendre (*Chapitre III*). En effet, la nature des précipités, la température de formation, et la température de remise en solution sont des

paramètres importants, car ils vont avoir des conséquences sur la microstructure au cours des traitements thermiques, mais aussi sur la résilience et la résistance à la corrosion. Afin d'améliorer les propriétés d'emploi du 1.4362 il faudra également définir des traitements thermiques pour former les microstructures les plus performantes (*Chapitre IV*).

I.4 Références

[AZE07] A. Abdollah-Zadeh and B. Eghbali. Mechanism of ferrite grain refinement during warm deformation of a low carbon nb-microalloyed steel. *Materials Science and Engineering: A*, 457(1-2):219–225, May 2007.

[CDV⁺10] Leonardo Cipolla, Hilmar K. Danielsen, Dario Venditti, Paolo Emilio Di Nunzio, John Hald, and Marcel A.J. Somers. Conversion of mx nitrides to z-phase in a martensitic 12% cr steel, *Acta Materiala*, 58(2): 669 – 679, January 2010.

[Ciz04] P. Cizek. Softening mechanisms in two duplex stainless steels deformed in hot torsion. *Materials Science Forum*, 467 - 470:1157–1162, 2004.

[CML⁺03] J.M. Cabrera, A. Mateo, L. Llanes, J.M Prado, and M. Anglada. Hot deformation of duplex stainless steels. *Journal of Materials Processing Technology*, 143(Sp. Iss. SI):321–325, DEC 20 2003. International Conference on Advanced Materials Processing Technologies, MADRID, SPAIN, SEP 18-21, 2001.

[Cun00a] P.J. Cunat. Aciers inoxydables - critères de choix et structure. *Techniques de l'ingénieur*, M 4 540:1–17, 2000.

[Cun00b] P.J. Cunat. Aciers inoxydables - propriétés. résistance à la corrosion. *Techniques de l'ingénieur*, M 4 541:1–31, 2000.

[CW97] P. Cizek and B.P. Wynne. A mechanism of ferrite softening in a duplex stainless steel deformed in hot torsion. *Materials Science and Engineering A*, 230(1-2):88–94, July 1997.

[CWR06] P. Cizek, B.P. Wynne, and W.M. Rainforth. Ebsd investigation of the microstructure and texture characteristics of hot deformed duplex stainless steel. *Journal of Microscopy*, 222:85–96, 2006.

[CWY02] T. H. Chen, K. L. Weng, and J. R. Yang. The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, 338(1-2):259 – 270, 2002.

[DC03] Madeleine Durand-Charre. *La microstructure des aciers et des fontes Genèse et interprétation*. 2003.

[DCA02a] L. Duprez, B. C. De Cooman, and N. Akdut. Deformation behaviour of duplex stainless steel during industrial hot rolling. *Steel research*, 73:531–538, 2002.

[DCA02b] L. Duprez, B.C. De Cooman, and N. Akdut. High-temperature stress and strain partitioning in duplex stainless steel. *Zeitschrift fur Metallkunde (Germany)*, 93(3):236–243, mars 2002.

[DDCA02] L. Duprez, B. C. De Cooman, and N. Akdut. Flow stress and ductility of duplex stainless steel during high-temperature torsion deformation. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33:1931 – 1938, 2002.

[DeA03] AJ DeArdo. Niobium in modern steels. *International Materials Reviews*, 48(6):371–402, DEC 2003.

[DH09] Hilmar Kjartansson Danielsen and John Hald. On the nucleation and dissolution process of z-phase $cr(v,nb)_n$ in martensitic 12%cr steels. *Materials Science and Engineering: A*, 505(1-2):169 – 177, 2009.

[DMBH07] A. Dehghan-Manshadi, M.R. Barnett, and P.D. Hodgson. Microstructural evolution during hot deformation of duplex stainless steel. *Materials Science and Technology*, 23:1478–1484, 2007.

[Dul01] D. Dulieu. The role of niobium in austenitic and duplex stainless steels. In *Niobium Science & Technology*, pages 975–999, 1000 OLD POND RD, BRIDGEVILLE, PA 15017 USA, 2001. NIOBIUM 2001 LTD. Niobium 2001 International Symposium, ORLANDO, FL, DEC 02-05, 2001.

[Egh08] B. Eghbali. Microstructural characterization of a warm-deformed microalloyed steel. *Materials Characterization*, 59(4):473–478, April 2008.

[EIMG08] M.P. Esteban, A. Iza-Mendia, and I. Gutiérrez. Anisotropy in the mechanical properties of two duplex stainless steels with different phase balance. In *6th European Stainless Steel Conference*, 2008.

[ESA⁺06] J. Erneman, M. Schwind, H.-O. Andrén, J.-O. Nilsson, A. Wilson, and J. Ågren. The evolution of primary and secondary niobium carbonitrides in aisi 347 stainless steel during manufacturing and long-term ageing. *Acta Materialia*, 54(1):67 – 76, 2006.

[ESL⁺04] J. Erneman, M. Schwind, P. Liu, J.-O. Nilsson, H.-O. Andrén, and J. Ågren. Precipitation reactions caused by nitrogen uptake during service at high temperatures of a niobium stabilised austenitic stainless steel, *Acta Materialia*, 52(14):4337 – 4350, August 2004.

[FAM09] G. Fargas, M. Anglada, and A. Mateo. Effect of the annealing temperature on the mechanical properties, formability and corrosion resistance of hot-rolled duplex stainless steel. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(4):1770 – 1782, 2009.

[FH68] S. Floreen and H. W. Hayden. The influence of austenite and ferrite on the mechanical properties of two-phase stainless steels having microduplex structures. *Transactions of the ASM*, 61:489–499, 1968.

[FMD⁺10] H. Farnoush, A. Momeni, K. Dehghani, J. Aghazadeh Mohandesi, and H. Keshmiri. Hot deformation characteristics of 2205 duplex stainless steel based on the behavior of constituent phases. *Materials & Design*, 31(1):220 – 226, 2010.

[FOY03] Nobuhiro Fujita, Keiichi Ohmura, and Akio Yamamoto. Changes of microstructures and high temperature properties during high temperature service of niobium added ferritic stainless steels. *Materials Science and Engineering A*, 351(1-2):272–281, June 2003.

[GADH08] Ardeshir Golpayegani, Hans-Olof Andrén, Hilmar Danielsen, and John Hald. A study on z-phase nucleation in martensitic chromium steels. *Materials Science and Engineering: A*, 489(1-2):310 – 318, 2008.

[GDBC94] J.C. Gagnepain, F. Dupouiron, B. Bonnefois, and J. Charles. Transformations structurales dans les aciers inoxydables austeno-ferritiques : influence des éléments d'alliage. *Journal de Physique IV France*, 4:75–82, 1994.

[HF68] H.W. Hayden and S. Floreen. The deformation and fracture of stainless steels having microduplex structures. *Transactions of the ASM*, 61:474–488, 1968.

[HH95] F.J. Humphreys and M. Hatherly. *Recrystallization and related annealing phenomena*. 1995.

[HS00] N. Hiramatsu and F.H. Stott. The effect of molybdenum on the high temperature oxidation resistance of thin foils of Fe-20Cr-5Al at very high temperature. *Oxidation of Metals*, 53:561–576, 2000.

[Hum99] F.J. Humphreys. A new analysis of recovery, recrystallisation, and grain growth. *Materials Science and Technology*, 15:37–44, 1999.

[IMPJGU97] A. Iza-Mendia, A. Piñol-Juez, Isabel Gutiérrez, and J.J. Urcola. Study of the role of the interface coherence on the hot deformation behaviour of duplex stainless steels. In A.M. Daniel M. Fuentes, J.M. Martínez-Esnaola, editor, *Key Engineering Materials*, number Volumes 127 - 131, 1997.

[IMPJUG98] A. Iza-Mendia, A. Pinol-Juez, J. Urcola, and I. Gutiérrez. Microstructural and mechanical behavior of a duplex stainless steel under hot working conditions. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 29(12):2975–2986, December 1998.

[jer77] *A Guide to the Solidification of Steels*. Jernkontoret, 1977.

[JHR76] A. R. Jones, P. R. Howell, and B. Ralph. The precipitation of niobium carbide at grain boundaries in an austenitic stainless steel. *Journal of Materials Science*, 11:1593–1599, 1976.

[JNW91] B. Josefsson, J. O. Nilsson, and A. Wilson. Phase transformations in duplex steels and the relation between continuous cooling and isothermal heat treatment. In *Duplex stainless steel*, number 1, pages pp. 67–78, Beaune, France, October 1991.

[JS03] FE. Al Jouni and CM Sellars. Recrystallisation after hot deformation of two phase stainless steels. *Materials Science and Technology*, 19(10):1311–1320, OCT 2003.

[KAK98] V. Kuzucu, M. Aksoy, and M. H. Korkut. The effect of strong carbide-forming elements such as Mo, Ti, V and Nb on the microstructure of ferritic stainless steel. *Journal of Materials Processing Technology*, 82(1-3):165–171, October 1998.

[KHAN85] L. Karlsson, A. Henjered, H.-O. Andrén, and H. Nordén. Composition and crystallography of nitride precipitates in an austenitic stainless steel containing niobium and vanadium. *Materials Science and Technology*, 1:337–343, 1985.

[Koz09] Albert Kozłowski. Données sur les aciers inoxydables - normalisation. définitions. *Techniques de l'ingénieur*, m4550:1–7, 2009.

[KVH⁺05] Halina Krawiec, Vincent Vignal, Olivier Heintz, Roland Oltra, and Jean-Marc Olive. Influence of the chemical dissolution of mns inclusions on the electrochemical behavior of stainless steels. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(7):B213–B219, 2005.

[LBB90] P. Lacombe, B. Baroux, and G. Beranger. *Les aciers inoxydables*. Les éditions de la Physique 1990.

[LCC99] Kwang Min Lee, Hoon Sung Cho, and Dap Chun Choi. Effect of isothermal treatment of saf 2205 duplex stainless steel on migration of delta/gamma interface boundary and growth of austenite. *Journal of Alloys and Compounds*, 285:156 – 161, 1999.

[LD73] C.J. Long and W.T. DeLong. The ferrite content of austenite stainless steel weld metal. *Welding Research*, supplement to the Welding J.:281–297, 1973.

[Leg01] M.-T. Leger. Traitements thermiques des pièces en aciers moulés. *Techniques de l'ingénieur*, M 1148:1–28, 2001.

[Lia01] J. Liao. Nitride precipitation in weld hazs of a duplex stainless steel. *ISIJ International*, 41(5):460–467, 2001.

[LWL95] J.K.L. Lai, K.W. Wong, and D.J. Li. Effect of solution treatment on the transformation behaviour of cold-rolled duplex stainless steels. *Materials Science and Engineering: A*, 203:356 – 364, 1995.

[Man] M. Mantel. cours de métallurgie. Interne Ugitech.

[MOK11] S. Mehtonen, T. Oittinen, and P. Karjalainen. Restoration mechanisms in stabilized high-cr ferritic stainless steels in hot deformation. In *7th european Stainless Steel conference*, 2011.

[MOM⁺83] Y. Maehara, Y. Ohmori, J. Murayama, N. Fujino, and T. Kunitake. Effects of alloying elements on sigma phase precipitation in ferrite-austenite duplex phase stainless steels. *Metal Science*, 17:541–548, 1983.

[NCK07] J.O. Nilsson, G. Chai, and U. Kivisäkk. The physical metallurgy of duplex stainless steels. In *Proceeding conference Duplex 2007 (Grabo Italie)*, 2007.

[Nil92] J.-O. Nilsson. Super duplex stainless steels. *Materials Science and Technology*, 8(8):685–700, August 1992.

[Nil97] J.O. Nilsson. The physical metallurgy of duplex stainless steel. In *Duplex stainless steels 97 - 5th world Conference*, 1997.

[OM04] T. R. Oliveira and F. Montheillet. Effect of niobium and titanium on the dynamic recrystallization during hot deformation of stabilized ferritic stainless steels. *Materials Science Forum*, 467 - 470:1229–1236, oct 2004.

[OM05] T.R. Oliveira and F. Montheillet. Texture evolution during direct and reversed hot torsion tests of stabilized ferritic stainless steels. In PV Houtte and L Kestens, editors, *ICOTOM 14: TEXTURES OF MATERIALS, PTS 1 AND 2*, Materials Science Forum, pages 477–482. TRANS TECH PUBLICATIONS LTD, 2005. 14th International Conference on Textures of Materials, Leuven, BELGIUM, JUL 11-15, 2005.

[OM08] T. R. De Oliveira and F. Montheillet. Evolution of microstructure and texture during hot torsion of ferritic stainless steels stabilized by nb and ti. *Steel Research International*, 79(6):497–504, JUN 2008.

[Pel10] G. Pellissier. Résilience des barres en nuances duplex. éléments bibliographiques et analyse des résultats industriels. Technical report, Centre de Recherche d'Ugitech, 2010.

[PJIMG00] A. Piñol-Juez, A. Iza-Mendia, and I. Gutiérrez. Delta/gamma interface boundary sliding as a mechanism for strain accommodation during hot deformation in a duplex stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31(6):1671–1677, juin 2000.

[PMP05] Angelo Fernando Padilha, Izabel Fernanda Machado, and Ronald Lesley Plaut. Microstructures and mechanical properties of fe-15% cr-15% ni austenitic stainless steels containing different levels of niobium additions submitted to various processing stages. *Journal of Materials Processing Technology*, 170(1-2):89 – 96, 2005.

[PP02] J. Pokorny and A. Pokorny. Fractographie - bases physiques. *Techniques de l'ingénieur*, M4120:1–24, 2002.

[PZH⁺10] Bicao Peng, Hongxiang Zhang, Jie Hong, Jiaqiang Gao, Qijiang Wang, and Hanqian Zhang. Effect of aging on the impact toughness of 25cr-20ni-nb-n steel. *Materials Science and Engineering: A*, 527(7-8):1957 – 1961, 2010.

[RCM10] N. Renaudot, E. Chauveau, and M. Mantel. Machinability of duplex stainless steels long products: how to deal with the sulphur way. In *Duplex Stainless Steel Conference & Exhibition 2010*, 2010.

- [RCM11] N. Renaudot, E. Chauveau, and M. Mantel. 1.4669, a new lean duplex stainless steel with improved toughness and machinability. In *7th European stainless steel conference*, 2011.
- [Ren10] N. Renaudot. 1.4362 à usinabilité améliorée : Ima4362 - 83dz6a. GED : 14336, 2010.
- [RLB03] A. J. Ramirez, J. C. Lippold, and S. D. Brandi. The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34(8):1575–1597, AUG 2003.
- [SAM11] Masayoshi Sawada, Kazuhiko Adachi, and Takashi Maeda. Effect of v, nb and ti addition and annealing temperature on microstructure and tensile properties of aisi 301l stainless steel. *ISIJ International*, 51(6):991–998, 2011.
- [Sas97] H. Sassoulas. Traitements thermiques des aciers inoxydables. *Techniques de l'ingénieur*, M 1 155:1–21, 1997.
- [SCKM99] Y Shimoide, J Cui, CY Kang, and K Miyahara. Effect of r phase formation on the impact toughness of a 25%cr-7%ni-3%mo duplex stainless steel. *ISIJ International*, 39(2):191–194, 1999.
- [SD82] H D Solomon and T M Jr Devine. Duplex stainless steels—a tale of two phases. In *Duplex Stainless Steels*, 1982.
- [SLK⁺06] Piotr R. Scheller, Stefan Lachmann, Christian Klinkenberg, Klaus Hulka, and Andreas Weiss. Nb-alloyed cr-steel in simulated strip casting process. *ISIJ International*, 46(12):1865–1870, 2006.
- [Sou01] T. Sourmail. Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels. *Materials Science and Technology*, 17:1–14, janvier 2001.
- [SS10] M.P. Sello and W.E. Stumpf. Laves phase embrittlement of the ferritic stainless steel type aisi 441. *Materials Science and Engineering: A*, 527(20):5194–5202, July 2010.
- [SSB07] E. Soutif, P. Soullignac, and B. Bonnefois. Chaudronnerie en aciers inoxydables. *Techniques de l'ingénieur*, BM 6 570:1 – 22, 2007.
- [Tro98] C. Trombert. Usinabilité des aciers inoxydables. *Techniques de l'ingénieur*, M726:1–12, MAR 1998.

[UKM92] H. Uno, A. Kimura, and T. Misawa. Effect of nb on intergranular precipitation behavior of cr carbides in n-bearing austenitic stainless steels. *Corrosion*, 48(6):467–474, 1992.

[VKHO07] V. Vignal, H. Krawiec, O. Heintz, and R. Oltra. The use of local electrochemical probes and surface analysis methods to study the electrochemical behaviour and pitting corrosion of stainless steels. *Electrochimica Acta*, 52(15):4994 – 5001, 2007.

[VLBM97] Bénédicte Verhaeghe, François Louchet, Yves Bréchet, and Jean-Paul Massoud. Damage and rupture mechanisms in an austenoferritic duplex steel. *Acta Materialia*, 45(5):1811 – 1819, 1997.

[WHP⁺08] S. M. Wessman, S. Hertzman, R. Pettersson, R. Lagneborg, and M. Liljas. On the effect of nickel substitution in duplex stainless steel. *Materials Science and Technology*, 24(3):348–355, MAR 2008.

[YBLX09] Haitao Yan, Hongyun Bi, Xin Li, and Zhou Xu. Precipitation and mechanical properties of nb-modified ferritic stainless steel during isothermal aging. *Materials Characterization*, 60(3):204 – 209, 2009.

[YOO82] S. Yamamoto, C. Ouchi, and T. Osuka. The effect of microalloying elements on the recovery and recrystallization in deformed austenite. In A.J. DeARDO, G.A. RATZ, and P.J. WRAY, editors, *Thermomechanical processing of microalloyed austenite*. The Metallurgical Society of AIME, 1982.

Chapitre II. Matériaux et méthodes

L'étude des propriétés usuelles des aciers inoxydables austéno-ferritiques duplex nécessite la réalisation d'expérimentations pour évaluer les propriétés mécaniques, la tenue à la corrosion et l'usinabilité. La caractérisation des microstructures est complémentaire et permet d'interpréter les évolutions des propriétés. L'objectif de ce chapitre est de présenter les matériaux et les protocoles expérimentaux, dans ce dernier point il est mis en avant les expérimentations réalisées et les conditions de préparations des échantillons.

II.1 Matériaux

II.1.1 Compositions des nuances duplex étudiées

Les nuances étudiées dans ce travail répondent toutes à la norme d'acier inoxydable austéno-ferritique sans molybdène 1.4362 (appelé lean-duplex, pour simplifier dans ce manuscrit il sera appelé duplex), dont les fourchettes de compositions sont précisées ci-dessous (voir *Tableau II.1*). Le métal a été fourni par Ugitech, soit sous forme de coulées laboratoire forgées, soit sous forme de barres issues de commandes industrielles (1 tonne). Les coulées laboratoire ont été employées pour étudier l'influence d'une addition de niobium sur les propriétés et la microstructure. Quant à elles, les coulées industrielles permettent de voir l'influence du niobium et de la microstructure sur l'usinabilité des nuances.

C max.	Si	Mn	P max.	S max.	N	Cr	Cu	Mo	Ni	W
0,030	≤ 1,00	≤ 2,00	0,035	0,015	0,05 à 0,20	22,0 à 24,0	0,10 à 0,60	0,10 à 0,60	3,5 à 5,5	-

Tableau II.1 : Fourchette de composition (en pourcentage massique) de la norme des aciers inoxydables austéno-ferritiques sans molybdène 1.4362 (lean-duplex) [afna].

II.1.1.1 Compositions des coulées laboratoire

Les quatre coulées laboratoire ont été synthétisées pour étudier l'influence d'une addition variable de niobium sur la microstructure (en particulier les précipités) et les propriétés des aciers inoxydables duplex (voir *Tableau II.2*). Les teneurs en niobium ont été définies de la manière suivante :

- une coulée laboratoire utilisée comme référence avec seulement un résiduel de niobium (0,006%Nb),
- une deuxième avec une faible teneur (0,066%Nb), qui est supérieure au résiduel,
- la troisième (0,128%Nb) a été faite en multipliant par deux la teneur en niobium de la deuxième coulée,
- la quatrième (0,244%Nb) a été déterminée en multipliant par deux la teneur en niobium de la troisième coulée laboratoire.

Une cinquième coulée n'a pas été produite car en multipliant encore par deux, cela aurait engendré une trop grande quantité de niobium, qui aurait pu amener à des problèmes de précipitation.

Le niobium est alphagène, de ce fait il faut compenser l'ajout de niobium par un ajout d'azote afin de garder un ratio austénite/ferrite constant. Comme il sera montré par la suite, les précipités principaux à base de niobium de ces coulées laboratoire sont : la phase Z ($\text{Nb}_2\text{Cr}_2\text{N}_2$) et Nb(C,N) (plus exactement NbN, dû au fort ratio N/C des coulées laboratoire). Il faut donc ajouter un atome d'azote pour un atome de niobium, soit en massique (II.1) :

$$\Delta w_N = w_{Nb} \times \frac{M_N}{M_{Nb}} \quad (\text{II.1})$$

Avec w_i étant le pourcentage massique, et M_i la masse molaire de l'élément i .

1.4362													
C (%)	Si (%)	Mn (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mo (%)	V (%)	Cu (%)	S ppm	P (%)	Al ppm	N (%)	Nb (%)	O ppm
0,021	0,407	1,114	4,235	22,09	0,19	0,11	0,289	8	0,019	41	0,107	0,006	121

1.4362Nb_Faible													
C (%)	Si (%)	Mn (Mn)	Ni (%)	Cr (%)	Mo (%)	V (%)	Cu (%)	S ppm	P (%)	Al ppm	N (%)	Nb (%)	O ppm
0,02	0,492	1,102	4,284	22,22	0,302	0,122	0,293	2	0,02	38	0,123	0,066	107

1.4362Nb_Moyen													
C (%)	Si (%)	Mn (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mo (%)	V (%)	Cu (%)	S ppm	P (%)	Al ppm	N (%)	Nb (%)	O ppm
0,02	0,454	1,092	4,301	22,25	0,315	0,121	0,296	2	0,019	57	0,131	0,128	71

1.4362Nb_Fort													
C (%)	Si (%)	Mn (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mo (%)	V (%)	Cu (%)	S ppm	P (%)	Al ppm	N (%)	Nb (%)	O ppm
0,02	0,442	1,104	4,292	22,35	0,303	0,124	0,297	19	0,019	53	0,147	0,244	109

Tableau II.2 : Compositions chimiques en pourcentage massique des différentes coulées laboratoire.

Le *tableau II.2* met aussi en évidence que la teneur de chaque élément n'est pas strictement égale d'une coulée à l'autre, comme par exemple le chrome, le molybdène... Il faut garder cet élément à l'esprit lorsque les propriétés des différentes nuances seront comparées.

II.1.1.2 Compositions des coulées industrielles

Deux nuances austéno-ferritiques duplex produites au sein d'Ugitech sont caractérisées au cours de ce travail. Cependant des essais peuvent nécessiter l'emploi d'échantillons ou de barres de dimensions variables, or tous les diamètres ne peuvent pas être produits à partir de la même coulée, de ce fait il faut utiliser différentes coulées pour la même nuance (voir *Tableau II.3*) :

1.4362 Ø10 844074														
C (%)	Si (%)	Mn (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mo (%)	V (%)	Cu (%)	S (ppm)	P (%)	Al (%)	N (%)	Nb (%)	Ti (%)	Ca (ppm)
0,02	0,403	1,097	4,27	22,154	0,319	0,13	0,293	19	0,0226	0,017	0,113	--	0,002	14

1.4362Nb Ø10 816123														
C (%)	Si (%)	Mn (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mo (%)	V (%)	Cu (%)	S (ppm)	P (%)	Al (%)	N (%)	Nb (%)	Ti (%)	Ca (ppm)
0,027	0,483	1,033	4,184	22,449	0,281	0,113	0,276	3	0,021	0,017	0,126	0,1177	0,004	48

1.4362 Ø73 845063														
C (%)	Si (%)	Mn (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mo (%)	V (%)	Cu (%)	S (ppm)	P (%)	Al (%)	N (%)	Nb (%)	Ti (%)	Ca (ppm)
0,026	0,406	1,049	4,268	22,228	0,27	0,111	0,281	2	0,024	--	0,114	0,0096	0,0025	--

1.4362Nb Ø73 951081														
C (%)	Si (%)	Mn (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mo (%)	V (%)	Cu (%)	S (ppm)	P (%)	Al (%)	N (%)	Nb (%)	Ti (%)	Ca (ppm)
0,021	0,472	1,106	4,294	22,079	0,28	0,125	0,292	2	0,019	0,026	0,145	0,1225	0,0022	20

Tableau II.3 : Compositions chimiques en pourcentage massique des différentes coulées industrielles en fonction de la nuance et du diamètre.

II.1.2 Procédés d'élaboration et de transformation

L'élaboration des coulées industrielles et des coulées laboratoire diffère, mais dans tous les cas elle nécessite des étapes longues et délicates, influant sur la microstructure et les propriétés des matériaux.

II.1.2.1 Coulées laboratoire

Les coulées laboratoire ont été produites à l'aciérie laboratoire d'Ugitech dans un four à induction sous vide d'une capacité de 25kg. Après l'élaboration, les lingots ont été mis en œuvre par forgeage. La *figure II.1* détaille les étapes de transformation à chaud par forgeage. Après un réchauffage à 1200°C, le lingot de 100x100mm² est forgé en ébauche carrée de 50x50mm² puis tranché en deux (voir *Figure II.1(a et b)*). Chaque moitié de section est ensuite reforgée après un réchauffage au four (seconde chaude) en rectangle de 38x18mm² (voir *Figure II.1(c et d)*). La température de fin de forgeage se situe entre 550 et 500°C. Le matériau est refroidi à l'air ambiant.

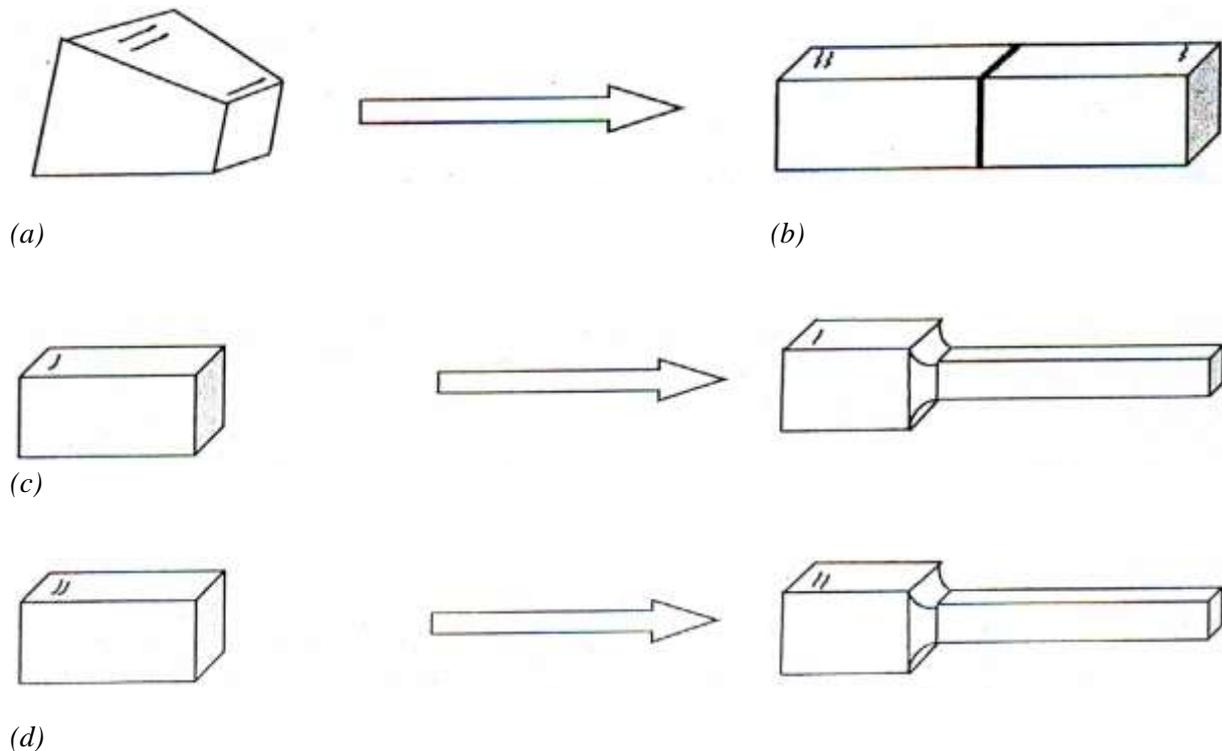


Figure II.1 : Schéma représentant les différentes opérations de mise en forme d'une coulée laboratoire. (a) Forme initiale des lingots, (b) forgeage d'une ébauche de section carrée, puis tranchage. (c et d) Forgeage des deux moitiés pour obtenir une section rectangulaire de 38x18mm².

II.1.2.2 Coulées industrielles

Ugitech est un producteur de produits longs en acier inoxydable. Les étapes de production sont standardisées. La première étape est la constitution de la charge de 40 tonnes à partir de ferrailles sélectionnées en fonction de la nuance à produire, puis la fusion s'effectue dans un four électrique à arc (EAF, voir *Figure II.2*). Le métal liquide obtenu, dont la température de fusion est voisine de 1600°C, possède une teneur en carbone trop élevée, incompatible avec la fabrication d'acier inoxydable de bonne qualité. La décarburisation se fait à l'AOD (Argon-Oxygen-Decarburisation, voir *Figure II.2*), où l'oxygène injecté permet d'oxyder le carbone dissout dans le métal liquide. Les ajustements analytiques se font au cours de la "métallurgie en poche" (Ladle Metallurgy, voir *Figure II.2*). La poche est emmenée à la coulée continue (CC, voir *Figure II.2*) où les 40 tonnes de métal liquide sont solidifiés en 40 blooms de 1 tonne. Les blooms vont ensuite être laminés à chaud en produits longs aux dimensions et profils souhaités par les clients. Pour cela les blooms sont d'abord réchauffés dans un four, puis sont engagés sur le train de laminage, où ils transitent à travers des cannelures qui réduisent peu à peu la section du produit (voir *Figure II.2*). L'ensemble des

étapes est résumé dans le *tableau II.4* pour les différents diamètres étudiés au cours de ce travail : Ø10 et Ø73.

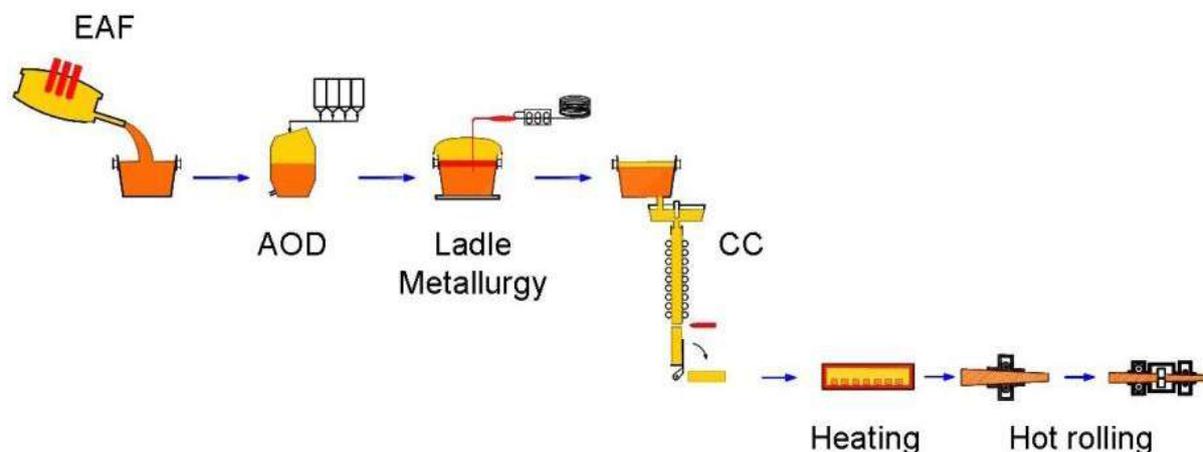


Figure II.2 : Représentation des différentes étapes de la production d'acier inoxydable.

	Laminage					Traitement thermique (TTh)	Mise en œuvre à froid	
	Température de réchauffage	Température de sortie	Refroidissement	Diamètre laminé	Type de produit	Température, durée, refroidissement	Procédé	Diamètre final
Ø73	1190°C	880°C	Air	73mm	Barre	1030°C 30min, Trempe "Huile" (eau plus polymère)	Dressage	73mm
Ø10 HTTr	1190°C	1050°C	Trempe Eau	10,5mm	Fil	-	Etirage, Galetage	10mm
Ø10 Traité 3980	1190°C	1050°C	Trempe Eau	10,5mm	Fil	980°C 3h, Trempe Eau	Etirage, Galetage	10mm

Tableau II.4 : Chemins thermomécaniques en fonction du produit (barre : Ø73 et Ø10) et du traitement thermique (10303H, HTTr et 3980).

II.2 Méthodes expérimentales

II.2.1 Calculs thermodynamiques

Les calculs thermodynamiques permettent de prédire la nature, la composition et les fractions respectives des phases présentes à l'équilibre dans un matériau donné en fonction de la température. Le logiciel Thermo-Calc[®] [SJA85, JJSg93] s'appuie sur une méthode de minimisation de l'énergie libre de Gibbs (ou enthalpie libre) totale du système considéré et

nécessite le couplage avec une base de données dans lesquelles toutes les phases du système sont modélisées. Dans cette étude, la version TCS du logiciel a été utilisée, avec la base de données TCFE6[®] [tcf08] dédiée aux aciers.

Les résultats de ces calculs doivent être confrontés aux caractérisations microstructurales pour vérifier s'ils sont en accord avec les résultats expérimentaux. Si c'est le cas, il sera possible de s'appuyer sur les calculs pour prédire ou expliquer les évolutions microstructurales dans ces aciers inoxydables austéno-ferritiques duplex.

Dans le cas contraire, les différences pourront être attribuées, soit à un état hors équilibre du système lors des expérimentations, soit à une description incomplète ou erronée d'une ou plusieurs phases dans la base de données utilisée pour les calculs.

II.2.2 Caractérisations microstructurales

II.2.2.1 Préparations des échantillons pour caractérisations microstructurales

Pour comparer et comprendre les différences entre les matériaux, des caractérisations microstructurales multi-échelles sont nécessaires. Pour observer les échantillons, des préparations spécifiques doivent être effectuées afin de distinguer les différentes phases lors des caractérisations au microscope optique et au microscope électronique à balayage.

Un polissage au papier SiC de granulométries 80-180-320 et 1200 pendant 4 minutes chacun a été réalisé. Pour finaliser le polissage mécanique des solutions diamantées de 9 μ m, 3 μ m et OP-A (Suspension d'alumine granulométrie de 0,025 μ m) sont utilisées. La finition diffère en fonction de la technique d'observation.

Pour la **microscopie optique, MEB et MEB/FEG**, une attaque électrochimique est mise en place pour différencier l'austénite et la ferrite. La solution est composée de HNO₃ 65% (553ml), complétée avec de l'eau distillée (97ml). Cette attaque s'effectue à l'aide d'un générateur de courant qui délivre une densité de courant de 50mA/cm² pendant 8s, et d'une contre électrode en acier 316. Le temps d'attaque peut être diminué/augmenté en fonction des surfaces et des résultats obtenus.

Pour effectuer des analyses à la **microsonde** de Castaing (pointés, traversées ou cartographies X), l'attaque électrochimique est remplacée par une attaque Villela (100ml d'alcool éthylique, 1g d'acide picrique, 10ml d'HCl, 6ml d'acide acétique). Cette dernière est moins sévère, évitant ainsi des effets d'attaques le long des joints de grains qui pourraient altérer les mesures.

Les acquisitions de **cartographies EBSD** ne peuvent pas être effectuées sur des échantillons attaqués. Elles nécessitent donc une surface plane et exempte de déformation provoquée par le polissage mécanique. La méthode de préparation consiste en un polissage jusqu'à l'OP-A, suivi d'un polissage mécano-chimique à l'OP-S (silice colloïdale) pendant un temps long afin de retirer la surface écaillée par le polissage précédent.

Des observations au **MET** ont été réalisées sur deux types d'échantillons : des lames minces et des répliques. La procédure pour préparer les lames minces pour le **MET** est la suivante. Les échantillons sont d'abord amincis par un polissage mécanique. Les différentes granulométries des papiers SiC utilisés permettent de diminuer l'épaisseur jusqu'à "e" : SiC 80 e=500µm, SiC 320 e=400µm, SiC 600 e=300µm et SiC 1200 e<100µm. Une fois l'échantillon aminci, une lame de Ø3mm est prélevée par emboutissage. L'électro-polissage s'effectue avec le Tenupol-5 Struers. L'échantillon est soumis à un jet d'une solution d'acide acétique 90% (950ml) et d'acide perchlorique 70% (50ml). La température de la solution doit être maintenue à 16°C, en dessous de cette température la solution peut geler.

Afin de caractériser des précipités sans pour autant que la matrice interfère dans l'observation, des répliques sont réalisées. Pour cela après un polissage mécanique jusqu'au papier 1200, un polissage électrolytique à l'aide d'une solution d'acide perchlorique et d'acide acétique est nécessaire pour avoir un état de surface le plus propre possible. Pour faciliter l'extraction des précipités l'échantillon est plongé dans une solution de Villela pour attaquer la matrice. Pour extraire les précipités un dépôt de carbone (25µm) est effectué. Ensuite les zones à observer au MET sont délimitées par un quadrillage réalisé au scalpel. Un vernis est ensuite appliqué sur les parties de l'échantillon qui ne seront pas observées. Les zones d'intérêts carbonées sont décollées à l'aide d'une deuxième attaque Villela. Elles sont récupérées sur une grille en cuivre.

II.2.2.2 Les outils de caractérisation

Pour caractériser au mieux les différentes nuances, divers microscopes sont utilisés en fonction de la nature des observations. Pour avoir des vues d'ensemble les microscopes optiques sont employés. Pour des analyses plus poussées de la microstructure l'utilisation de microscopes électroniques à balayage est nécessaire : MEB LEO Stereoscan 440 (SIMaP), MEB/FEG ZEISS Ultra55 (SIMaP), MEB/FEG JEOL 7001F (Ugitech). L'observation des répliques et des lames minces est effectuée sur le MET JEOL 3010 (SIMaP) et le MET 2000FX (Ugitech). Certaines études ont nécessité des analyses chimiques de la microstructure à l'aide de la microsonde JEOL JXA -8100.

II.2.2.3 Méthode de détermination de la taille des grains

Pour caractériser la distribution de taille des grains d'austénite et de ferrite, l'EBSD est un outil de choix. En effet, il permet de différencier les phases, mais aussi les grains d'une même phase en analysant les orientations cristallographiques. Pour cela un détecteur EBSD EDAX-TSL (Ugitech/SIMaP) est placé face à un échantillon tilté de 70°C. Le détecteur permet de récupérer les électrons diffractés, qui forment des bandes de Kikuchi caractéristiques de la structure cristallographique et de son orientation.

Les acquisitions EBSD sont dépouillées à l'aide du logiciel OIM analysis 5.31. Le logiciel permet d'obtenir les ratios de phases, les tailles des grains, les figures de pôles... Cependant, les acquisitions EBSD nécessitent un dépouillement rigoureux afin de s'assurer

que les résultats puissent être comparés les uns aux autres. Différents critères doivent être définis [oim] :

- désorientation intragranulaire maximale tolérée : elle correspond à la désorientation maximale que peuvent avoir deux pixels d'un même grain. Si deux pixels voisins ont une désorientation supérieure à cette valeur, alors ils sont dans deux grains différents, sinon ils appartiennent au même grain. Plus la désorientation intragranulaire maximale tolérée est grande, et plus la taille des grains est élevée (la valeur choisie pour ce travail est de 5°).

- nombre minimum de pixels nécessaire pour former un grain : au cours de la thèse ce nombre a varié en fonction des structures observées au préalable au MEB/FEG. Il dépend aussi du pas d'acquisition de la cartographie EBSD : par exemple, avec un pas de 0,25µm, il est choisi un minimum de 4 pixels pour définir un grain (ainsi tout regroupement de pixels inférieur à 4 n'est pas compté comme un grain, mais comme une erreur de mesure).

Pour retirer les points mal indexés tout en conservant les informations, il est possible d'effectuer un nettoyage des cartographies en trois étapes :

- dilatation des grains : un point peut ne pas être intégré dans un grain s'il n'est pas indexé ou s'il appartient à un groupe de pixels de taille insuffisante pour être défini comme un grain. Par "dilatation", tout pixel n'appartenant pas à un grain est intégré dans le grain ayant le plus de pixels en contact. De ce fait l'orientation du pixel est fixée par le grain. Si plusieurs grains entourent le pixel, son orientation est fixée pour que le pixel soit intégré à l'un d'entre eux.

- standardisation des indices de confiance (CI) des grains : donne à tous les pixels d'un grain l'indice de confiance le plus grand parmi ces mêmes pixels. De ce fait seules les erreurs de mesures et aberrations de surface (rayures de polissage, impuretés, pollutions...) ont un CI faible.

- valeur minimale de l'indice de confiance (CI) : cette dernière étape permet de retirer de la cartographie tous les pixels et groupes de pixels qui n'ont pas un indice de confiance suffisant. Au cours de ce traitement la condition est $CI > 0,1$.

II.2.2.4 Mesure de la quantité de ferrite par aimantation

Compte tenu des faibles dimensions (200×200µm²) des cartographies EBSD, cette technique ne permet pas de déterminer le ratio austénite/ferrite avec une bonne statistique. La mesure de ce ratio est donc réalisée par **aimantation**. En effet, la ferrite est ferromagnétique, contrairement à l'austénite qui est paramagnétique. De ce fait il est possible de mesurer la quantité de ferrite dans un échantillon.

Les échantillons doivent avoir une longueur d'environ 8-10mm pour que le rapport longueur/diamètre soit maximal, tout en restant dans les limites dimensionnelles de la

machine. Si le matériau étudié a une couche d'oxyde, il faut la décaper avec une attaque chimique pour éviter de perturber la mesure. La fraction volumique de la ferrite ($\%_{\alpha}$) s'obtient en faisant le rapport (II.2) :

$$\%_{\alpha} = \frac{\sigma_s}{\sigma_0} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Avec σ_s l'aimantation à saturation de la nuance étudiée et σ_0 la valeur théorique de l'aimantation à saturation des phases magnétiques.

Pour calculer σ_0 , il a été utilisé la formule ci-dessous (II.3) tirée de l'article de V. Voboril et al. [VLMB79], et ajustée aux nuances duplex par le centre de recherche d'Ugitech :

$$\sigma_0 = 2,17 - 0,0275\%Cr - 0,0330\%Ni - 0,0260\%Mo - 0,0610\%Si - 0,06\%V - 0,028\%Mn - 0,12\%C - 0,023\%Cu \quad (\text{II.3})$$

Le calcul de σ_0 s'effectue en utilisant la composition nominale de l'alliage sans prendre en compte le partage des éléments entre les phases ferritiques et austénitiques.

La mesure de σ_s s'effectue à l'aide d'un galvanomètre balistique AOIP G326C. L'échantillon est placé au centre d'un sigmamètre SERMAG35_13/M composé d'un aimant permanent pour saturer l'échantillon à l'aide d'un champ magnétique H de 12800 Gauss (donnée constructeur). Au cours de son aimantation, l'échantillon va acquérir un moment magnétique $M = m \times \sigma_s$ (m étant la masse de l'échantillon). Une fois à saturation l'échantillon est extrait de l'entrefer. Les lignes de forces de l'échantillon vont traverser les surfaces de bobines concentriques, produisant une force électromotrice proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon. Il est possible de remonter à σ_s avec la formule suivante :

$$\sigma_s = \frac{(R_i + R_a) \times \theta}{m \times a \times f} \quad (\text{II.4})$$

R_i est la résistance interne du circuit (bobines plus galvanomètre balistique), a un coefficient de proportionnalité de l'appareillage et f un facteur de correction, θ correspond à la déviation du galvanomètre. R_a est une résistance externe additionnelle, qui peut s'ajouter à la résistance du montage si la déviation θ est trop grande [Cor68].

Il faut noter que les études comparatives de la fraction de ferrite dans des aciers ne sont justes que si la composition des aciers est proche pour éviter de trop grandes imprécisions sur σ_0 .

II.2.3 Traitements thermiques

Pour modifier la précipitation, changer le ratio de phases α/γ , augmenter la taille des grains ou tout simplement homogénéiser la microstructure, divers traitements thermiques ont été effectués au cours de ce projet.

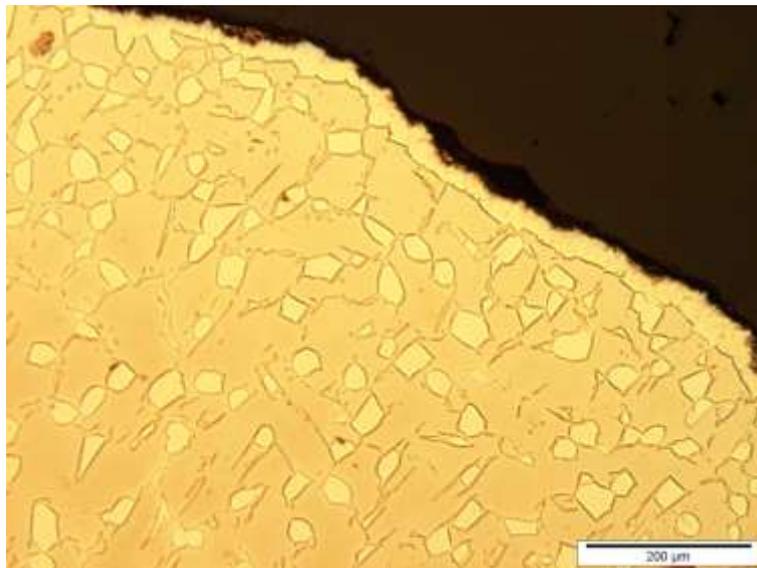
Trois types de fours ont été principalement utilisés :

- **Le Four tubulaire (Carbolite) (SIMaP)** permet de travailler avec des échantillons de faibles dimensions dans diverses atmosphères. La petite taille des échantillons ($L=50\text{mm}$ et $\varnothing 10\text{mm}$) permet une homogénéisation rapide de la température dans le matériau. Les traitements ont été effectués sous air ambiant avec introduction de l'échantillon dans le four chaud, c'est-à-dire une fois que celui-ci a atteint la température désirée. Cette technique possède deux inconvénients majeurs, mais contrôlables :

- l'atmosphère à un effet nitrurant au cours de traitements à hautes températures. La surface de l'échantillon peut s'enrichir en azote et devenir entièrement austénitique (voir *Figure II.3*).

- l'introduction d'un échantillon froid dans un four tubulaire chaud engendre un choc thermique pouvant dégrader, voir casser le tube en alumine. Pour contourner cette difficulté un tube en alumine poreuse de plus petit diamètre est introduit dans le tube du four avant la montée en température. Le tube poreux va pouvoir mieux résister au choc thermique grâce à ses pores.

La trempe à l'eau s'effectue en 4s en poussant l'échantillon de la zone chaude homogène dans un bac d'eau.



1.4362Nb 3980 Ø10 plus un traitement 1300°C 3h (Trempe à l'eau)

Figure II.3 : Observation au microscope optique de la surface d'un échantillon sens travers. Le jaune foncé correspond à la ferrite et le jaune clair à l'austénite. Il peut être observé la formation d'austénite sur le bord de l'échantillon lors du traitement thermique sous air.

La régulation de la température du four s'effectue à l'aide d'un thermocouple installé dans la zone homogène. La vérification de l'étalonnage du four a été effectuée avec un échantillon de même diamètre que ceux étudiés, dans lequel un thermocouple de type S (platine/platine rhodié) a été inséré (voir *Figure II.4(a)*). La mesure s'effectue à l'aide de la centrale d'acquisition CASTOR AGIL version 2.535. Comme le montre la *figure II.4(b)*, le four carbolite est bien étalonné.

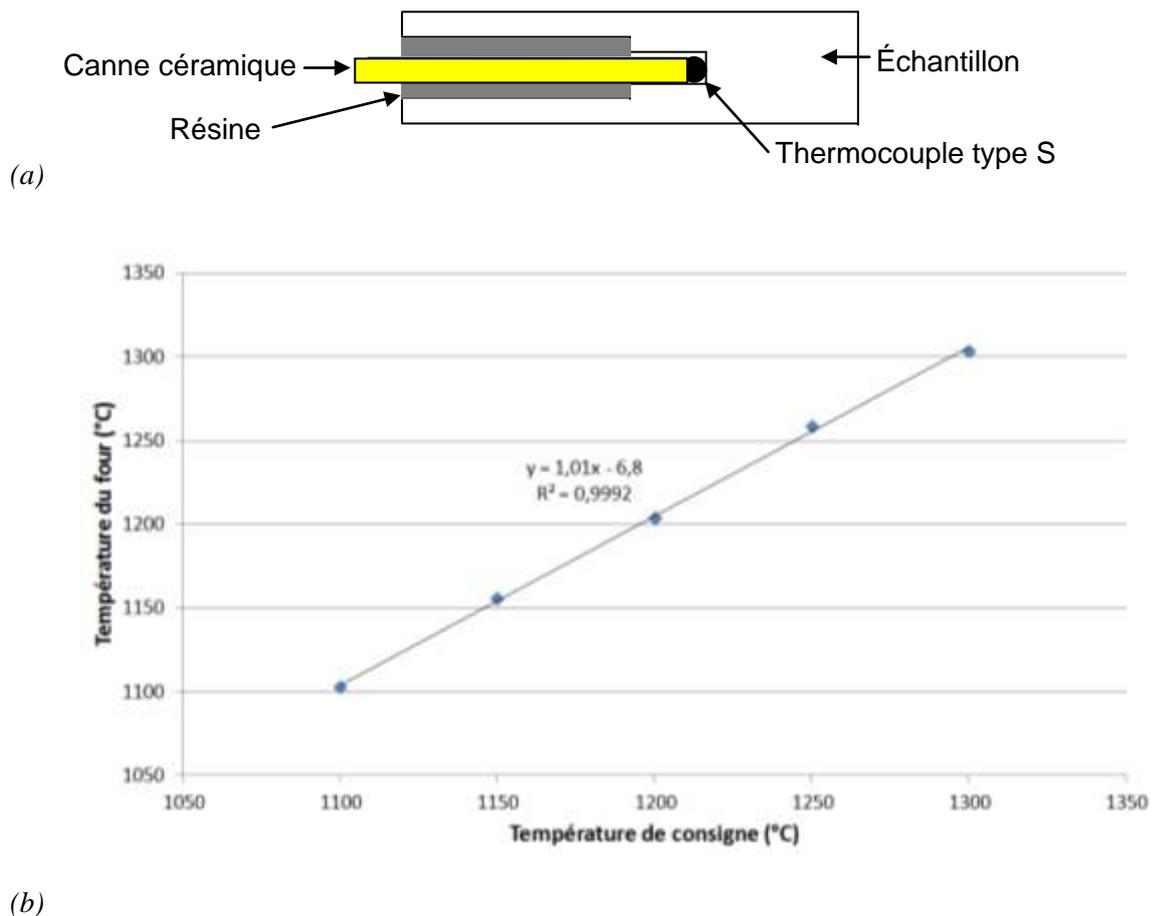


Figure II.4 : a) Schéma représentant le thermocouple S (platine, platine rhodié) inséré dans un échantillon témoin. b) Relation entre la température mesurée à cœur de l'échantillon et la température de consigne. Les résultats montrent que le four carbolite est bien étalonné.

- **Le four Silite (Ugitech)** est un four à bloc. Il permet de traiter thermiquement des pièces de grandes dimensions. La température maximale de ce four est de 1200°C. Les pièces sont introduites une fois que le four a atteint la température choisie. Pour vérifier si la température souhaitée est atteinte au cœur de l'échantillon, un thermocouple est inséré dans un morceau de métal de dimension proche, voire inférieure lorsque la place dans le four est limitée. La trempe s'effectue en plongeant les échantillons dans une piscine d'eau, le temps de transfert entre le four et le bac de

refroidissement est de 3-4s. Le temps de refroidissement est variable en fonction de la dimension des pièces traitées.

- **Les fours à bain de sel fondu (Ugitech)** permettent de faire des traitements thermiques courts (d'une minute à une heure) sur des échantillons de petites dimensions. Différents sels sont utilisés en fonction de la température souhaitée. Dans le cadre de ce projet le sel utilisé est "Thermaz 1200", il permet de faire des traitements dans la gamme de températures : 750-1000°C. La trempe s'effectue en 3s en transférant les échantillons dans un bac d'eau.

II.2.4 Corrosion par piqûres

La tenue à la corrosion des aciers inoxydables varie en fonction de la composition des nuances, et de la microstructure, notamment l'état de précipitation.

Les essais de corrosion par piqûres ont été réalisés sur des pastilles de dimensions Ø14,8mm et d'épaisseur 3mm, prélevées dans la matière. Cependant la microstructure des coulées laboratoire n'est pas homogène du fait de la localisation de la déformation lors du forgeage (phénomène de "croix de forgeron"). Ainsi les pastilles sont toujours prélevées de telle manière que leur centre soit proche du centre du produit, afin que les résultats soient comparables d'une coulée laboratoire à l'autre.

La découpe et l'usinage engendrent des rayures sur la surface des échantillons. Or, au fond de la rayure le milieu sera plus sévère, facilitant la corrosion par piqûres, perturbant ainsi les résultats. Pour éviter ces artefacts, un polissage au papier SiC de granulométries 80-180-320-600 et 1200 est nécessaire. Il faut ensuite laisser la couche passive se stabiliser : pour cela un vieillissement de 24h à l'air est nécessaire. La résistance à la corrosion des aciers inoxydables austéno-ferritiques duplex, nécessite l'utilisation d'un milieu sévère pour s'assurer une corrosion par piqûres : le milieu choisi est une solution d'eau permutée contenant 5%_(mas.) NaCl, de pH=6,6 à 35°C. La solution est désaérée à l'aide d'un gaz neutre N₂H₂ (90%N₂ et 10%H₂ en volume) pendant 45minutes pour limiter la quantité d'oxygène dissout. Le bullage de N₂H₂ est maintenu dans l'enceinte au cours de l'essai afin d'éviter une reprise en oxygène qui modifierait le milieu. L'essai se déroule de la manière suivante : l'échantillon reste d'abord 15 minutes dans la solution, ce qui lui permet d'atteindre son potentiel d'abandon, c'est-à-dire le potentiel naturel de la nuance dans cet environnement. Cette mesure s'effectue à l'aide d'un potentiostat VMP et d'une électrode de référence au calomel saturé (ECS) (voir *Figure II.5*). Pour atteindre le potentiel de piqûre, l'échantillon est soumis à une polarisation dynamique de 100mV/min contrôlée par le potentiostat. Le potentiel de piqûre V_{pit} correspond au potentiel pour lequel la densité de courant produite au niveau de l'échantillon est de 100µA/cm².

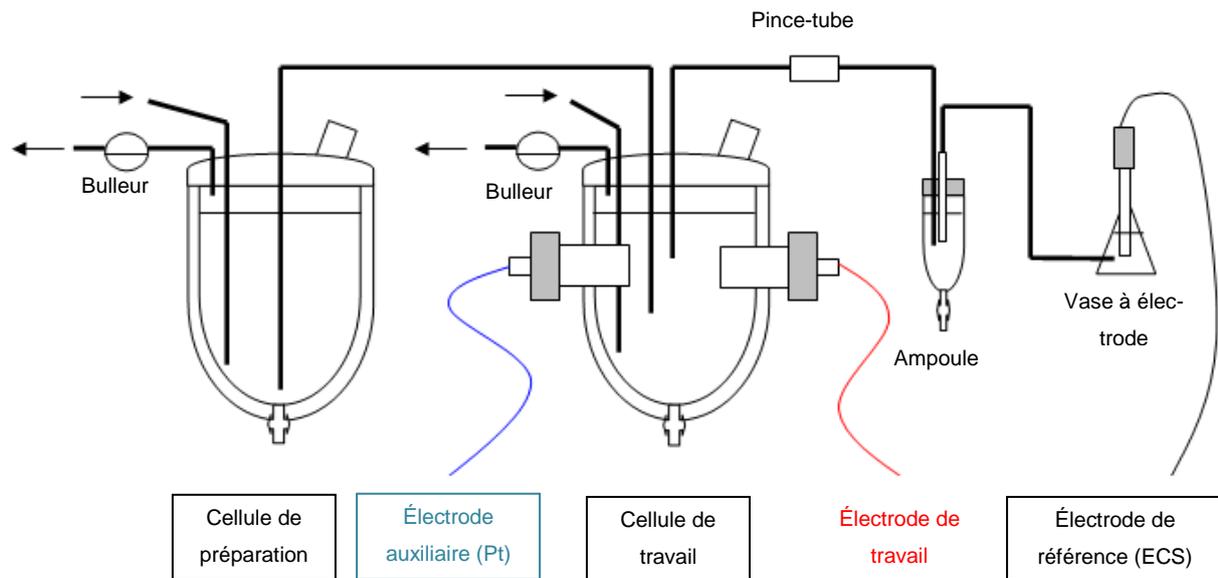


Figure II.5 : Montage permettant d'effectuer les essais de résistance à la corrosion par piqûres [Mau08].

II.2.5 Résilience

Au cours de ce travail des essais de résilience ont été effectués sur du métal issu des coulées laboratoire et des coulées industrielles pour caractériser et comparer les nuances.

Les essais s'effectuent sur un mouton Charpy de 500J. Afin de tracer des courbes de transition ductile/fragile la résilience doit être testée à différentes températures. Pour toutes les résiliences au delà de la température ambiante, les éprouvettes sont chauffées à l'aide d'un four sous air. Un thermocouple est inséré à cœur d'une éprouvette témoin pour mesurer précisément la température atteinte au cœur des éprouvettes. Pour atteindre des températures négatives, de la neige carbonique est mélangée dans un bain d'éthanol. Néanmoins ce mélange ne permet pas d'obtenir des températures inférieures à -75°C . Pour des températures plus basses, de l'azote liquide est utilisé. Les éprouvettes doivent être maintenues pendant 15 minutes dans leur environnement afin d'homogénéiser la température. Trois éprouvettes sont testées dans les mêmes conditions pour s'assurer de la reproductibilité de la mesure. Un quatrième essai peut être effectué si la dispersion des résultats est trop grande.

Les éprouvettes employées pour les essais de résilience doivent respecter certaines normes : dimensions de l'éprouvette, forme et taille de l'entaille (voir *Figure II.6*). Les dimensions du métal d'origine et des éprouvettes ne permettent pas un prélèvement en sens travers, il a donc été effectué en sens long (avec l'entaille en sens travers).

La microstructure des coulées laboratoire est hétérogène du fait de la croix de forgeron, provenant de leur forgeage. Les éprouvettes de résilience sont donc prélevées en dehors de cette zone hétérogène (à 2mm du bord des lopins des coulées laboratoire).

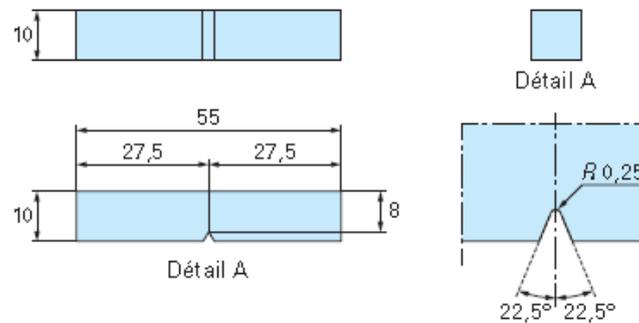


Figure II.6 : Représentation d'une éprouvette de résilience [BP07].

Quant aux barres de grand diamètre, elles présentent également des hétérogénéités microstructurales entre le bord et le cœur. C'est pourquoi les prélèvements des éprouvettes de résilience sont tous effectués dans la même zone, à savoir un prélèvement tel que : le centre de l'éprouvette se situe à 12,5mm de la surface de la barre (prélèvement fait selon la norme [afnb]).

II.2.6 Usinabilité

II.2.6.1 Zone de Fractionnement de Copeaux (ZFC) en tournage

La détermination des zones de fractionnement de copeaux (ZFC) permet de quantifier la capacité d'un métal à générer des petits copeaux bien fragmentés, qui permettront d'éviter des arrêts de production pour enchevêtrement de copeaux autour des outils (pouvant aller jusqu'à la casse des outils, en particulier en perçage). De plus, des petits copeaux limiteront les risques de rayures par les copeaux sur les pièces usinées.

Cette détermination de ZFC est réalisée sur un Tour à Commande Numérique (TCN) Ramo RTN30 à partir de barres de coulées industrielles de $\varnothing 73\text{mm}$. Nous balayons les avances f de 0,05 à 0,4mm/tr par pas de 0,05mm/tr, et les profondeurs de passes a_p de 0,5 à 4mm par pas de 0,5mm (voir *Figure II.7*), testant ainsi la forme des copeaux pour 56 conditions de coupe différentes. La vitesse de coupe influençant peu le fractionnement des copeaux, elle est fixée à 200m/min, vitesse pour laquelle les efforts et les températures de coupe sur l'outil ne sont pas trop élevés (limitant ainsi les usures d'outil). L'outil référence utilisé est une plaquette en carbone revêtu STELLRAM SP0819 CNMG 120408-MF4.

Une fois les copeaux obtenus pour les 56 conditions testées, ils sont récupérés et sont rangés dans une boîte sur laquelle toutes les avances et les profondeurs de passes sont notées (voir exemple en *Figure II.8*). Une fois l'essai terminé il suffit d'observer les copeaux

obtenus et de les comparer à une fiche de référence pour déterminer si le copeau peut être considéré comme long, intermédiaire ou court, pour chaque condition testée (voir Figure II.9).

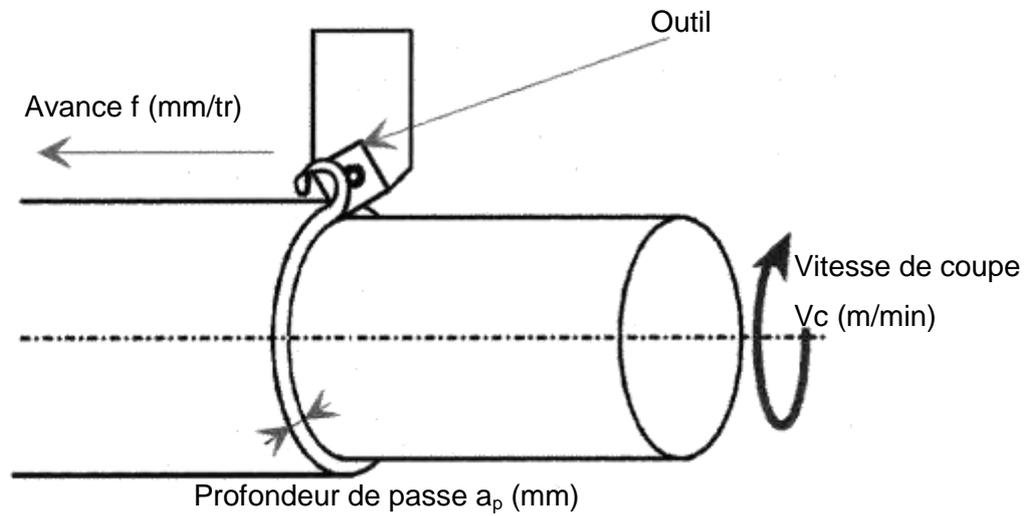


Figure II.7 : Représentation d'un essai d'usinage.

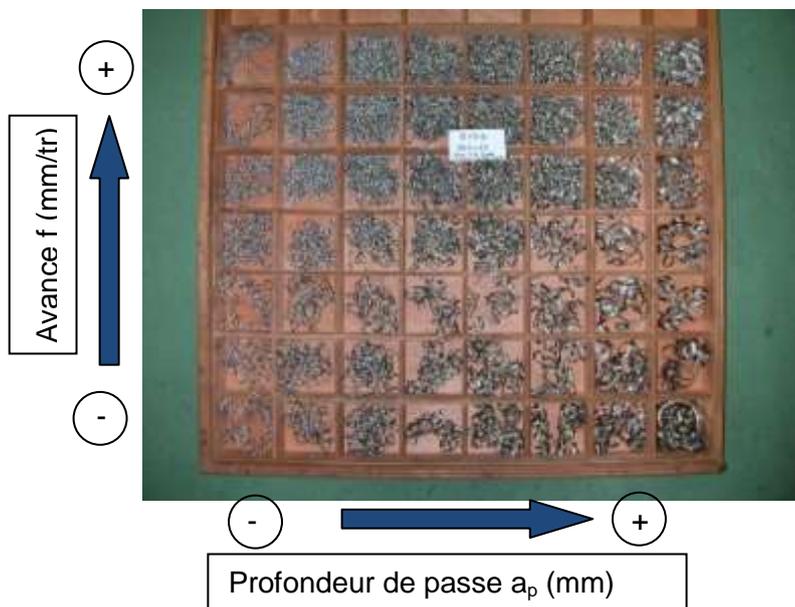


Figure II.8 : Boite contenant les copeaux obtenus pour chaque condition testée, pour une même nuance avec la même vitesse de coupe et le même type d'outil, lors d'un essai de Zone de Fractionnement de Copeaux (ZFC).

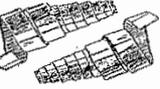
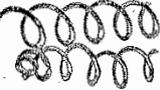
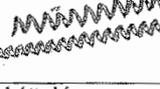
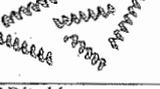
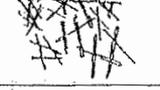
1	Copeau ruban	1.1 Long 	1.2 Court 	1.3 Enchevêtré 
2	Copeau tubulaire	2.1 Long 	2.2 Court 	2.3 Enchevêtré 
3	Copeau en spirale	3.1 Plat 	3.2 Conique 	3.3 
4	Copeau hélicoïdale en rondelle	4.1 Long 	4.2 Court 	4.3 Enchevêtré 
5	Copeau hélicoïdale conique	5.1 Long 	5.2 Court 	5.3 
6	Copeau en arc	6.1 Attaché 	6.2 Détaché 	6.3 
7	Copeau élémentaire			6.4 
6	Copeau aiguille			

Figure II.9 : Fiche de référence pour les essais de ZFC, utilisée pour déterminer si les copeaux peuvent être considérés comme : longs, intermédiaires ou courts.

II.2.6.2 Quick-Stop

Pour comprendre l'origine de la différence de fractionnement de copeaux parmi les diverses nuances, une caractérisation *in-situ* semble nécessaire. Cependant les essais d'usinabilité ne peuvent pas être réalisés dans un microscope électronique. Une solution possible consiste à interrompre l'essai de tournage à un instant donné pour conserver un copeau en cours de formation sur la barre. Pour exploiter les micrographies des copeaux en cours de formation, à l'aide de modèle comme celui de Merchant [Mer45], l'idéal serait que les essais soient effectués dans une géométrie à deux dimensions, ce qui n'est pas le cas des opérations d'usinage classiques (tournage, perçage...).

Pour avoir une coupe bidimensionnelle parfaite, il faudrait usiner en fonçage sur une largeur infinie, ce qui n'est pas réalisable. L'une des solutions est de réaliser un essai d'usinage dont le dispositif a un plan de symétrie, engendrant un équilibre des efforts symétriques de part et d'autre de ce plan. Le montage de la *figure II.10* permet d'être dans ces conditions. Cependant, il n'est pas réalisable d'un point de vue technique. En effet, pour de tels essais il faut utiliser un tour à commande numérique pour synchroniser la vitesse de la rotation de la pièce avec la position de l'outil. Or ce montage trop volumineux ne peut être intégré dans le TCN du CRU.

C'est pourquoi la géométrie de l'essai Quick-Stop retenue est celle de l'usinage d'un tube tel que schématisé en *figure II.11*. Du point de vue de l'outil, la coupe n'est plus bidimensionnelle, mais elle peut être approximée localement en usinant un tube de grand diamètre avec une paroi de faible épaisseur. L'écart à la symétrie dans ces conditions est mineur. Le tube est usiné directement dans un morceau de lopin de $\text{Ø}73\text{mm}$. Au préalable un écroutage est nécessaire pour retirer la couche de calamine, de ce fait les dimensions finales sont $\text{Ø}_{\text{ext}}68\text{mm}$ et $\text{Ø}_{\text{int}}64\text{mm}$.

Pour prélever un copeau en cours d'usinage sur le tube sans l'affecter, il faut retirer l'outil, sans que celui-ci entraîne des déformations supplémentaires. L'outil doit reculer à la vitesse de l'essai, au minimum. Le copeau passe ainsi d'un écoulement établi à vitesse optimale, à une absence d'écoulement (vitesse de coupe nulle) sur une distance minimale, qui doit être inférieure à la dimension géométrique du copeau, soit de l'ordre du dixième de millimètre. L'accélération nécessaire pour désengager l'outil sans affecter le copeau est d'environ 14000m/s^2 . Pour atteindre une telle accélération, il faut utiliser un choc de projectile. Pour cela un système pyrotechnique est ajouté au montage pour permettre l'extraction de l'outil (voir *Figure II.11*).

Le montage consiste donc en un outil avec son porte-outil, maintenu en position à l'aide d'une goupille en acier. Cette dernière est amincie en son milieu pour rompre lors du choc pyrotechnique et permettre le désengagement de l'outil. Il faut ajouter un système pyrotechnique permettant d'éjecter l'outil, mais aussi un système absorbant pour ralentir le porte outil et éviter la détérioration du montage.

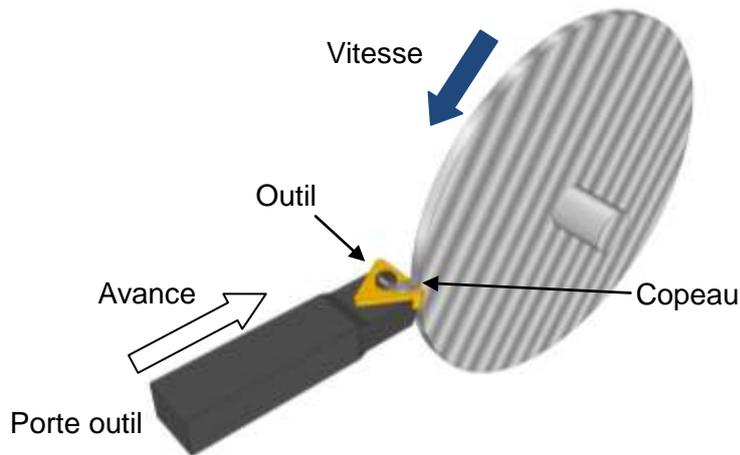


Figure II.10 : Représentation d'un essai d'usinage en coupe orthogonale par fonçage sur un disque [DC].

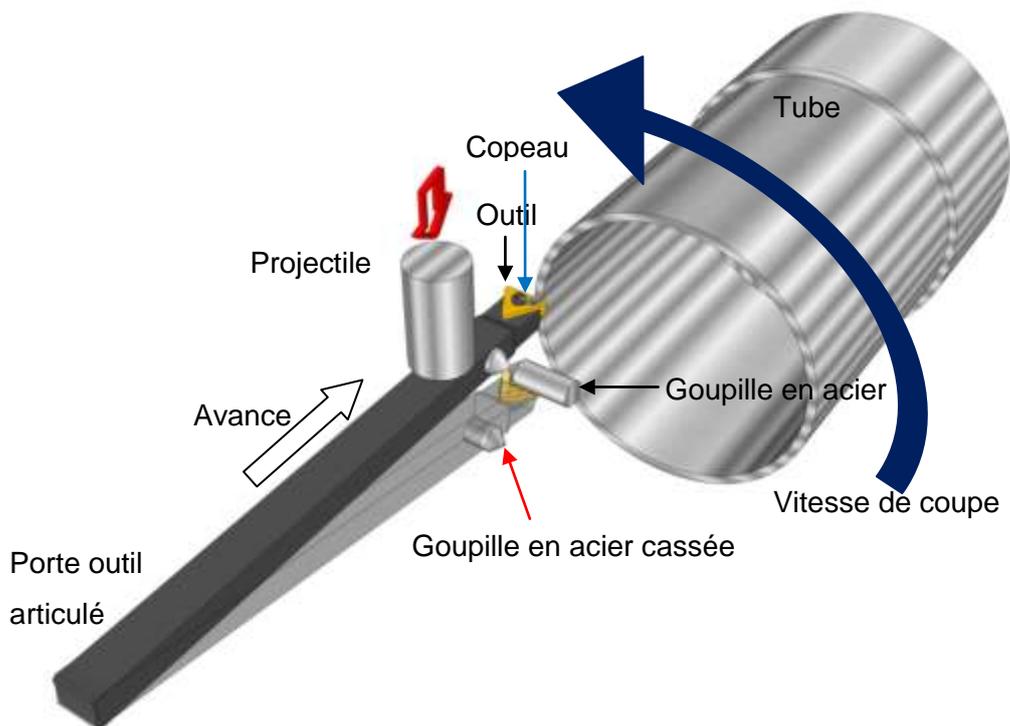


Figure II.11 : Représentation d'une coupe orthogonale Quick-Stop, avec éjection de l'outil [DC].

Le copeau est ensuite prélevé sur le tube à l'aide d'une scie. Pour révéler sa microstructure un polissage et une attaque électrochimique sont nécessaires. Il est observé au microscope en sens long (voir exemple *Figure II.12*).

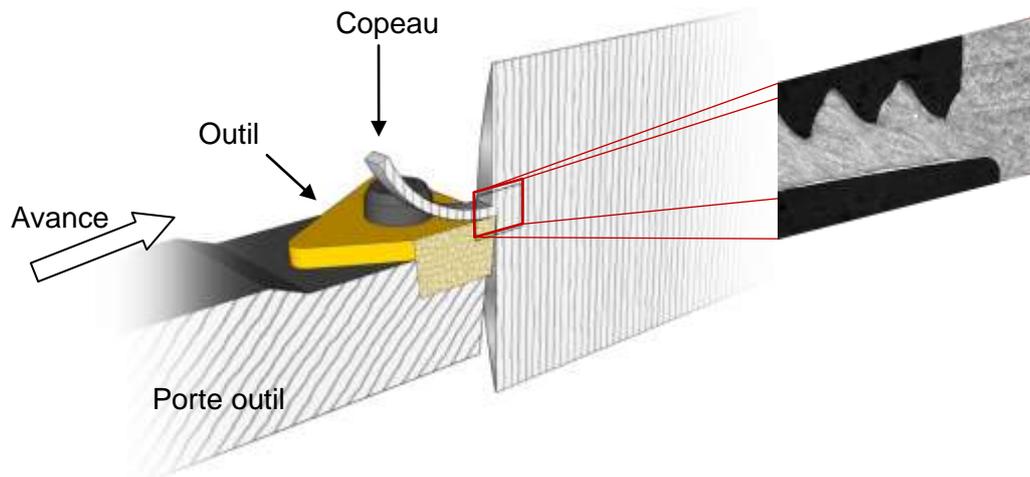


Figure II.12 : Représentation de la zone de prélèvement et observation en sens long d'un copeau en cours de formation [DC].

II.3 Références

[afna] NF EN 10088-1.

[afnb] NF EN 10088-3.

[BP07] C. Berdin and C. Prioul. Relation résilience – ténacité apports de la modélisation numérique. *Techniques de l'ingénieur*, M 4 168:1–18, 2007.

[Cor68] P. Coroller. Appareil de mesure de l'aimantation spécifique a saturation de substances ferromagnétiques type b. Technical report, S.E.R.M.A.G., 1968.

[DC] C. Deville-Cavellin. Point d'avancement à mi-2009 du projet maât ii : Conclusion sur l'étude de la coupe essais de coupe interrompue, comparaison simulation / expérience. GED : 13774.

[JJSg93] B. Jansson, B. Jönsson, B. Sundman, and J. Ågren. The thermo-calc project. *Thermochimica Acta*, 214(1):93 – 96, 1993.

[Mau08] Ph. Mauger. Utilisation des cellules électrochimiques - pour essai vpit / phd / h2so4 -. Technical report, Centre de Recherche Ugitech, 2008.

[Mer45] M. Eugene Merchant. Mechanics of the metal cutting process. i. orthogonal cutting and a type 2 chip. *Journal of Applied Physics*, 16:267 –275, 1945.

[oim] OIM Analysis 4.6 Users manual.

[SJA85] B. Sundman, B. Jansson, and J.-O. Andersson. The thermo-calc databank system. *Calphad*, 9(2):153 – 190, 1985.

[tcf08] TCS Steels, Fe-Alloys database v6, *TCS-AB*, Stockholm, Sweden, 2008

[VLMB79] J. Voboril, V. Landa, P.E. Merinov, and B.I. Beketov. Problems in the determination of ferrite content of austenitic steels. *Strojirenstvi*, 29:412–422, 1979.

Chapitre III. Études préliminaires sur coulées laboratoire : choix d'une teneur en niobium

L'étude bibliographique a mis en avant les différents effets du niobium sur la microstructure. Des variations de la teneur de cet élément engendrent des évolutions microstructurales de l'acier inoxydable, amenant à des modifications de propriétés mécaniques, et de résistance à la corrosion. L'objectif de ce chapitre est de déterminer la quantité de niobium à ajouter dans le métal de base pour obtenir les propriétés d'emploi optimales (résilience, corrosion...). Pour cela des coulées laboratoire à différentes teneur en niobium ont été produites.

III.1 Microstructures des coulées laboratoire

III.1.1 Prédiction des phases en présence par calcul thermodynamique

Les coulées laboratoire sont au nombre de quatre, chacune ayant une teneur en niobium et en azote différente (%massique) :

- **1.4362** : 0,006%Nb et 0,107%N (coulée sans Nb)
- **1.4362Nb_Faible** : 0,066%Nb et 0,123%N
- **1.4362Nb_Moyen** : 0,128%Nb et 0,131%N
- **1.4362Nb_Fort** : 0,244%Nb et 0,147%N

Les analyses chimiques des différentes coulées ont été présentées dans le *tableau II.2* du *Chapitre II.1.1.1* (p.57). L'ajout d'azote dans les coulées laboratoire, en fonction de la teneur en niobium, se détermine par l'équation *II.1* du *Chapitre II.1.1.1* (p.56).

Le logiciel Thermo-Calc et la base de données thermodynamique (TCFE6) permettent de calculer les équilibres de phases en fonction de la température pour les différents alliages considérés, montrant ainsi l'influence du niobium sur les équilibres de phases (voir *Figure III.1*). Des calculs préliminaires incluant tous les éléments, y compris les éléments mineurs Al, Ca, O, P, et S ont été faits. Ils ont montré la présence de faibles fractions volumiques (inférieures à $1e^{-3}$) d'oxydes d'aluminium et de calcium (voir *Annexe A*), et de sulfures MnS. Ces oxydes sont effectivement observés en inclusions dans les coulées industrielles, ainsi que le sulfure CaS. Ce sulfure n'étant pas décrit dans la base de données TCFE6, c'est le sulfure MnS qui apparaît dans les simulations. Pour les simulations qui suivent dans ce manuscrit, il n'a été retenu que les éléments "majeurs" en excluant ainsi Al, P, S, O, Ti.

Les calculs Thermo-Calc (voir *Figure III.1*) montrent l'apparition de deux phases supplémentaires dans les coulées laboratoire contenant du niobium :

- le précipité MX
- la phase Z ($Nb_2Cr_2N_2$)

L'analyse en composition molaire (%mol) de la phase MX (voir *Tableau III.1*) permet de la définir en tant que précipité Nb(C,N).

%mol	N	C	Nb	Cr	V	Fe	autres	Nb/Cr
MX à 1210°C	43,4	5,7	35,9	9,5	5,4	0,01	0,1	3,78
Phase Z à 1190°C	32,8	0	30,3	27,8	3,0	5,8	0,3 (Mo)	1,09

Tableau III.1 : Compositions molaires (%mol) des précipités MX et phase Z, déterminées par Thermo-Calc pour la coulée 1.4362Nb_Moyen.

La fraction volumique de Nb(C,N) et de la phase Z augmente avec la teneur en Nb. La température de précipitation de Nb(C,N) augmente avec la quantité de niobium dans la nuance : en effet, l'augmentation de la teneur en niobium permet d'atteindre sa limite de solubilité à plus haute température. Pour les teneurs égales à 0,066% et 0,128%, la phase Nb(C,N) précipite en phase solide pour des températures inférieures à $\approx 1324^\circ C$ (voir *Figure III.1*). Toutefois, pour une teneur en niobium égale à 0,244%, la précipitation de Nb(C,N) commence déjà au sein du liquide (voir *Figure III.1*). En effet, la *figure III.1* montre que la phase liquide disparaît au cours d'une réaction eutectique aux alentours de $1380^\circ C$ en formant la ferrite et le carbonitride Nb(C,N). Or Erneman et al. [ESA+06] dans leur article montrent que les carbures à base de niobium se formant dans le liquide, ont des dimensions plus importantes que ceux qui précipitent en phase solide. De ce fait ils peuvent avoir des conséquences néfastes sur les propriétés d'emploi telles que la résistance à la corrosion et la résilience. A l'aide de Thermo-Calc nous avons déterminé la teneur limite en niobium pour

éviter cette précipitation dans le liquide. Pour cela nous avons calculé une section isoplète en fonction de la concentration en niobium (voir *Figure III.2*), en prenant en compte l'augmentation de la teneur en azote associée à l'aide de la formule suivante (*III.1*) :

$$w_{Nb} - \frac{M_{Nb}}{M_N} \times w_N^0 = -\frac{M_{Nb}}{M_N} \times w_N^{Solution} \quad (III.1)$$

Avec $w_N^{solution}$ la fraction massique d'azote en solution solide dans 1.4362Nb_Moyen, w_N^0 la fraction massique d'azote de la coulée, M_i la masse molaire de l'élément i et w_{Nb} la fraction massique de niobium. Dans ce calcul, $w_N^{solution}$ est constant, w_{Nb} est la variable et w_N^0 est calculé à chaque évolution de w_{Nb} . Cette section isoplète confirme l'apparition de Nb(C,N) par la transformation eutectique $l \rightarrow \delta + Nb(C, N)$, à partir de 0,17% en masse de Nb (pour une température proche de 1370°C).

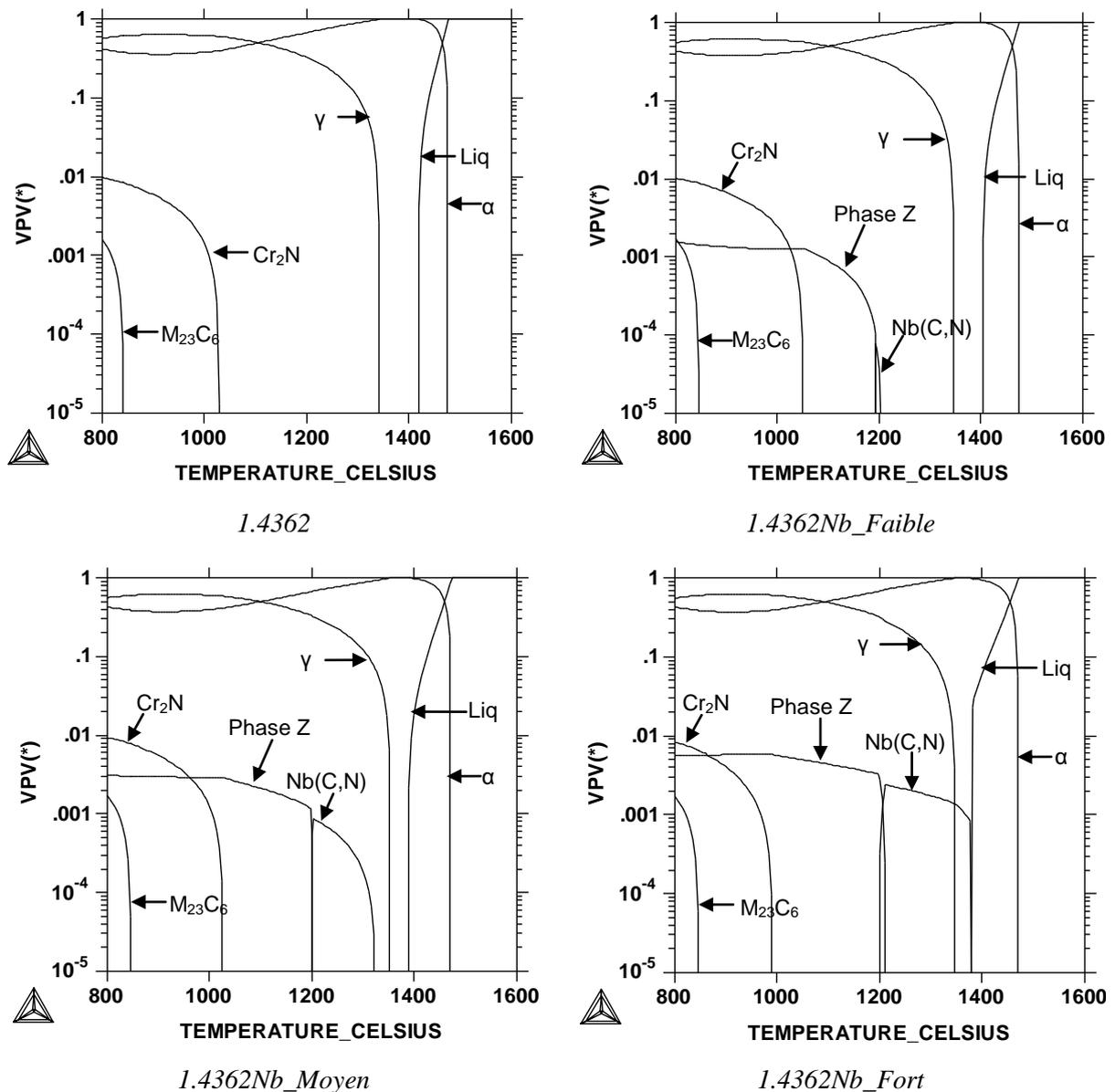


Figure III.1 : Calculs Thermo-Calc pour les différentes coulées laboratoire, représentant la fraction volumique des phases en fonction de la température. Exceptée la coulée 1.4362, toutes les coulées laboratoire présentent une précipitation à base de niobium : Nb(C,N) et phase Z (Nb₂Cr₂N₂). α correspond à la ferrite, γ l'austénite, Liq le liquide.

Remarques : Les éléments utilisés pour les calculs (Thermo-Calc et base TCFE6) sont : C, Si, Mn, Ni, Cr, Mo, Cu, N, V, Nb, et Fe. Les compositions sont fixées d'après les analyses chimiques des coulées laboratoire (voir *Tableau II.2 du Chapitre II.1.1.1 (p.57)*).

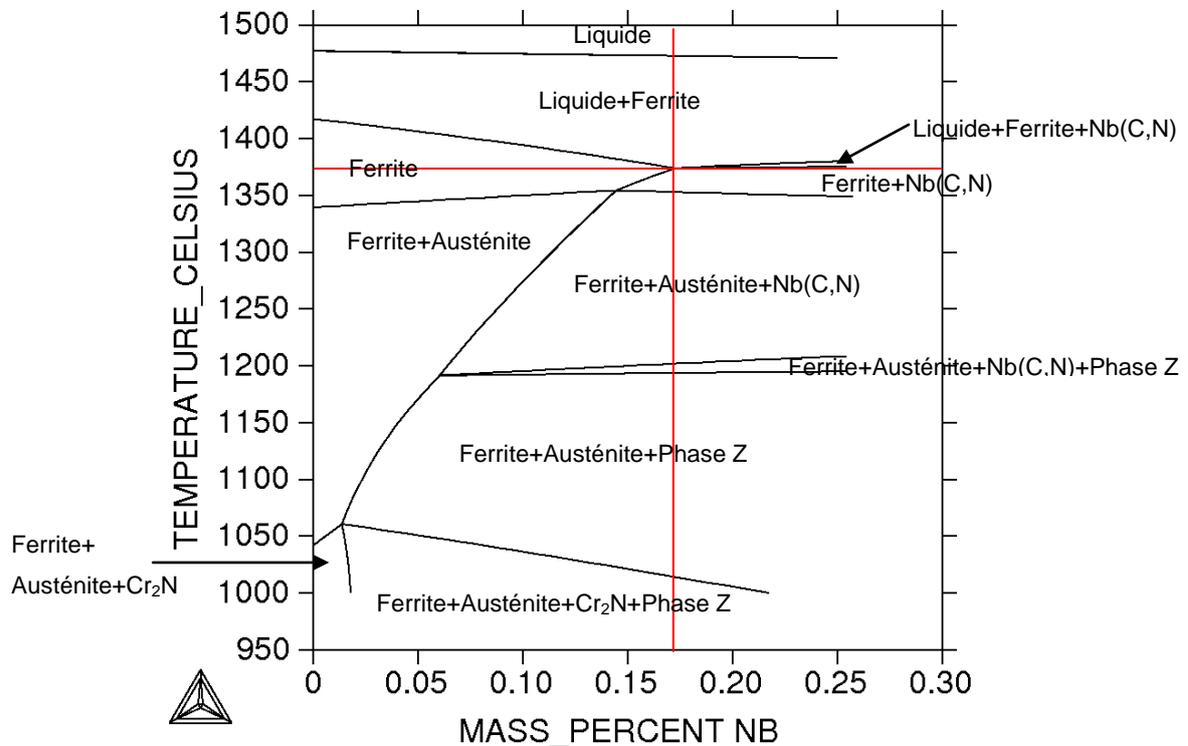


Figure III.2 : Section isoplète tracée en fonction de la fraction massique en niobium. La section isoplète met en évidence une précipitation de carbonitride de niobium dans le liquide à partir de 0,17%Nb. Elle montre aussi un domaine de cohabitation entre Nb(C,N) et la phase Z.

Remarques : Le calcul s'effectue à partir de la coulée 1.4362Nb_Moyen et tient compte d'une teneur en azote variable selon l'équation (III.1). Les éléments utilisés dans le calcul sont : Fe, Cr, Ni, Nb (dont la fraction massique évolue), C, N (dont la quantité varie en fonction du calcul), Si, Mn, Mo, Cu, et V.

La température de transition entre Nb(C,N) et la phase Z semble en revanche être peu affectée par la teneur en Nb, restant proche de 1200°C pour toutes les compositions calculées. Néanmoins pour 0,244%Nb (1.4362Nb_Fort) il existe une plage de température pour laquelle il y a cohabitation entre Nb(C,N) et phase Z (voir Figure III.1). La section isoplète (voir Figure III.2) révèle encore mieux le domaine de cohabitation entre Nb(C,N) et la phase Z, à partir de 0,06%_(mas.) de niobium et pour une température proche de 1190°C. La plage de température de ce domaine augmente avec la teneur en Nb.

Pour terminer, les calculs d'équilibre montrent que dans toutes les nuances, l'azote qui n'est pas précipité sous la forme de phase Z (Nb₂Cr₂N₂), conduit à la précipitation du nitru de chrome Cr₂N pour des températures inférieures à 1100°C. Enfin, les calculs d'équilibres thermodynamiques prévoient la précipitation du carbure M₂₃C₆. En effet, bien que le niobium

ait une plus grande affinité avec le carbone que le chrome, le niobium déjà combiné en phase Z ($\text{Nb}_2\text{Cr}_2\text{N}_2$) ne peut réagir avec le carbone. De ce fait pour des températures inférieures ou égales à 850°C , lorsque la teneur en carbone dépasse la limite de solubilité de la ferrite, il précipite sous forme de M_{23}C_6 .

III.1.2 Résultats expérimentaux et discussions

III.1.2.1 Ratio de phases austénite/ferrite

Pour éviter les hétérogénéités microstructurales dues au forgeage et au refroidissement à l'air, un traitement thermique d'homogénéisation à 980°C pendant 3h (3980) est effectué, suivi par une trempe à l'eau pour figer la microstructure.

Le niobium étant un élément ferritisant, son ajout doit être compensé par une augmentation de la teneur en azote (élément gammagène), afin de conserver un même ratio austénite/ferrite dans les différentes coulées. La *figure III.3* montre que le pourcentage de ferrite mesuré par aimantation est similaire d'une coulée à l'autre, les écarts étant dans les imprécisions des mesures, ce qui montre que l'ajout d'azote est très bien contrôlé. Cela permet ainsi d'éviter, des différences de propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion entre les coulées laboratoire qu'auraient pu impliquer des ratios austénite/ferrite différents.

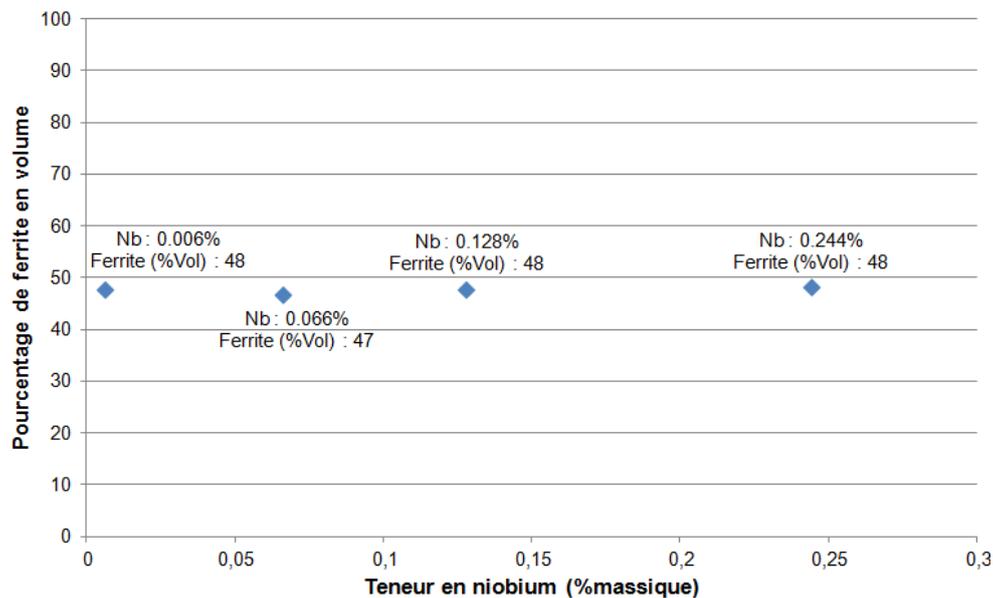


Figure III.3 : Évolution de la fraction volumique de ferrite dans les coulées laboratoire (traitées à 980°C pendant 3h) en fonction de la teneur en niobium avec : 1.4362 à 0,006%, 1.4362Nb_Faible à 0,066%, 1.4362Nb_Moyen à 0,128% et 1.4362Nb_Fort à 0,244%. La fraction volumique de ferrite est similaire d’une coulée laboratoire à l’autre. Incertitude de la mesure $\pm 0,3\%$.

Le *tableau III.2* montre la quantité de ferrite présente dans les quatre coulées laboratoire pour la température de 980°C, déterminée à l’aide de Thermo-Calc. La fraction de ferrite est bien inférieure à celle mesurée par aimantation (voir *Figure III.3*). Les calculs Thermo-Calc sont en désaccord avec les mesures effectuées pour la température de 980°C. Cela peut s’expliquer par deux hypothèses : la première étant que le logiciel Thermo-Calc sous estime la quantité de ferrite, la seconde étant que la durée du traitement ne permet pas d’être à l’équilibre (ce qui est peu probable car ce dernier dure trois heures à 980°C).

	1.4362	1.4362Nb_Faible	1.4362Nb_Moyen	1.4362Nb_Fort
% de ferrite en volume	37,2	39,4	38,8	38,7

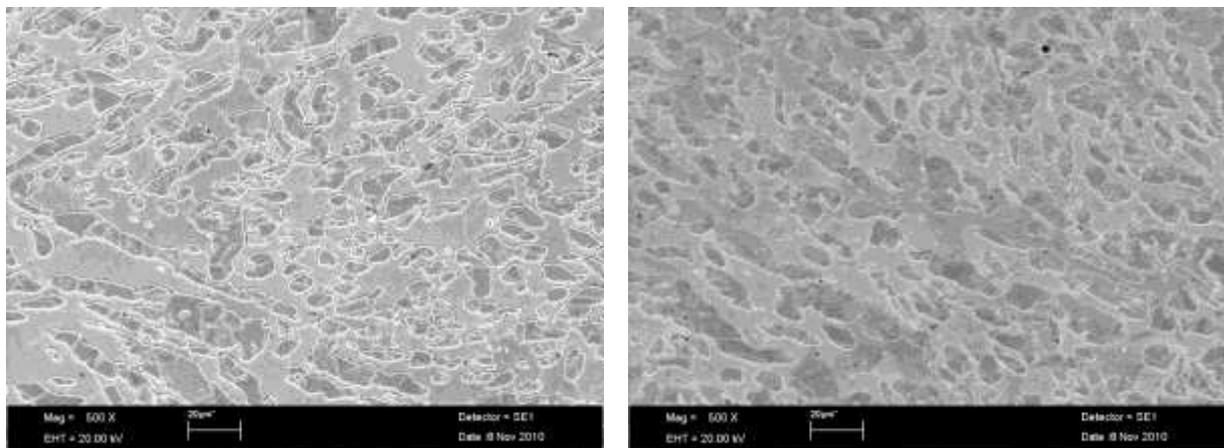
Tableau III.2 : Fraction volumique de ferrite déterminée par Thermo-Calc à 980°C pour les quatre coulées laboratoire.

III.1.2.2 Microstructure et précipitation

Les premières observations microscopiques montrent des microstructures proches d’une coulée à une autre (voir *Figure III.5*). Le traitement thermique 3980 (980°C 3h, trempe eau) a permis d’effacer les hétérogénéités microstructurales (forme des grains et grande disparité

des tailles de grains) dues au forgeage à chaud et au refroidissement air (voir *Figure III.4*). La coulée 1.4362 ne présente aucun précipité. L'ajout de niobium engendre une précipitation visible à partir de la coulée 1.4362Nb_Faible contenant 0,066%Nb (voir *Figure III.6*). La taille des précipités et leur nombre varient en fonction de la teneur en niobium : la coulée 1.4362Nb_Faible avec 0,066%Nb présente une faible précipitation de taille inférieure au micromètre, à la différence des coulées 1.4362Nb_Moyen (0,128%Nb) et 1.4362Nb_Fort (0,244%Nb) qui ont une plus grande densité de précipités. Par ailleurs, pour ces deux dernières coulées il est possible d'observer deux tailles de précipités : certains sont inférieurs au micromètre, alors que les autres sont supérieurs ou égaux au micromètre (voir *Figure III.6*). Les précipités de dimensions élevées de la coulée 1.4362Nb_Fort ont deux formes bien distinctes :

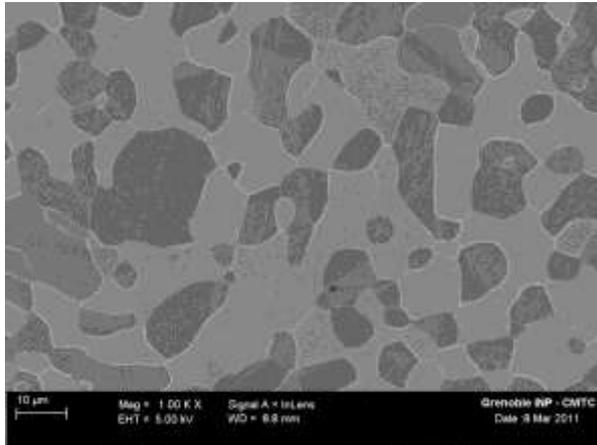
- précipités isolés comme pour la coulée laboratoire 1.4362Nb_Moyen (0,128%Nb)
- précipités liés sous forme de chapelet (ou cluster), observables uniquement pour 1.4362Nb_Fort (voir *Figure III.6*). Or selon Thermo-Calc, des précipités à base de niobium peuvent se former à partir du liquide, ils sont donc plus gros. Au vu des dimensions du chapelet de précipités dans la microstructure, il est fort probable qu'ils se soient formés à partir du liquide.



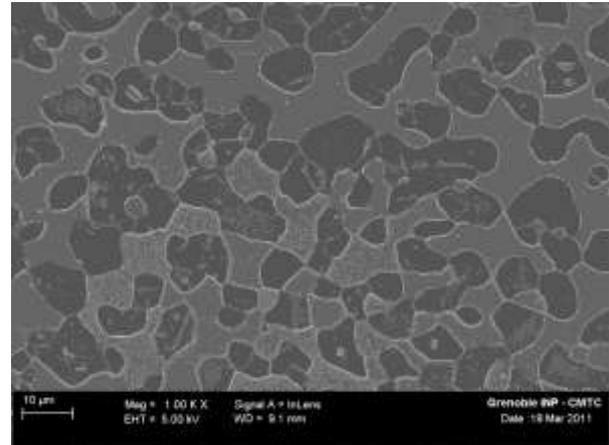
1.4362

1.4362Nb_Faible

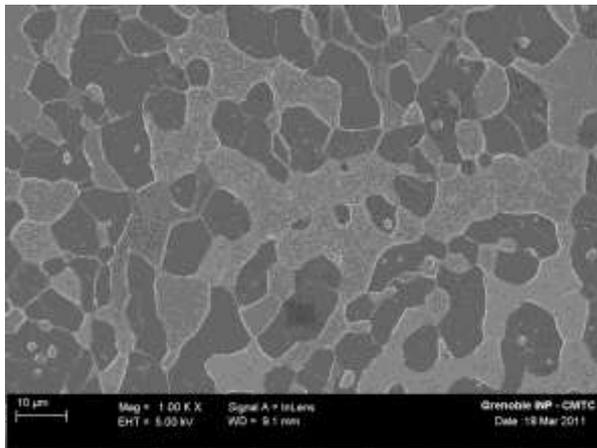
Figure III.4 : Observations MEB de la microstructure en sens travers des coulées laboratoire, après forgeage à chaud et refroidissement air. Les coulées laboratoire n'ont pas subi de recuit 3980 (980°C 3h, trempe à l'eau). Les microstructures observées sont très hétérogènes (forme des grains et grande disparité des tailles de grains), cela est dû au chemin thermomécanique. L'austénite apparaît en gris foncé et la ferrite en gris clair.



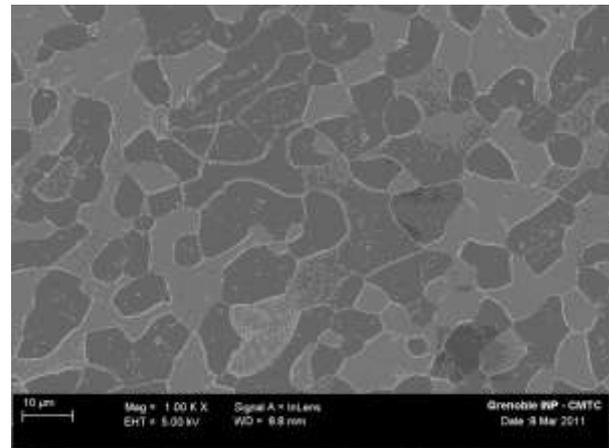
1.4362



1.4362Nb_Faible

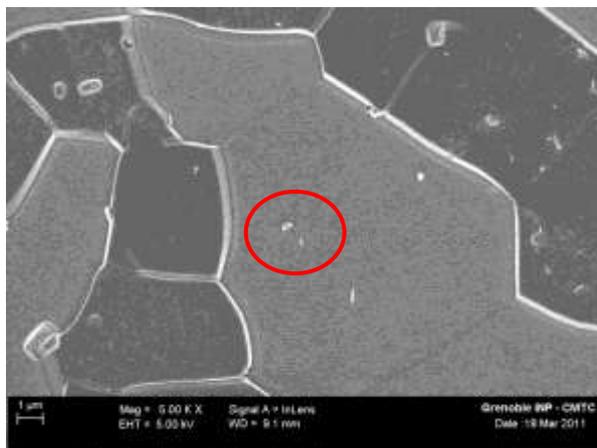


1.4362Nb_Moyen

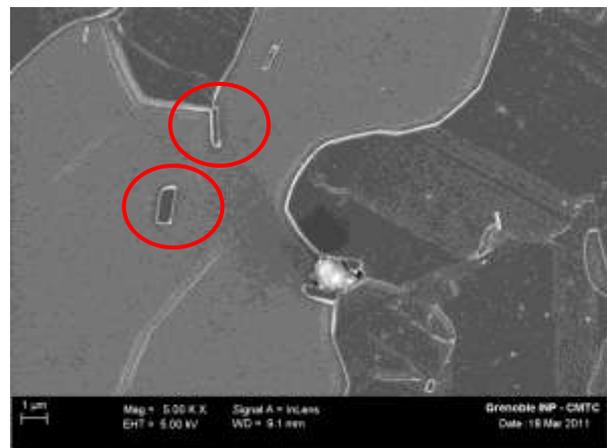


1.4362Nb_Fort

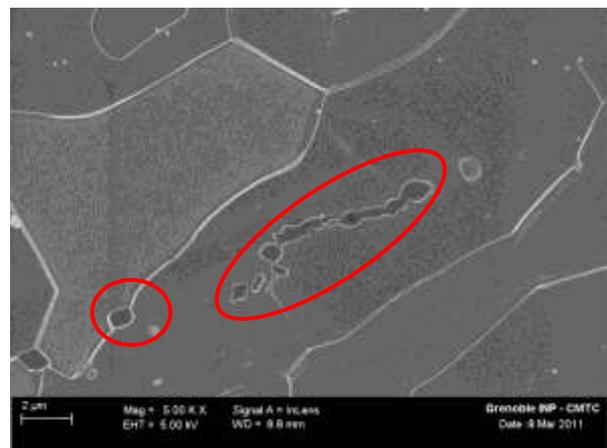
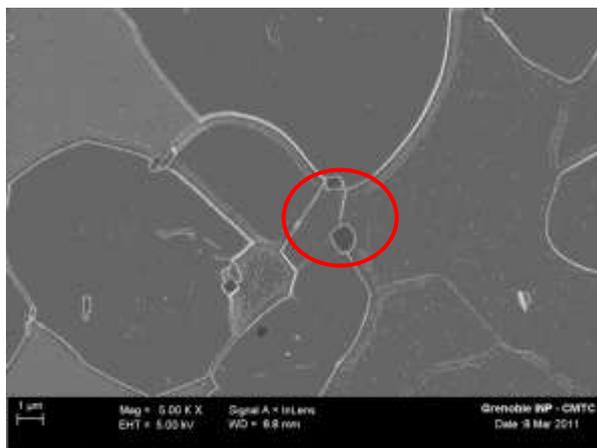
Figure III.5 : Observations MEB/FEG de la microstructure en sens travers des coulées laboratoire, après un traitement thermique 3980 (980°C pendant 3h, trempé à l'eau). Les microstructures sont proches d'une coulée à l'autre grâce au traitement thermique. L'austénite apparaît en gris foncé et la ferrite en gris clair. (L'attaque électrochimique utilisée attaque de manière différente les deux phases, faisant ainsi apparaître les joints de grains α/γ . En revanche les joints de grains α/α et γ/γ ne sont pas ou peu révélés).



1.4362Nb_Faible



1.4362Nb_Moyen



1.4362Nb_Fort

Figure III.6 : Observations MEB/FEG en sens travers de la précipitation des coulées laboratoire, après un traitement thermique 3980 (980°C pendant 3h, trempe à l'eau). Des précipités riches en niobium, en chrome et en azote ont été observés dans les coulées laboratoire, ces précipités pourraient être de la phase Z ($Nb_2Cr_2N_2$). Les cercles rouges délimitent certains des précipités riches en niobium. L'austénite apparaît en gris foncé et la ferrite en gris clair.

Pour déterminer la nature des précipités observés dans les coulées enrichie en niobium, des spectres en composition sont effectués. Les spectres EDS (voir *Figure III.8*) montrent la présence de niobium, chrome et azote dans les précipités. Ces éléments sont caractéristiques d'une phase Z ($Nb_2Cr_2N_2$) (voir *Tableau III.1*), mais compte tenu de la taille des précipités, le chrome peut provenir en partie de la matrice. Toutefois, le pic de chrome au niveau du précipité est supérieur à celui du fer, ce qui implique un rapport chrome/fer supérieur à celui de la matrice (voir *Figure III.7 et III.8*). Pour un traitement à 980°C 3h, seule la phase Z doit être présente, mais à titre de comparaison un spectre EDS d'un précipité de

Nb(C,N) est visible à la *figure III.8*. Le spectre révèle uniquement du niobium et de l'azote, le rapport chrome/fer est proche de celui de la matrice (voir *Figure III.8*). Les principaux précipités analysés dans les coulées laboratoire sont donc des phases Z ($Nb_2Cr_2N_2$). Le chapelet de précipités observé sur la *figure III.6* est aussi composé de Nb, Cr et N ce sont donc aussi des précipités de phase Z. En résumé les coulées laboratoire ayant une teneur en niobium supérieure ou égale à 0,066%Nb ont une précipitation de phase Z. (L'identification complète des précipités de phase Z et de Nb(C,N), a été réalisée par diffraction électronique sur des coulées industrielles au *Chapitre IV.1.1.2.a4*) (pour le traitement à 1150°C (*p.122*)).

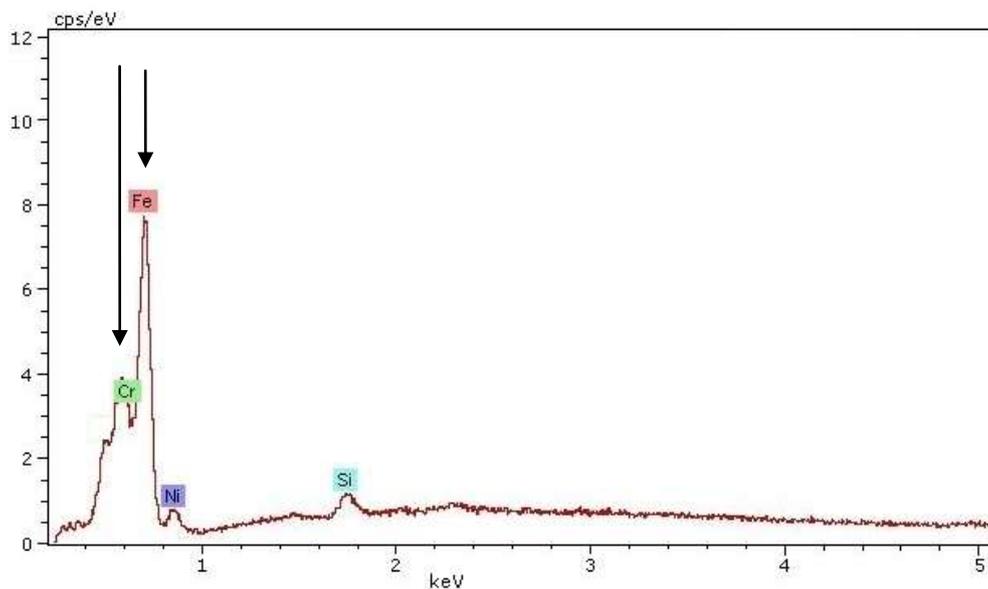
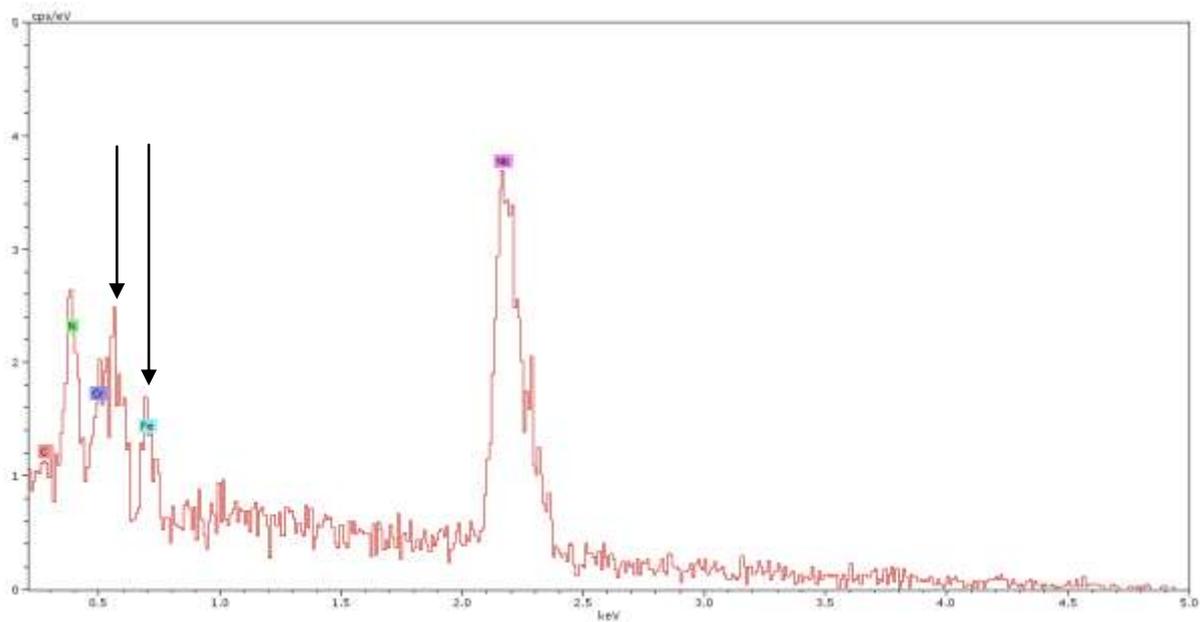
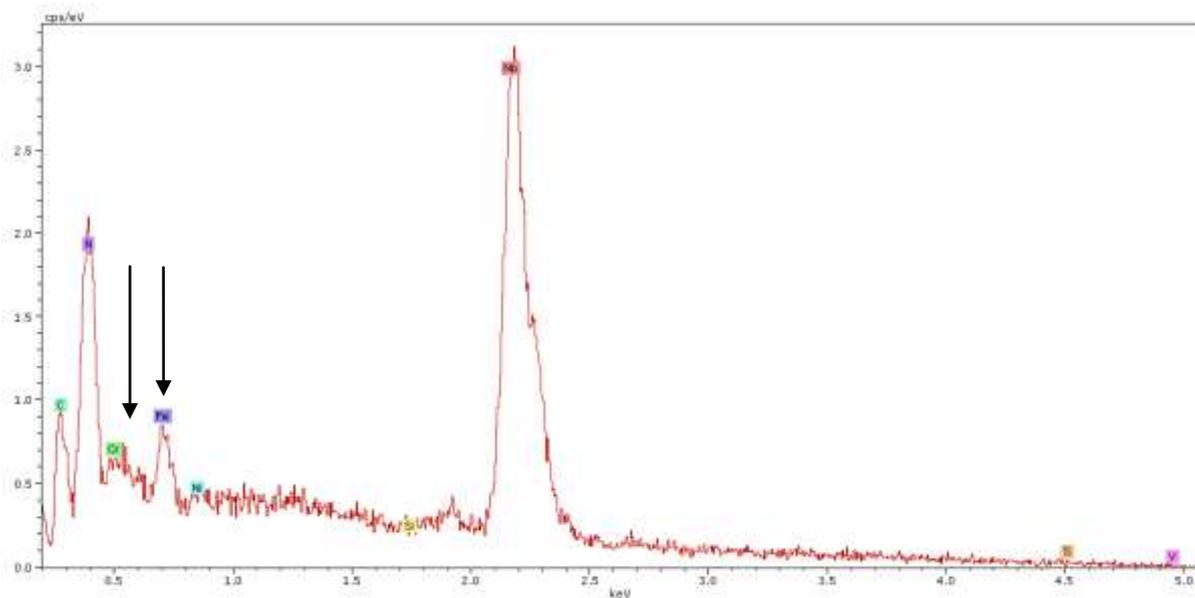


Figure III.7 : Spectre EDS de la ferrite à 10KeV : raies $L\alpha$ du Fer (0,705keV) et $L\alpha$ du Cr (0,573keV).



Précipité de phase Z ($Nb_2Cr_2N_2$)



Précipité de Nb(C,N)

Figure III.8 : Spectres EDS à 5keV, attribués à un précipité de phase Z et à un précipité de Nb(C,N). Ce dernier a été analysé sur une coulée industrielle 1.4362Nb Ø10 après un traitement à 980°C 3h et un recuit à 1200°C pendant 3h. Il peut être observé que seule la phase Z présente un rapport chrome/fer supérieur à celui de la matrice entre les deux types de précipités. Raies L α Fer (0,705) et L α Cr (0,573).

En résumé, le niobium a un effet sur la microstructure. En effet, il intervient sur le ratio de phases car il est ferrisant. L'ajout stœchiométrique d'azote a été calculé pour compenser une précipitation de phase Z ($\text{Nb}_2\text{Cr}_2\text{N}_2$) et de carbonitrides $\text{Nb}(\text{C},\text{N})$ (plus exactement NbN du au fort ratio N/C des coulées laboratoire). L'ajout d'azote a permis de garder un ratio de phases austénite/ferrite similaire entre les différentes coulées laboratoire. Au vu des observations microscopiques et des spectres EDS la précipitation majoritaire est la phase Z ($\text{Nb}_2\text{Cr}_2\text{N}_2$).

Pour finir cette étude sur la précipitation, selon Thermo-Calc, les quatre coulées laboratoire doivent présenter une précipitation de Cr_2N pour des températures inférieures à 1100°C . Cependant ils ne sont pas observés sur aucune des microstructures, ce qui peut s'expliquer par le fait que Thermo-Calc est un calcul à l'équilibre et que la durée du traitement n'est peut être pas suffisante pour que le matériau soit à l'équilibre (ce qui est peu probable car ce dernier dure trois heures), ou que les nitrures de chrome sont trop petits pour être observés au MEB/FEG, ou bien la base de données de Thermo-Calc n'est pas fiable dans ces conditions.

III.1.2.3 Taille de grains

Les propriétés d'emploi des aciers inoxydables austéno-ferritiques duplex ne sont pas seulement affectées par le ratio α/γ et les précipités, mais aussi par la taille des grains α et γ . Pour déterminer l'effet de la teneur en niobium (et de la précipitation) sur la taille de la microstructure, des mesures de largeur des bandes austénite/ferrite ont été effectuées sur des coupes longitudinales des lingots, parallèles à la direction du forgeage. Ces observations seront utiles lors de l'étude de la propagation de fissures en sens travers (perpendiculaire à la direction du forgeage) au cours d'essais de résilience Charpy-V. En effet, comme il a été montré par Esteban et al. [EIMG08] la largeur des bandes austénitiques et la distance séparant ces dernières affectent la résilience du matériau. La *figure III.9* montre que les quatre coulées laboratoire ont une largeur de bande moyenne similaire (mesures effectuées sur 120 bandes par phase en moyenne). Les écarts types de ces mesures sont importants du fait qu'ils prennent en compte deux phénomènes distincts :

- la disparité de la largeur des bandes autour d'une valeur moyenne
- le fait qu'une coupe de grain est aléatoire et donc qu'elle ne passe pas forcément par le milieu du grain.

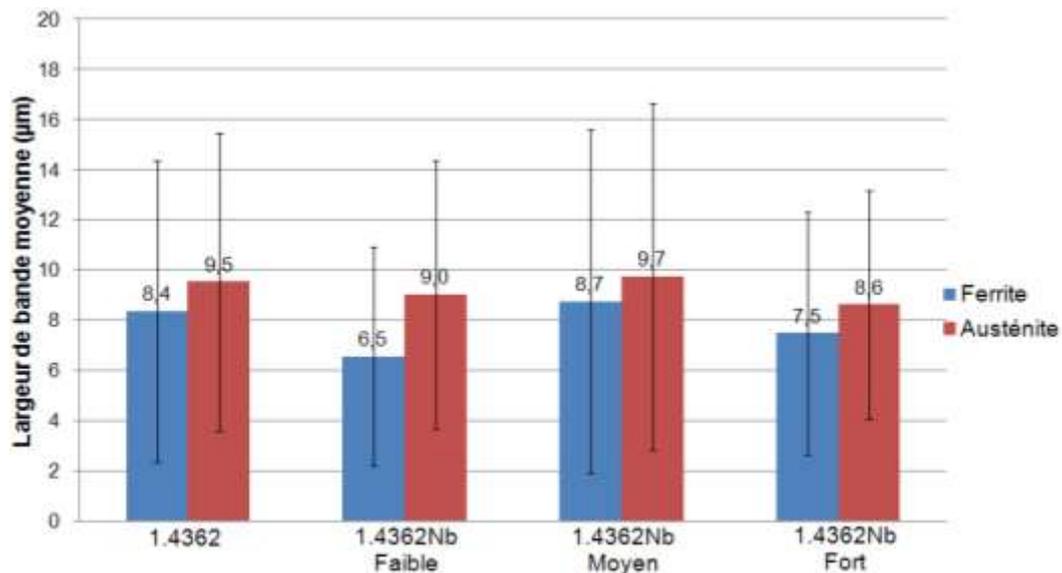
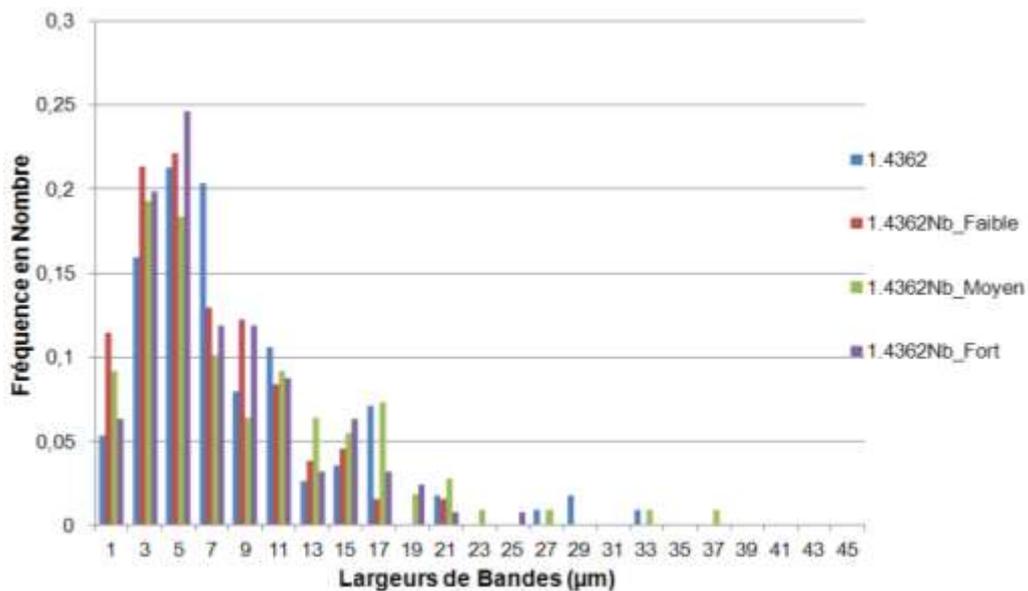
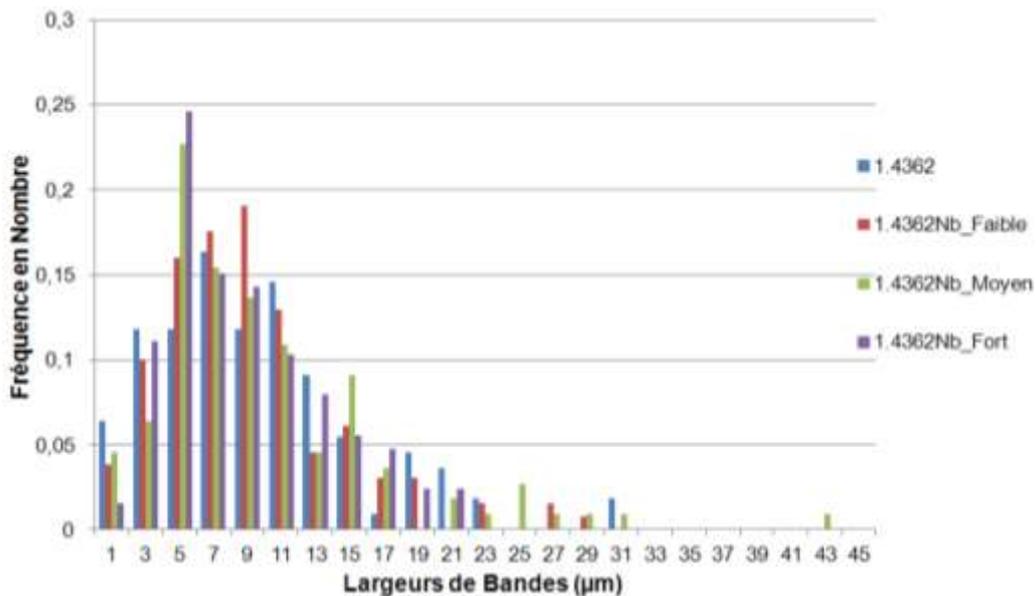


Figure III.9 : Mesures moyennes de la largeur de bandes austénite/ferrite pour les différentes coulées laboratoire. Les moyennes sont proches d'une coulée à l'autre. Mesures effectuées sur 120 bandes par phases en moyenne.

La *figure III.10* montre que la distribution des largeurs de bandes de la ferrite et de l'austénite, sont similaires pour les quatre coulées étudiées. Elles ne sont donc pas affectées par la teneur en niobium dans la gamme 0-0,244%Nb.



Distribution de la largeur des bandes pour la ferrite



Distribution de la largeur des bandes pour l'austénite

Figure III.10 : Distributions des largeurs de bandes pour la ferrite et l'austénite pour les quatre coulées laboratoire. Les distributions sont similaires d'une coulée à l'autre.

En conclusion, la caractérisation microscopique des coulées laboratoire a montré que la compensation de l'addition de niobium par un ajout d'azote, a conduit à un ratio austénite/ferrite proche d'une coulée à une autre. Le principal effet du niobium est d'engendrer une précipitation de phase Z ($Nb_2Cr_2N_2$), dont la densité et la taille varient avec

la teneur de cet élément. Malgré la précipitation, les moyennes des largeurs de bandes austénitiques et ferritiques sont similaires d'une coulée à une autre, tout comme leur distribution de taille. De ce fait, la seule différence microstructurale notable parmi les coulées laboratoire est la précipitation. Ainsi, les résultats des essais de résilience et des tests de résistance à la corrosion par piqûres devraient mettre en avant uniquement l'influence des précipités à base de niobium sur ces propriétés.

III.2 Résilience et fractographies

III.2.1 Courbes de transition ductile/fragile

Les essais de résilience effectués à différentes températures sur les coulées laboratoire ont permis d'établir les courbes de transition ductile/fragile pour chaque coulée (voir *Figure III.11*). Ces dernières ont pu être tracées à l'aide d'une loi mathématique en tangente hyperbolique, qui décrit correctement la cinétique de fragilisation, cependant cette formule ne décrit pas un phénomène physique (III.2) [MMGB10] :

$$K_V(T) = A + \frac{(B-A)}{2} \times \left(1 + \tanh \frac{(T-C)}{D}\right) \quad (\text{III.2})$$

Avec T la température en °C, K_V l'énergie absorbée en J/cm², A la valeur limite minimale vers laquelle tend l'énergie de rupture K_V aux basses températures, B la valeur limite maximale vers laquelle tend l'énergie de rupture K_V à hautes températures, C correspond à la température de transition ductile/fragile en °C et D est la raideur de la pente de transition. Ces quatre variables permettent de fitter la courbe par rapport aux valeurs expérimentales. La température de transition correspond au point pour lequel la pente est la plus élevée, soit le point où la dérivée seconde est nulle, c'est-à-dire quand $T=C$.

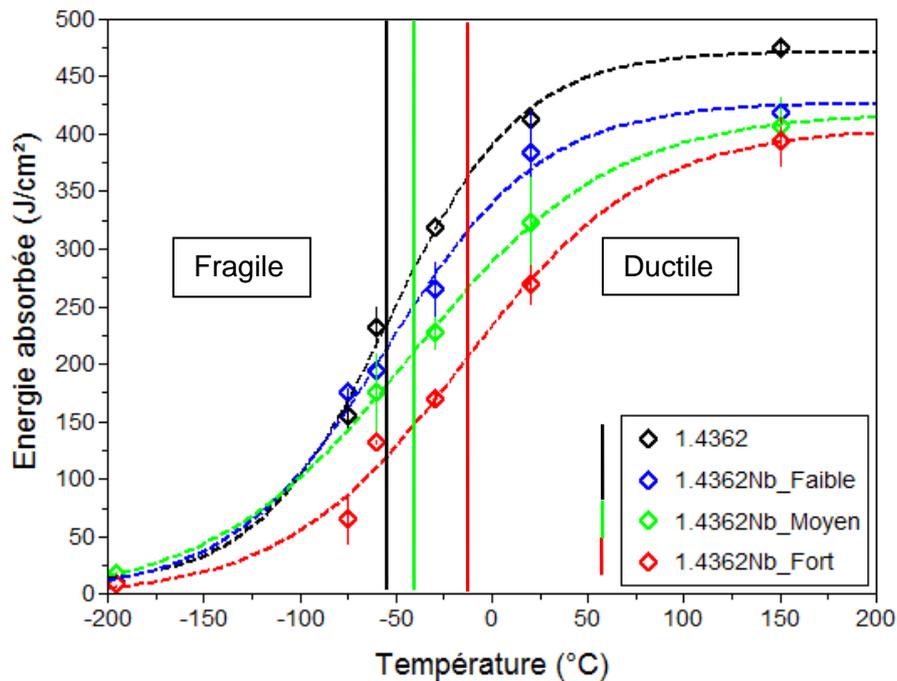


Figure III.11 : Courbes de transition ductile/fragile pour les différentes coulées laboratoire. La droite verticale noire représente la température de transition ductile/fragile pour 1.4362 et 1.4362Nb_Faible, la droite verte correspond à la température de transition de 1.4362Nb_Moyen, alors que le droite rouge représente la transition ductile/fragile pour 1.4362Nb_Fort. Globalement les précipités à base de niobium dégradent la résilience. Un ajout de niobium supérieur ou égal à 0,128% augmente la température de transition (voir *Tableau III.3*).

Coulée	1.4362	1.4362Nb_Faible	1.4362Nb_Moyen	1.4362Nb_Fort
Température de transition ductile/fragile	-54°C	-55°C	-42°C	-15°C

Tableau III.3 : Evolution de la température de transition ductile/fragile en fonction des coulées laboratoire.

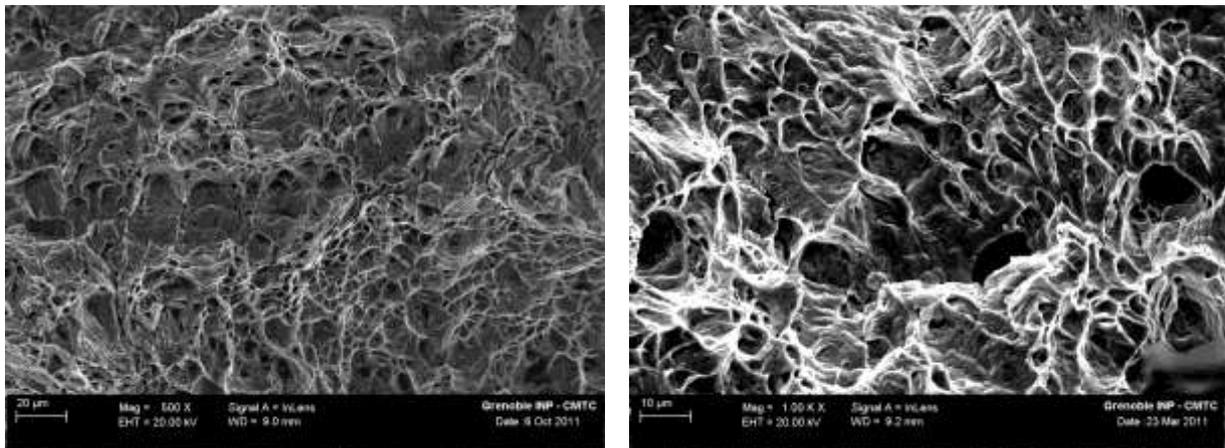
La première observation est la diminution de l'énergie absorbée par l'éprouvette lorsque la teneur en niobium augmente, quelque soit la température de l'essai dans la zone ductile. Par exemple en prenant pour référence l'alliage sans niobium, la différence d'énergie absorbée à 20°C est de -30J/cm² pour 1.4362Nb_Faible, -90J/cm² pour 1.4362Nb_Moyen et -143J/cm² pour 1.4362Nb_Fort. Dans le domaine fragile les coulées 1.4362Nb_Moyen et Fort semblent avoir un comportement différents, ce dernier étant plus marqué pour la coulée à 0,244%Nb (1.4362Nb_Fort). Afin de comprendre d'où proviennent ces variations de résilience, des observations sur fractographies ont été menées pour les différentes coulées aux

températures de : 20°C pour la zone ductile (voir *Figure III.12 et III.13*) et -75°C pour la zone fragile (voir *Figure III.16 et III.17*).

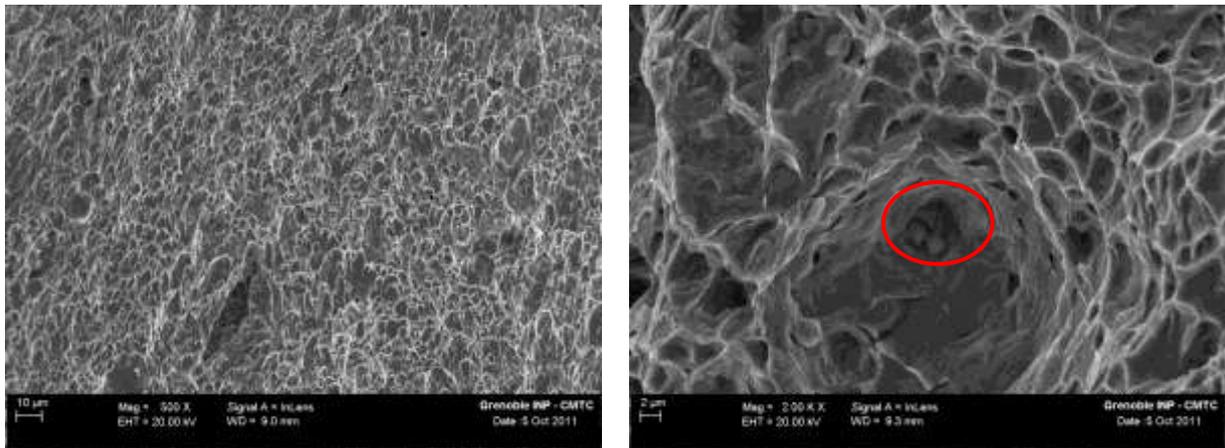
La température de transition ductile/fragile déterminée pour les quatre coulées laboratoire grâce aux essais de résilience, montre que le niobium et ses précipités jouent un rôle sur cette température si la teneur en niobium est supérieure ou égale à 0,128%Nb. Pour comprendre l'influence des précipités sur le comportement des coulées laboratoire, les observations des fractographies aux températures de 20°C et de -75°C sont effectuées sur chaque coulée.

Au vu des courbes à 20°C et de l'énergie absorbée par les éprouvettes de résilience des différentes coulées laboratoire, la rupture doit être ductile. Les fractographies montrent la formation de cupules pour les coulées laboratoire quelle que soit la fraction massique en niobium, confirmant ainsi la rupture ductile (voir *Figure III.12 et III.13*). Les cupules du 1.4362 ne semblent pas contenir des précipités, ce qui est en accord avec les observations microscopiques effectuées sur l'état recuit 980°C 3h (voir *Figure III.12*). Certaines cupules des coulées enrichies au niobium présentent des précipités en leur sein (voir *Figure III.12 et III.13*). Les spectres EDS révèlent la présence de niobium dans ces précipités (voir *Figure III.14*). Or la précipitation principale des coulées enrichies au niobium à 980°C est la phase Z ($\text{Nb}_2\text{Cr}_2\text{N}_2$). De ce fait, les précipités dans les cupules sont des phases Z. La dernière observation sur ces précipités est leur morphologie. Dans les cupules, la majorité des précipités observés ont la même forme allongés que dans les microstructures initiales traitées thermiquement, mais aux vues des observations microscopiques, une majorité d'entre eux semblent être fragmentés en multiples morceaux comme le montre la *figure III.12 et la figure III.13*. Dans le cas de particules ayant un grand rapport de longueur ces fractures peuvent être à l'origine de la formation de cavités, entraînant une rupture ductile du matériau selon J.W Martin [Mar80]. La fracture des précipités est due à la contrainte en tête de fissure qui est supérieure aux propriétés mécaniques du précipité lui-même. Lewis et al. montrent dans leur article que la probabilité de casser un précipité croît avec le volume de la particule pour une même déformation, dans le cas d'un alliage d'aluminium renforcé avec des particules de zircon [LW95].

En conclusion à 20°C les coulées laboratoire ont le même comportement. La diminution de la résilience est due à la densité de précipités et à leurs dimensions qui croissent avec la teneur en niobium, et qui facilitent l'amorçage de fissures par formation de cavités.

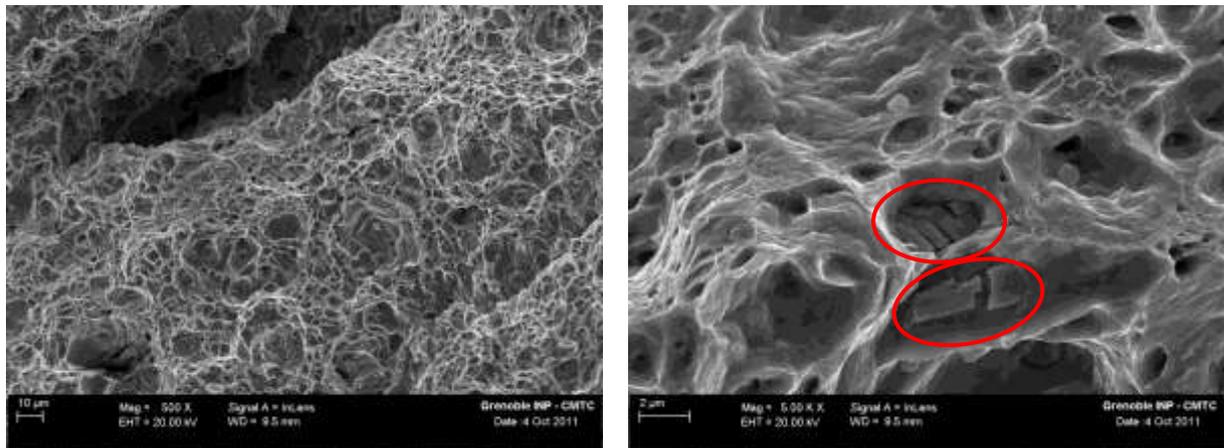


1.4362

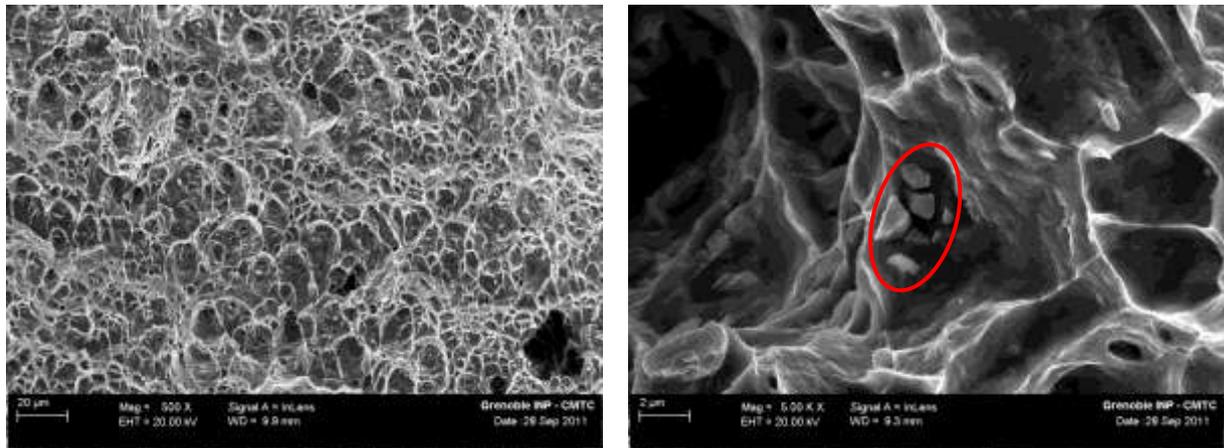


1.4362Nb_Faible

Figure III.12 : Fractographies ductile des essais de résilience à T=20°C des coulées 1.4362 et 1.4362Nb_Faible, à différents grossissements au MEB/FEG. Il est observé dans la coulée enrichie en niobium, des précipités riches en niobium (qui se sont rompus lors de l'essai de résilience) dans les cupules. Les cercles rouges délimitent certains des précipités à base de niobium pour les différencier des pollutions extérieures.



1.4362Nb_Moyen



1.4362Nb_Fort

Figure III.13 : Fractographies ductile des essais de résilience à T=20°C des coulées 1.4362Nb_Moyen et 1.4362Nb_Fort, à différents grossissements au MEB/FEG. Des précipités riches en niobium peuvent être observés dans les cupules, mais ils semblent s'être fragmentés lors de l'essai de résilience. Les cercles rouges délimitent certains des précipités à base de niobium pour les différencier des pollutions extérieures.

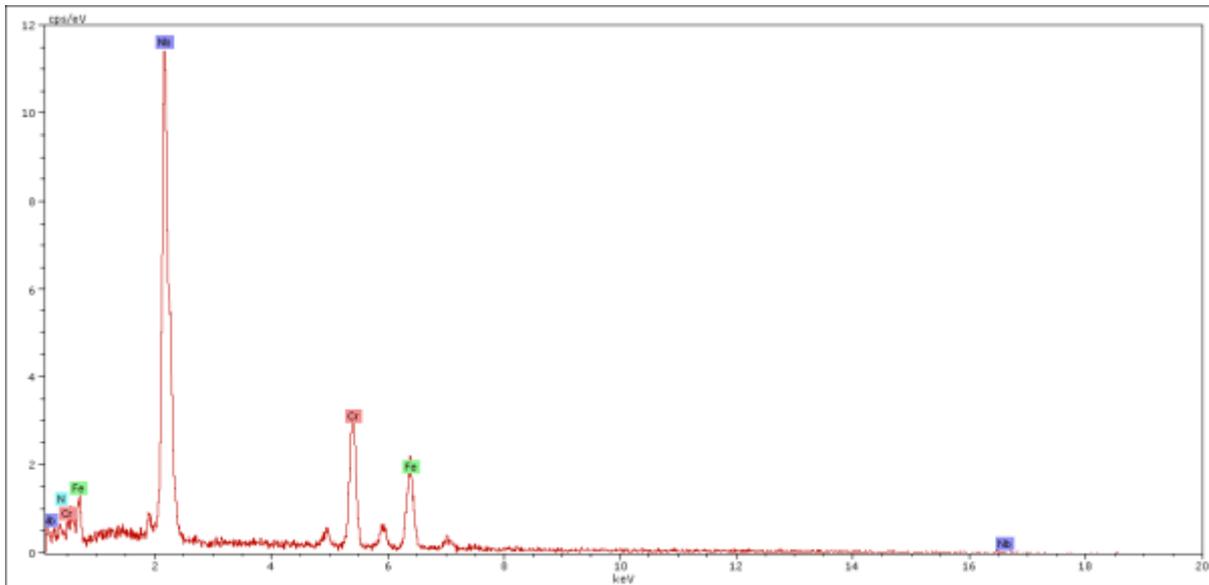


Figure III.14 : Spectre EDS (MEB/FEG) du précipité dans la cupule de la coulée 1.4362Nb_Fort (voir *Figure III.13*).

A la température de -75°C , les quatre coulées laboratoire sont dans le domaine fragile (voir *Tableau III.3*), et elles présentent deux modes de rupture différents : ductile avec des cupules et fragile avec des zones clivées (voir *Figure III.16 et III.17*). Toutefois au sein des zones fragiles il peut être observé sur la *figure III.16* des îlots de rupture ductile dans les zones de clivage : comme il a été expliqué par Verhaeghe et al. [VLBM97] les îlots peuvent correspondre à des ligaments d'austénite qui se sont déformés pour contrôler la propagation de la fissure dans la ferrite assujettie au clivage. Dans ces mêmes zones fragiles pour les coulées laboratoire contenant du niobium, il est possible d'observer des précipités qui ont eux aussi été clivés (voir *Figure III.17*).

Les fractographies sur les éprouvettes de résilience montrent des fissures transversales perpendiculaires à la surface de rupture (ou "splits"), dont le nombre varie d'une coulée à une autre (voir *Figure III.16 et III.17*). Cependant l'influence de ces dernières sur l'énergie absorbée par l'éprouvette reste sujette à débat. En effet, Hayden et al. expliquent que ces fissures transversales absorbent une certaine quantité d'énergie lors de l'impact, mais que leur influence sur la résilience finale est probablement faible car elles sont peu nombreuses [HF68]. Alors que ces fissures transversales peuvent probablement augmenter l'énergie absorbée lors d'essai de résistance au choc ou d'essai Charpy selon Sieurin et al. et Esteban et al [SSW06, EIMG08]. Dans tous les cas, pour les différentes coulées laboratoire, la taille des fractures transversales (inférieure à $500\mu\text{m}$ de long sans prendre en compte la fissure transversale principale), est majoritairement bien inférieure à celle présentée par Sieurin et al. et Esteban et al (fissures transversales de plusieurs millimètres en moyenne)

[SSW06, EIMG08] (voir *Annexe B*). De ce fait dans les cas des coulées laboratoire ces fissures ont probablement un effet négligeable.

Les observations microscopiques des fractures ne permettent pas de mettre en évidence une différence significative de la taille et de la densité des zones clivées, pour les coulées autres que 1.4362Nb_Fort. Dans ce dernier cas la densité et la taille des zones clivées sont nettement plus importantes. L'ensemble des observations effectuées sur les fractographies vont dans le même sens que les mesures de résilience, mais elles ne permettent pas d'expliquer les différences de comportement. Une étude complémentaire est menée à l'aide d'observations en coupe des fractures (voir *Figure III.15*).

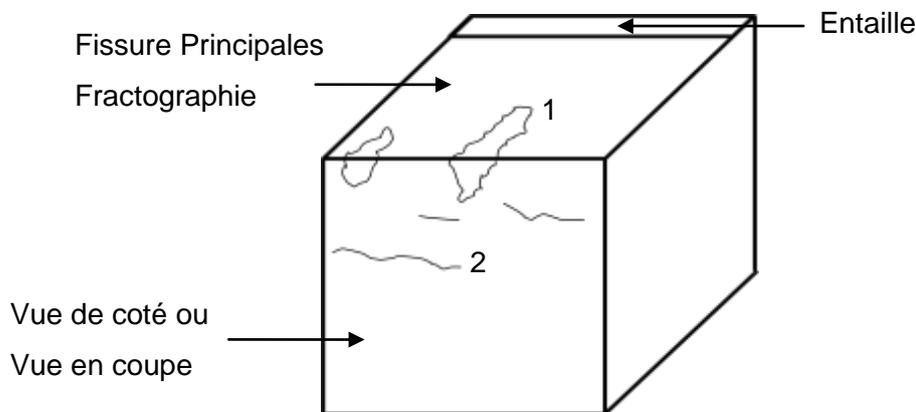
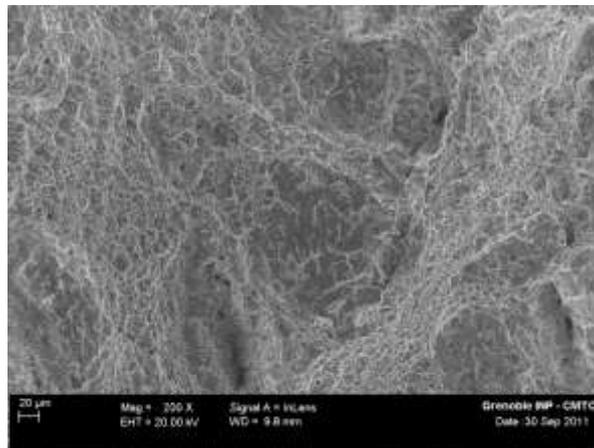
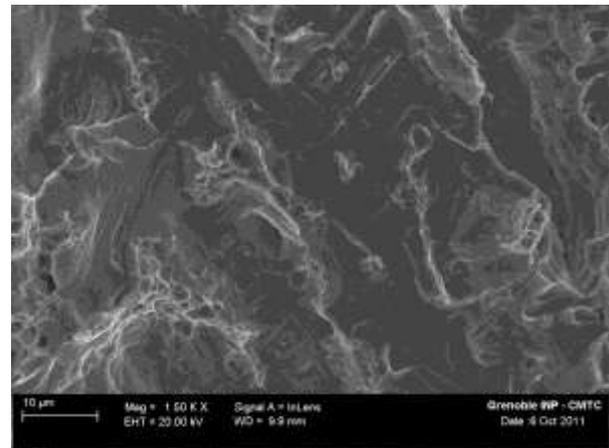
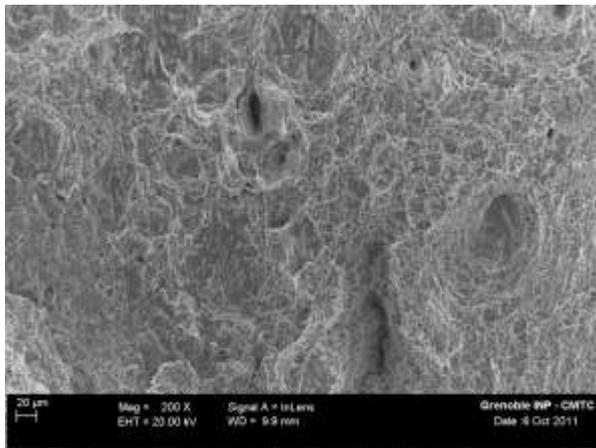


Figure III.15 : Représentation schématique (pas à l'échelle) des différentes fissures observées sur des fractographies des coulées laboratoire : 1) Fissures transversales (ou "splits"), 2) fissures secondaires.

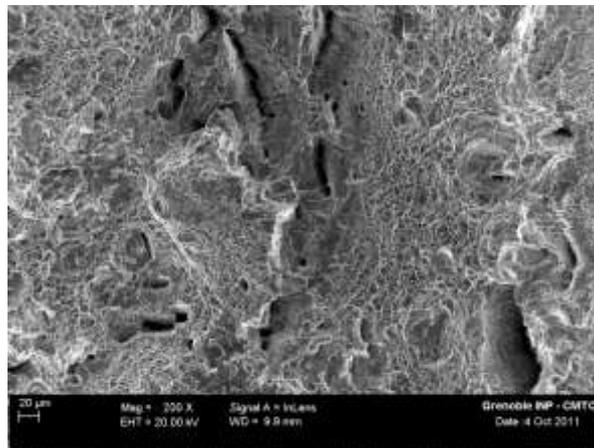


1.4362

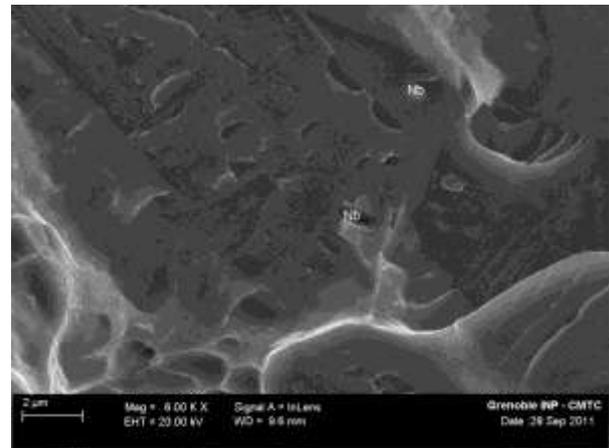
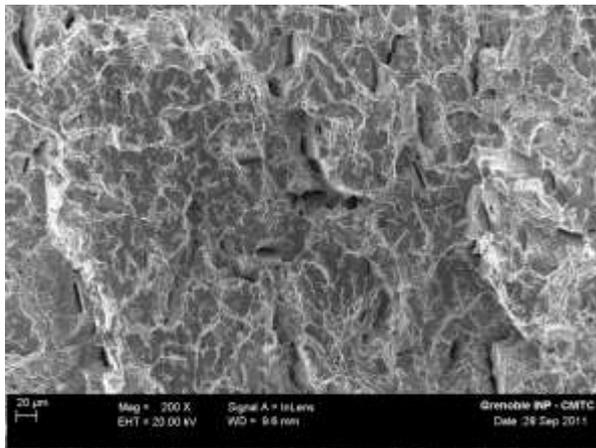


1.4362Nb_Faible

Figure III.16 : Fractographies fragile des essais de résilience à T=-75°C des coulées 1.4362 et 1.4362Nb_Faible, à différents grossissements, montrant les cupules, les zones clivées et les fractures transversales (ou "splits") (MEB/FEG).



1.4362Nb_Moyen

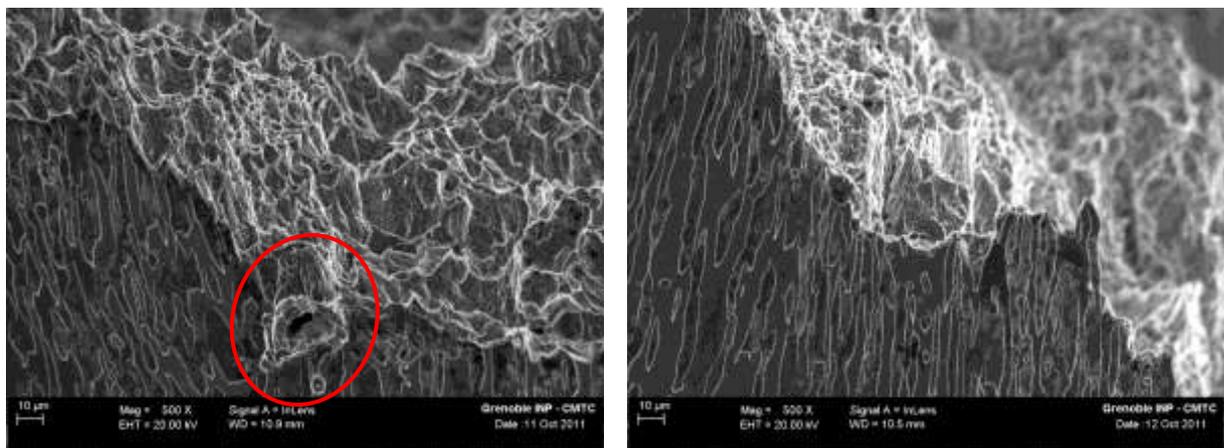


1.4362Nb_Fort

Figure III.17 : Fractographies fragile des essais de résilience à $T=-75^{\circ}\text{C}$ des coulées 1.4362Nb_Moyen et 1.4362Nb_Fort, à différents grandissements, montrant les cupules, les zones clivées et les fractures transversales (ou "splits") (MEB/FEG). La coulée 1.4362Nb_Fort présente une densité et une taille de zones clivées plus importantes que les autres coulées. Les lettres Nb définissent des précipités à base de niobium qui ont clivés.

Les vues en coupes ont été réalisées, elles permettent d'observer au MEB/FEG les fissures transversales (ou "splits"), mais aussi des fissures secondaires (voir *Figure III.18 et III.19*). Ces dernières sont visibles uniquement dans la coulée 1.4362Nb_Fort (voir *Figure III.19*). Cela démontre une plus grande fragilité de cette coulée, car des zones moins sollicitées mécaniquement que le plan principal peuvent se fissurer. Certaines observations microscopiques montrent des précipités dans ces fissures, qui peuvent avoir servi de sites d'amorçage de ces fissures secondaires (voir *Figure III.19*), comme l'a observé Calliari et al. dans un acier superduplex avec une précipitation de phase χ et σ [CBR+11].

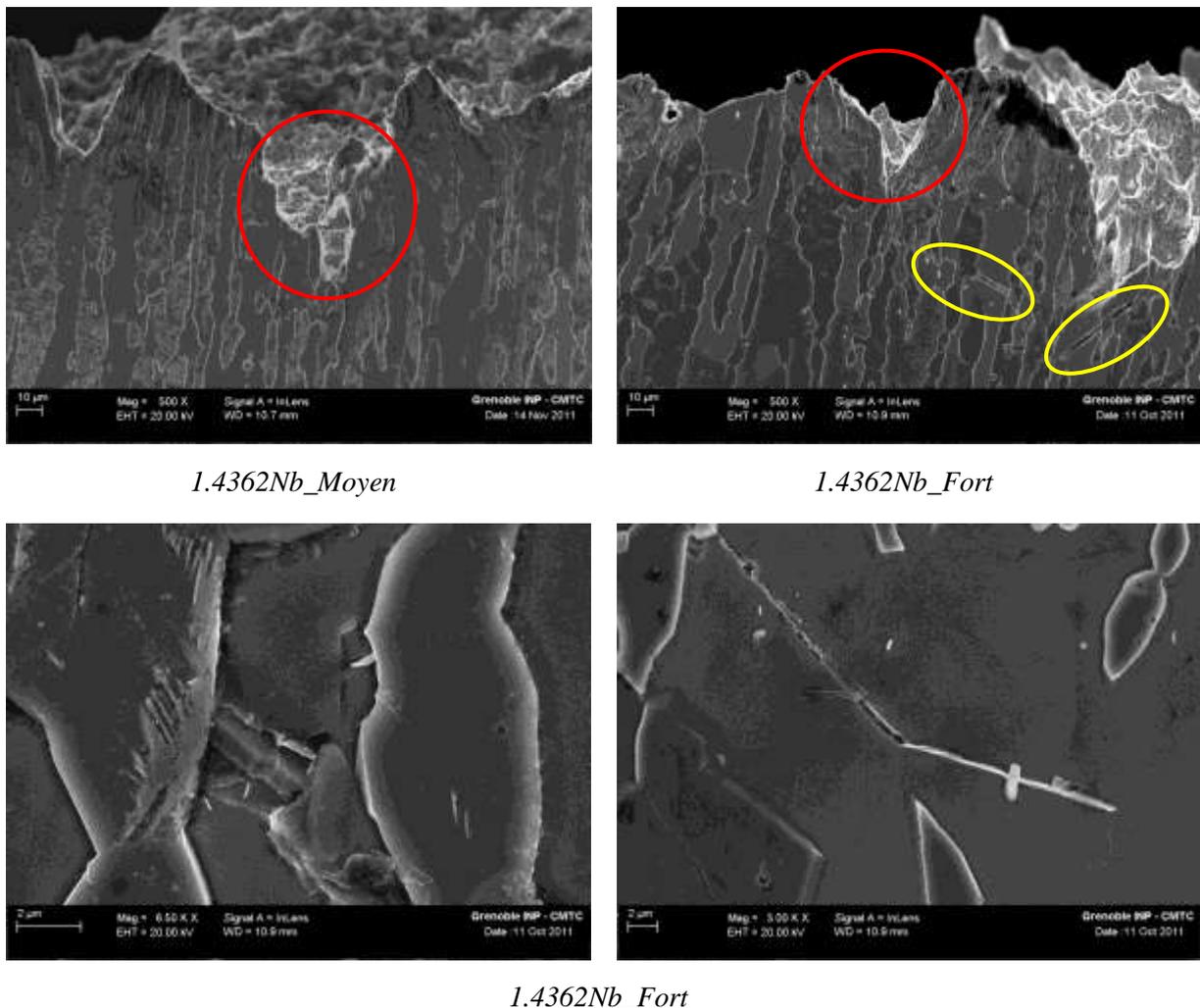
La modification des interactions précipités/matrice entre la coulée 1.4362Nb_Fort et les autres coulées laboratoire enrichies en niobium peut s'expliquer par la taille des précipités. Ces derniers ont une légère influence dans le cas de la coulée ayant 0,128% de niobium. En effet, ils augmentent la température de transition de 10°C environ (voir *Tableau III.3*). Cependant leur effet est accru dans le cas de la coulée 1.4362Nb_Fort du fait de la formation de précipités dans le liquide. L'ensemble de ces précipités accentuent la fragilisation du matériau, comme en témoigne la température de transition ductile/fragile et l'apparition de fissures secondaires (voir *Tableau III.3* et *Figure III.19*). Les précipités de grandes dimensions semblent favoriser l'amorçage de ces fissures, comme le montre la *figure III.19*. L'amorçage des fissures secondaires peut être dû à une décohésion entre la matrice et le précipité (voir *Figure III.19*).



1.4362

1.4362Nb_Faible

Figure III.18 : Micrographies sur des sections transversales au plan de rupture des fractures des coulées 1.4362, et 1.4362Nb_Faible à -75°C. Le cercle rouge délimite une fissure transversale. Aucune fissure secondaire n'est observée sous la surface. L'austénite apparaît en gris foncé et la ferrite en gris clair (MEB/FEG).



1.4362Nb_Moyen

1.4362Nb_Fort

1.4362Nb_Fort

Figure III.19 : Micrographies sur des sections transversales au plan de rupture des fractures des coulées 1.4362Nb_Moyen et 1.4362Nb_Fort à -75°C. Les fissures transversales sont observées dans les deux coulées (cercles rouges). La coulée 1.4362Nb_Fort présente de nombreuses fissures secondaires (cercles jaunes), qui s'amorcent à partir des précipités. L'austénite apparaît en gris foncé et la ferrite en gris clair (MEB/FEG).

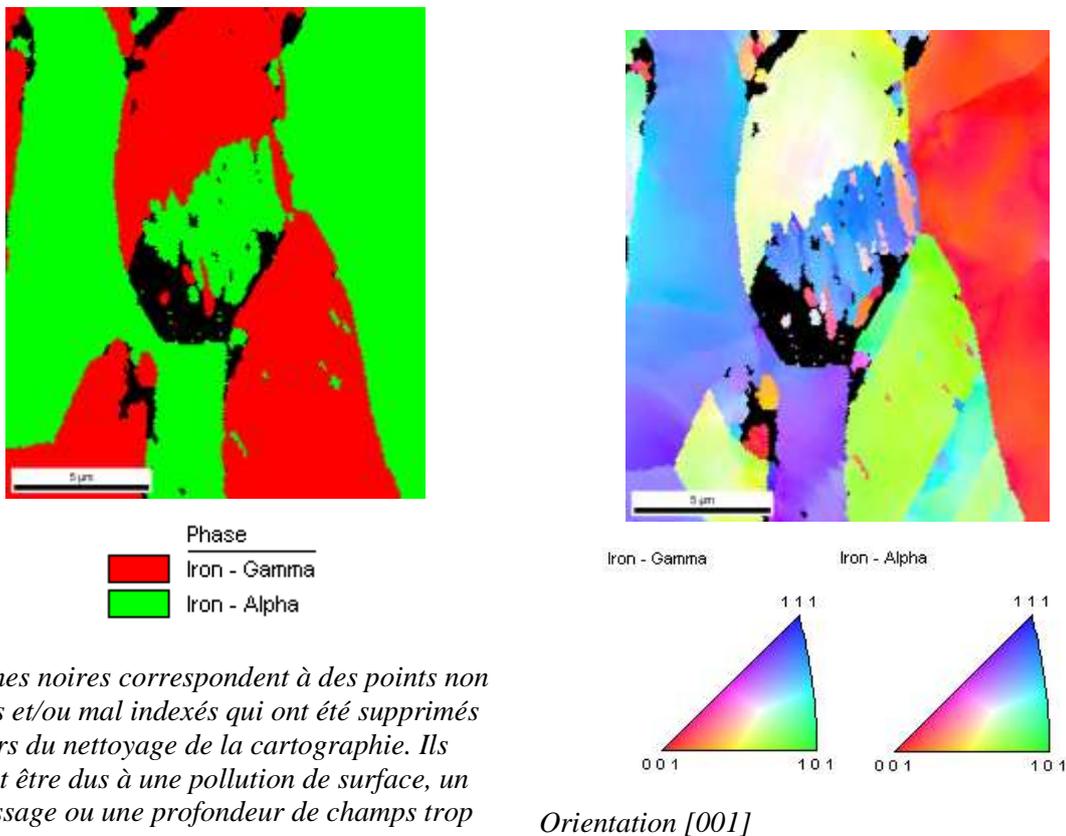
En conclusion, au vu des courbes de transition ductile/fragile et des températures de transition, une hypothèse peut être formulée. Un ajout de niobium engendre une précipitation, qui diminue la résilience du matériau dans la zone ductile par rupture de ces mêmes précipités, engendrant la formation de cavités, favorisant ainsi l'amorçage des fissures. Un ajout croissant de niobium jusqu'à 0,128%Nb, engendre une augmentation de la taille et de la densité des précipités, augmentant ainsi la probabilité qu'ils se rompent lors d'essai de résilience Charpy-V. Ce phénomène est accru pour 0,244%Nb dû à une précipitation eutectique formant des amas de précipités. Les précipités à base de niobium n'interviennent pas uniquement dans le domaine ductile, ils influencent aussi la résilience à

basse température dans le domaine fragile. La faible densité de précipités et la petite taille de ces derniers pour les coulées ayant une teneur inférieure ou égale à 0,066%Nb, font que les précipités n'ont pas d'influence sur la résilience dans le domaine fragile, car le comportement de la coulée enrichie au niobium 1.4362Nb_Faible est similaire à celui du 1.4362, de ce fait c'est le comportement de la matrice face à la sollicitation de l'essai de résilience Charpy-V qui va définir la résilience de la coulée. Un ajout modéré de niobium (0,128%Nb) va engendrer une augmentation de la température de transition due à une précipitation plus dense, et à des précipités ayant des dimensions supérieures à ceux de la coulée n'ayant que 0,066% de niobium. Un ajout important de niobium (0,244%Nb) va engendrer une précipitation néfaste pour la résilience par la formation de précipités eutectiques de grandes dimensions, engendrant la formation de fissures secondaires lors de l'essai de résilience. Dans le domaine fragile au vu des observations en coupe, les précipités de la coulée 1.4362Nb_Fort favorisent l'amorçage de fissures secondaires par décohésion avec la matrice.

III.2.2 Martensite d'écrouissage

Lors des observations en coupe il a été observé sous la surface un faciès d'attaque différent dans l'austénite révélant la présence d'une troisième phase. Cette dernière n'est pas observée dans la ferrite. Les acquisitions EBSD effectuées sur la coupe d'une éprouvette de résilience de la coulée 1.4362Nb_Faible ayant subi un test de résilience Charpy-V à 20°C, montrent que cette troisième phase est sous forme d'aiguille dans l'austénite et qu'elle est indexée comme de la ferrite (voir *Figure III.20*). A l'aide des figures de pôles inverses et des figures de pôles, il a été mis en évidence une relation d'orientation Kurdjumov-Sachs (K-S) entre l'austénite et la troisième phase (voir *Figure III.20 et III.21*) :

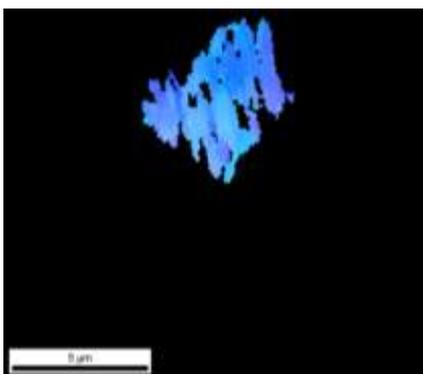
$\{111\}_{\gamma} // \{101\}_M$, et $\langle 110 \rangle_{\gamma} // \langle 111 \rangle_M$ (Relation d'orientation K-S)



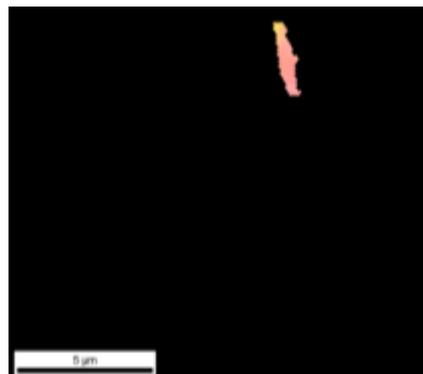
Les zones noires correspondent à des points non indexés et/ou mal indexés qui ont été supprimés au cours du nettoyage de la cartographie. Ils peuvent être dus à une pollution de surface, un écrouissage ou une profondeur de champs trop importante.

Répartition des phases

Figure de pôle inverse (IPF) des grains

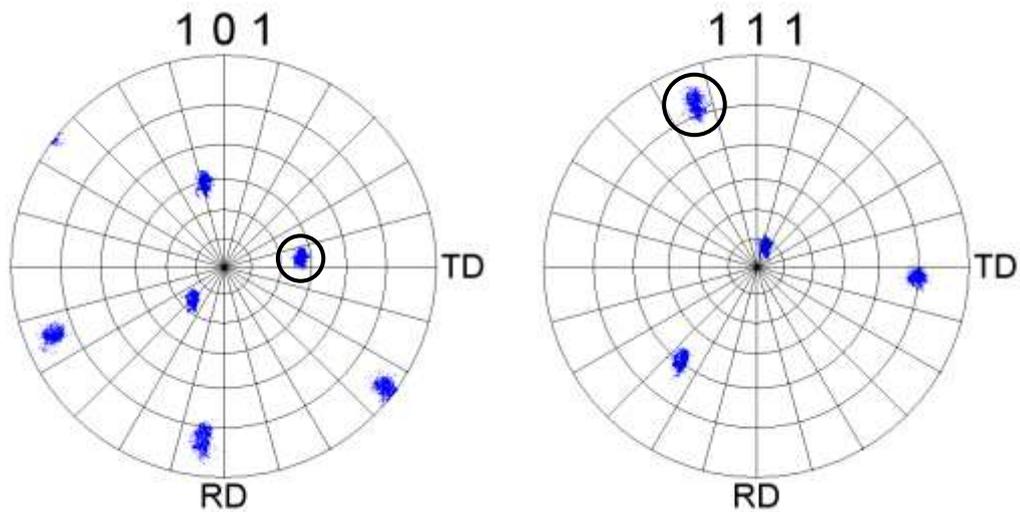


IPF de la ferrite (martensite)

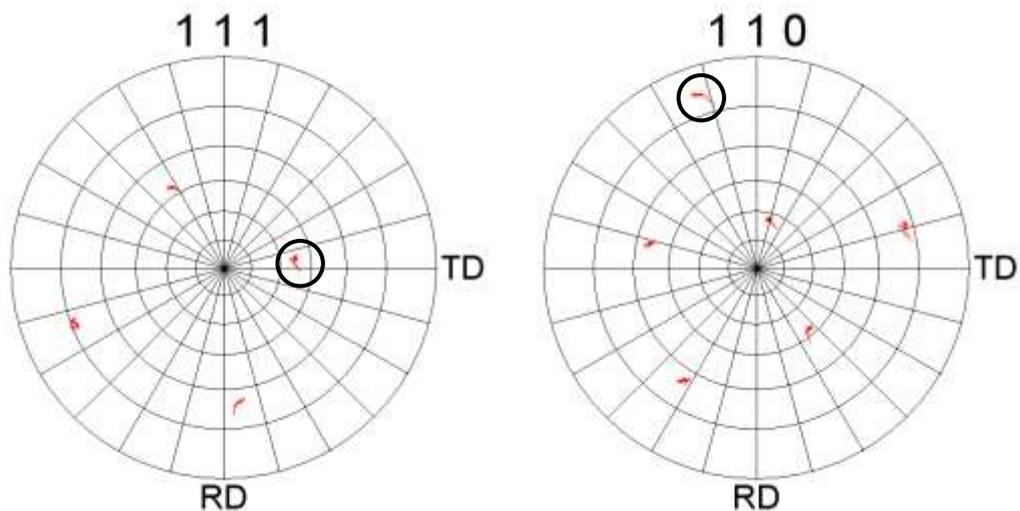


IPF de l'austénite

Figure III.20 : Cartographies EBSD d'un échantillon de résilience de la coulée 1.4362Nb_Faible testé à 20°C. La troisième phase qui se révèle être de la martensite d'écrouissage est indexée comme de la ferrite. La martensite est tétragonale ($c \neq a = b$), sa tétragonalité est faible due à la teneur en carbone très faible dans les aciers austéno-ferritiques, et donc la martensite est indexée comme de la ferrite.



Iron Alpha (Martensite) : Grain ferritique (martensitique)



Iron Gamma : Grain austénitique

Figure III.21 : Dépouillement de la cartographie EBSD d'un échantillon de résilience de la coulée 1.4362Nb_Faible testé à 20°C : figures de pôles pour les orientations 101 et 111 pour le grain ferritique (martensite) (voir *Figure III.20*), et les orientations 111 et 110 pour le grain austénitique (voir *Figure III.20*). Les pôles communs sont indiqués à l'aide de cercles noir.

L'une des phases possible, répondant à la relation de Kurdjumov-Sachs (K-S) avec l'austénite est la martensite [Kra80]. En effet, en dessous d'une température M_s l'austénite peut se transformer en martensite. Cependant au vu des températures de M_s de chaque coulée laboratoire, déterminées à partir de la formule utilisée par Ugitech (III.3), cette réaction n'est pas possible (voir *Tableau III.4*). Toutefois la transformation en martensite de l'austénite est possible pour des températures plus élevées lors de sollicitations mécaniques,

c'est de la martensite d'écroissage [LBB90]. Le Md30, température à laquelle se forme 50% de martensite pour une déformation vraie de 30% à froid (III.4), montre que la martensite d'écroissage peut se former à l'ambiante quelle que soit la coulée laboratoire (voir *Tableau III.4*). Les écarts de températures de Md30 entre les quatre coulées laboratoire sont négligeables. L'austénite est donc instable et peut se transformer en martensite à l'ambiante au cours de sollicitations mécaniques quelleque soit la coulée.

$$M_s = 502 - 810C - 1230N - 13Mn - 30Ni - 12Cr - 54Cu - 46Mo \quad (III.3)$$

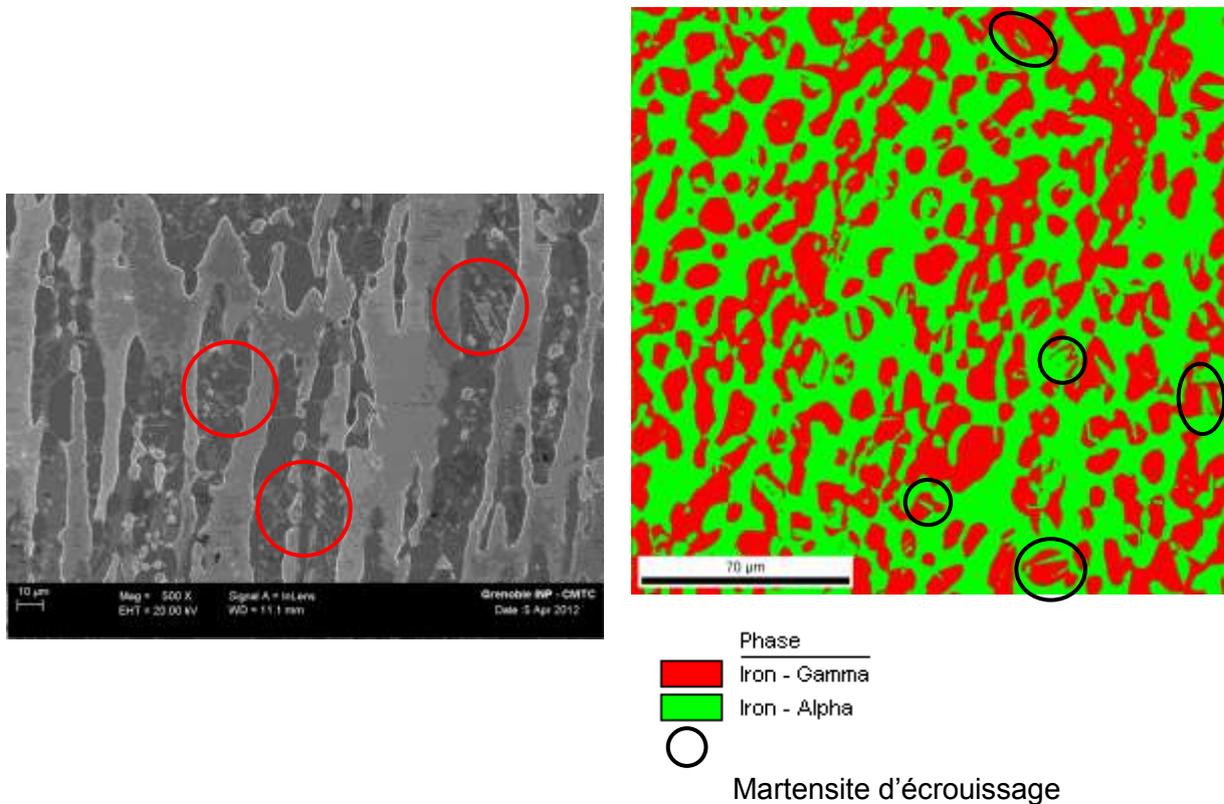
$$Md_{30} = 551 - 462(C + N) - 9.2 Si - 8.1 Mn - 13.7 Cr - 29 Ni - 29 Cu - 18.5 Mo \quad (III.4)$$

Coulée	1.4362	1.4362Nb_Faible	1.4362Nb_Moyen	1.4362Nb_Fort
Ms (°C)	-112	-117	-125	-135
Md30 (°C)	33	28	24	20

Tableau III.4 : Calculs des températures Ms et Md30 de l'austénite des différentes coulées laboratoire à partir des formules (III.3 et III.4). Le calcul s'effectue pour la composition de l'austénite (éléments en solution et donc non-combinés sous forme de composés après le recuit de 980°C 3h, déterminés à l'aide de Thermo-Calc).

La formation de martensite d'écroissage met en avant l'instabilité de l'austénite des coulées laboratoire. Cette dernière est corroborée par la formation de martensite lors des préparations métallographiques d'échantillons (découpe et polissage), mise en évidence par une étude sur le ratio austénite/ferrite à l'aide de l'EBSID et de mesures d'aimantation sur des échantillons bruts et polis (voir *Figure III.22*).

En conclusion, les observations MEB/FEG couplées à des cartographies EBSD, ont permis de mettre en évidence que l'austénite se transforme en martensite d'écroissage, lorsque l'austénite se déforme au cours de sollicitations mécaniques, en particulier lors d'essais de résilience. L'épaisseur affectée par cette transformation est difficilement accessible du fait que la préparation des échantillons pour observations microscopiques (découpe et polissage) entraîne la formation de martensite d'écroissage, révélant ainsi une très grande instabilité de l'austénite.



1.4362Nb_Faible

1.4362

Figure III.22 : Observation en sens travers de la formation de martensite d'écroissage pour 1.4362Nb_Faible ayant subi un polissage plus sévère (force exercée pour le polissage plus importante). L'austénite est en gris foncé, alors que la ferrite est en gris clair, des aiguilles grises de martensite sont visibles dans l'austénite (indiquées dans des cercles rouges) (MEB/FEG). Échantillon 1.4362 repoli par Ugitech présentant de la martensite d'écroissage. Sur la cartographie de phases faite à l'EBS, quelques exemples de localisation de martensite sont indiqués dans les cercles noirs.

III.3 Corrosion

Nous avons vu que l'ajout de niobium a pour effet de dégrader la résilience des coulées laboratoire. Cette diminution de résilience a été attribuée aux précipités de phase Z. Or cette phase de formule chimique $Nb_2Cr_2N_2$, est riche en chrome, et peut donc avoir aussi une influence sur la résistance à la corrosion. De plus certains auteurs ont montré, pour un acier inoxydable austénitique enrichi en azote et en niobium, que la phase Z est moins noble que la matrice et peut subir une attaque sélective [GAFFB10]. Pour évaluer les effets de la phase Z, des essais de corrosion par piqûres ont été effectués. La *figure III.23* montre l'évolution de la densité de courant en fonction du potentiel imposé pour les quatre coulées laboratoire.

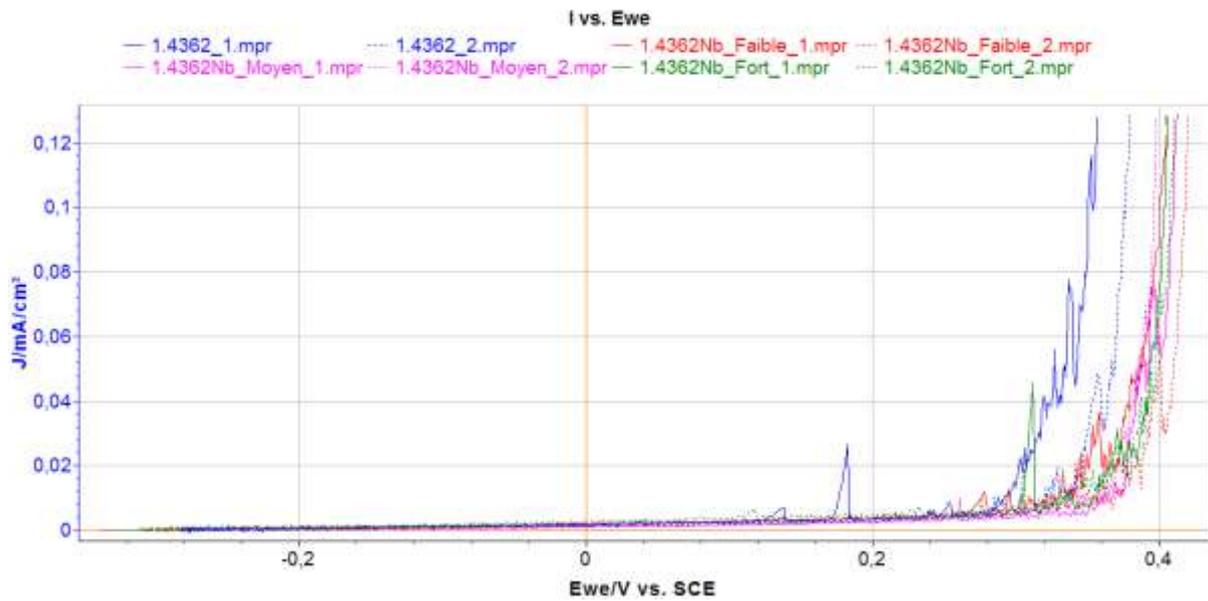


Figure III.23 : Courbes (Logiciel EC-Lab) représentant l'évolution de la densité de courant en fonction du potentiel pour les quatre coulées laboratoire. Deux essais sont effectués pour vérifier la reproductibilité. Solution NaCl à 5%_(mas.) à 35°C avec un pH=6,6.

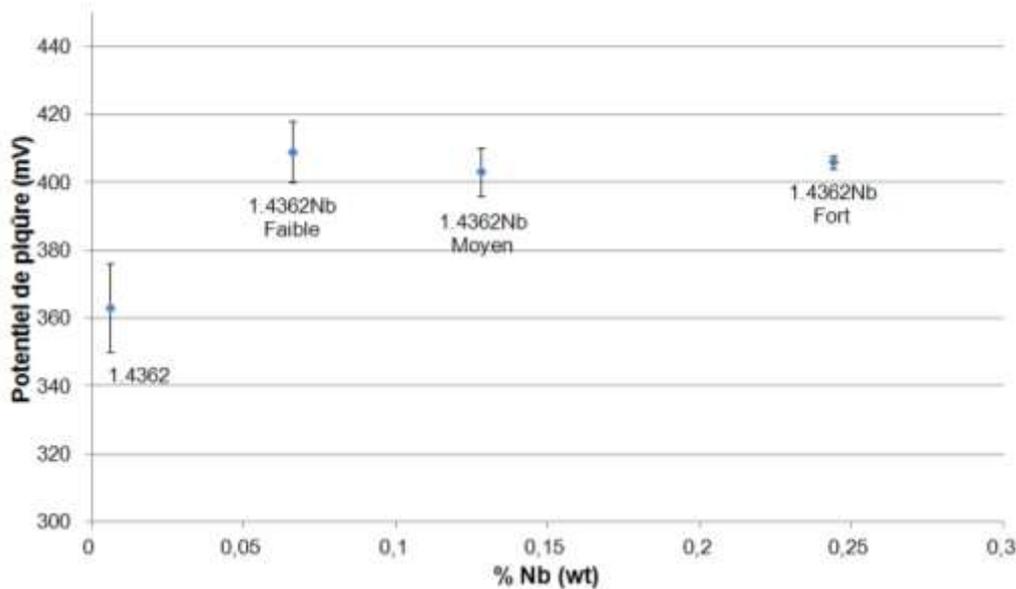


Figure III.24 : Évolution du potentiel de piqûre moyen en fonction de la teneur en niobium des coulées laboratoire. Seule la différence de 40 à 50mV entre le 1.4362 et les autres coulées laboratoire peut être significative. Cet écart est dû à des teneurs en chrome, et en molybdène inférieures dans le 1.4362 par rapport aux coulées enrichies en niobium.

La *figure III.23* met en avant la bonne reproductibilité des essais. Seule la différence de potentiel de piqûre entre la coulée sans niobium et celles avec niobium peut être significative (de 40 à 50mV), comme le montre la *figure III.24*. Toutefois l'étude du PREN (le PREN est défini au *Chapitre I.2.2. équation 1.6 (p.37)*) montre que cette différence de comportement peut être attribuée à des variations de compositions des coulées laboratoire en chrome et en molybdène, plutôt qu'au taux de niobium (voir *Tableau III.5*). En effet, la coulée 1.4362 qui d'après les résultats de corrosion par piqûres semble être la moins résistante, a des teneurs en chrome et en molybdène plus faibles, et un donc PREN inférieur aux autres coulées. De plus, le molybdène est connu pour accroître la résistance à la corrosion par piqûres [LBB90]. Les potentiels de piqûres varient de la même manière que le PREN. De ce fait les variations de la résistance à la corrosion par piqûres, s'expliquent par des légers écarts de compositions et non par l'effet des précipités de phase Z.

Coulée	%Cr (massique)	%Mo (massique)	%N(*) (massique)	PREN
1.4362	22,09	0,19	0,107	24,4
1.4362Nb_Faible	22,22	0,302	0,123	25,0
1.4362Nb_Moyen	22,25	0,315	0,131	25,1
1.4362Nb_Fort	22,35	0,303	0,147	25,1

$$PREN = Cr + 3,3 \times Mo + 16 \times N$$

Tableau III.5 : Calcul du PREN pour les coulées laboratoire en fonction de la teneur en chrome, en molybdène et en azote. (*) Pour l'azote c'est la teneur en solution solide qui est à prendre en compte, c'est-à-dire, en élément "libre" non combiné sous formes de composés.

En conclusion, le niobium semble ne pas affecter la résistance à la corrosion par piqûres, malgré la précipitation de phase Z ($Nb_2Cr_2N_2$) riche en chrome, ce qui peut s'expliquer par une homogénéisation des éléments dans la matrice au cours du traitement thermique de 3h à 980°C (3980), effaçant les gradients en chrome autour des précipités.

III.4 Conclusions

L'ajout de niobium dans les coulées laboratoire affecte la microstructure, principalement la précipitation. En effet, il a été mesuré par aimantation une fraction volumique en ferrite similaire, et au MEB/FEG des largeurs de bandes ferritiques et austénitiques proches d'une coulée à une autre. De ce fait la seule différence remarquable est la formation de précipités de phase Z, dont le nombre et la taille varient avec la quantité de niobium ajoutée dans la coulée. Pour une teneur de 0,244% de niobium, il se forme des précipités eutectiques de plus grandes dimensions.

La précipitation diminue la résilience dans le domaine ductile par rupture de ces derniers, engendrant la formation de cavités qui servent de sites d'amorçage de fissures. Plus les précipités ont des dimensions importantes et plus la probabilité qu'ils se rompent lors d'une sollicitation mécanique est grande.

Les précipités de grandes dimensions présents dans les coulées à 0,128% et 0,244% de niobium augmentent la température de transition. Cependant la précipitation eutectique de la coulée à 0,244%Nb affecte plus sévèrement la résilience, et la température de transition ductile/fragile qui est nettement plus élevée. Cette différence est due à la formation de fissures secondaires. Ces dernières s'amorcent sur les précipités de grandes dimensions. L'amorçage peut être dû à une décohésion entre la matrice et le précipité.

Les précipités de phase Z ($Nb_2Cr_2N_2$) observés dans les coulées laboratoire sont riches en chrome, ils peuvent donc avoir un effet sur la résistance à la corrosion par piqûres. Or les essais ont montré que les seules différences observées sont dues aux légères variations de compositions chimiques des quatre coulées laboratoire.

De ce fait seule la résilience est un paramètre discriminant parmi les deux propriétés d'usage testées. Afin d'avoir une nuance riche en précipités à base de niobium, sans pour autant avoir une forte dégradation de la résilience, et une trop grande augmentation de la température de transition ductile/fragile, la teneur en niobium de la coulée laboratoire 1.4362Nb_Moyen (0,128%Nb) semble être la plus indiquée. Ces conclusions permettent de définir la teneur en niobium des coulées industrielles.

III.5 Références

[CBR⁺11] I. Calliari, M. Breda, E. Ramous, K. Brunelli, M. Pizzo, and C. Menapace. Effect of the isothermal ageing on impact toughness in a zeron 100 sdss. In *7th european Stainless Steel conference*, 2011.

[EIMG08] M.P. Esteban, A. Iza-Mendia, and I. Gutiérrez. Anisotropy in the mechanical properties of two duplex stainless steels with different phase balance. In *6th European Stainless Steel Conference*, 2008.

[ESA⁺06] J. Erneman, M. Schwind, H.-O. Andrén, J.-O. Nilsson, A. Wilson, and J. Agren. The evolution of primary and secondary niobium carbonitrides in aisi 347 stainless steel during manufacturing and long-term ageing. *Acta Materialia*, 54(1):67 – 76, 2006.

[GAFFB10] E.J. Giordano, N. Alonso-Falleiros, I. Ferreira, and O. Balancin. Electrochemical behavior of two austenitic stainless steel biomaterials. *Rem: Revista Escola de Minas*, 63(1):159–166, JAN-MAR 2010.

[HF68] H.W. Hayden and S. Floreen. The deformation and fracture of stainless steels having microduplex structures. *Transactions of the ASM*, 61:474–488, 1968.

[Kra80] G. Krauss. *Principles of Heat Treatment of Steel*. American Society for Metals, 1980.

[LBB90] P. Lacombe, B. Baroux, and G. Beranger. *Les aciers inoxydables*. Les éditions de la Physique 1990.

[LW95] C.A. Lewis and P.J. Withers. Weibull modelling of particle cracking in metal matrix composites. *Acta Metallurgica et Materialia*, 43(10):3685 – 3699, 1995.

[Mar80] J.W. Martin. *Micromechanisms in particle-hardened alloys*. Press Syndicate of the University of Cambridge, 1980.

[MMGB10] N. Meyer, M. Mantel, A. Gauthier, and C. Bourgin. Long term aging of various duplex stainless steels between 250°C and 400°C- relationship between toughness measurements and metallurgical parameters. In *Duplex World 2010*, 2010.

[SSW06] Henrik Sieurin, Rolf Sandström, and Elin Westin. Fracture toughness of the lean duplex stainless steel Idx 2101. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37:2975–2981, 2006. 10.1007/s11661-006-0179-7.

[VLBM97] Bénédicte Verhaeghe, François Louchet, Yves Bréchet, and Jean-Paul Massoud. Damage and rupture mechanisms in an austenoferritic duplex steel. *Acta Materialia*, 45(5):1811 – 1819, 1997.

Chapitre IV. Relation entre microstructures et propriétés d'emploi sur barres industrielles

Les essais menés sur les différentes coulées laboratoire ont permis de mettre en évidence que le meilleur compromis entre précipitation et résilience, se situe au niveau de 0,128%Nb parmi les quatre teneurs en niobium testées. Les coulées industrielles caractérisées dans cette partie ont une teneur en niobium proche de cette valeur. Ces dernières vont permettre à l'aide d'essais de résilience Charpy-V de vérifier si la tendance observée sur les coulées laboratoire se confirme sur les coulées industrielles, entre deux nuances d'aciers inoxydables austéno-ferritique sans molybdène (appelé lean-duplex, pour simplifier dans ce manuscrit elles seront appelées duplex) : la première nuance étant sans niobium (1.4362) et la deuxième étant enrichie en cet élément (1.4362Nb ≈ 0,120%Nb). Les essais permettant de caractériser l'usinabilité seront également détaillés dans cette partie. Mais au préalable, il est nécessaire de préciser la microstructure des coulées industrielles à l'aide d'observations microscopiques et de les confronter à des calculs thermodynamiques, indiquant les phases présentes à l'équilibre aux différentes températures de traitements.

IV.1 Microstructures des barres industrielles

IV.1.1 Barres industrielles de diamètre 10mm

IV.1.1.1 États initiaux

Les premières commandes industrielles mises à disposition pour cette étude sont des barres étirées en diamètre 10mm (voir *Tableau IV.1*) :

	Numéro de coulée	Diamètre laminé	Température, durée, refroidissement	Diamètre final, obtenu par étirage à froid
1.4362 3980 Ø10	844074	10,5mm	980°C 3h, suivi d'une trempe à l'eau	10mm
1.4362Nb HTTr Ø10	816123	10,5mm	Hypertrempé Train, à partir de la température de fin de laminage	10mm
1.4362Nb 3980 Ø10	816123	10,5mm	980°C 3h, suivi d'une trempe à l'eau	10mm

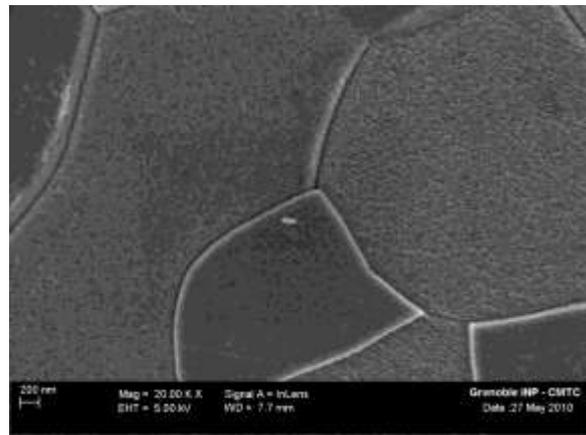
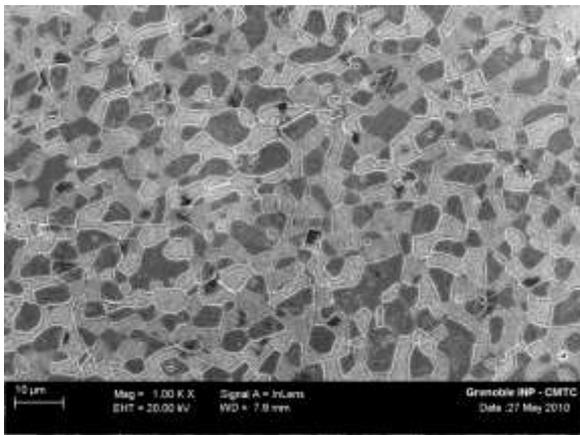
Tableau IV.1 : Récapitulatif des barres industrielles Ø10 mises à disposition. Dans ce tableau il est décrit le numéro de coulée, le diamètre laminé, le traitement thermique et le diamètre final après l'étirage. Les compositions des coulées industrielles sont décrites dans le *tableau II.3* du *Chapitre II.1.1.2* (p.58).

La *figure IV.1* présente les microstructures des trois lots de barres. Les barres industrielles 1.4362 3980 Ø10 ont une structure recristallisée homogène après 3h à 980°C (voir *Figure IV.1*), avec peu de précipités (voir *Figure IV.1*). Les spectres EDS montrent que les quelques précipités repérés sont riches en chrome et en azote, et peuvent donc être des nitrures de chrome Cr₂N. La *figure IV.1* montre une structure très hétérogène (morphologie et taille des phases) pour les barres industrielles 1.4362Nb HTTr Ø10, mais aussi des précipités riches en niobium (voir *Figure IV.1*). Les spectres EDS révèlent l'existence de deux familles de précipités :

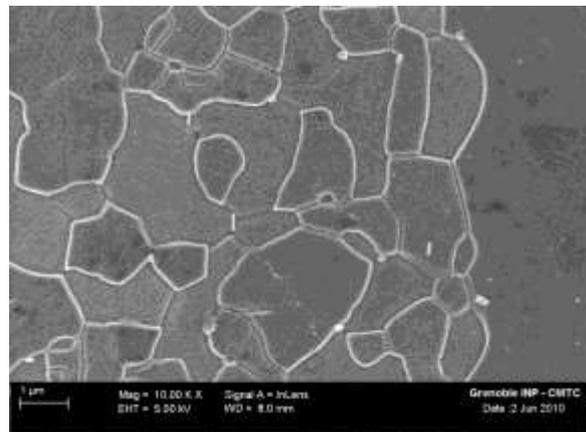
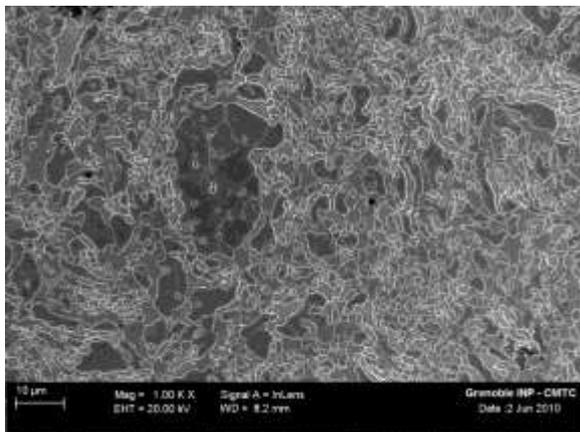
- des précipités dont le spectre EDS ne fait apparaître que du niobium (les éléments légers tels que le carbone et l'azote étant peu détectés dans les conditions d'observations EDS), sont vraisemblablement des précipités de type Nb(C,N) (voir la confirmation dans le *Chapitre IV.1.1.2.a4*) (p.122)) lors d'une étude au MET)
- des précipités dont le spectre EDS fait apparaître du chrome et du niobium (les éléments légers tels que le carbone et l'azote étant peu détectés dans les conditions d'observations EDS), sont vraisemblablement des précipités de phase Z de stœchiométrie Nb₂Cr₂N₂ (voir la confirmation dans le *Chapitre IV.1.1.2.a4*) (p.122)) lors d'une étude au MET)

La microstructure des barres industrielles de 1.4362Nb 3980 Ø10 est plus homogène, dû au traitement thermique et présente une précipitation très majoritaire de phase Z (voir *Figure IV.1*). Malgré le traitement thermique à 980°C pendant 3h, la fraction volumique de ferrite mesurée par aimantation est proche de celle des barres industrielles hypertrempées :

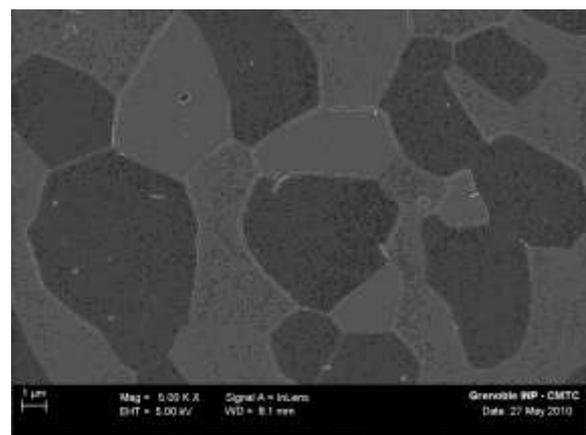
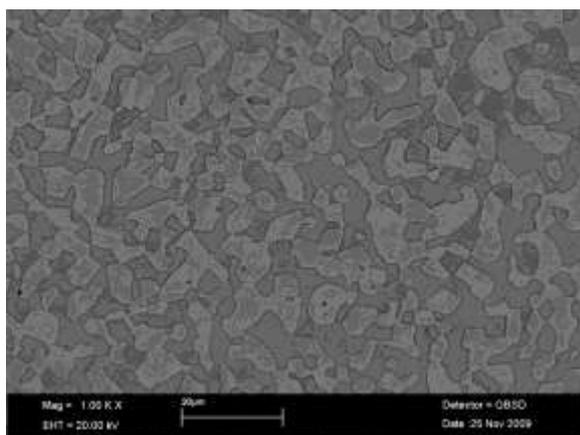
- 47% de ferrite pour 1.4362Nb HTTr Ø10
- 48% de ferrite pour 1.4362Nb 3980 Ø10



1.4362 3980 Ø10



1.4362Nb HTTr Ø10



Remarque : Austénite en gris clair et ferrite en gris foncé.

1.4362Nb 3980 Ø10

Figure IV.1 : Observations des microstructures en sens travers au MEB/FEG. Le traitement 3980 permet d'homogénéiser la microstructure en comparaison du HTTr. La nuance au niobium présente une fine précipitation. L'austénite apparaît en gris foncé et la ferrite en gris clair.

Des simulations à l'aide de Thermo-Calc (base de données TCFE6) ont été mises en place afin de comprendre la différence de précipitation majoritaire entre 1.4362Nb HTTr Ø10 et 1.4362Nb 3980 Ø10, mais aussi pour vérifier que les nitrures de chrome observés dans les barres 1.4362 3980 Ø10 se forment bien au cours du traitement industriel à 980°C pendant 3h (3980).

La *figure IV.2* représente l'évolution de la fraction volumique des phases stables, en fonction de la température, prédites par le calcul, pour la coulée de 1.4362 (n°coulée : 844074 dont l'analyse est rappelé *tableau II.3* du *Chapitre II.1.1.2* (p.58)). A la température de 980°C Thermo-Calc met en avant la présence de la phase Cr₂N à l'équilibre à la hauteur de 0,3%, ce qui est en bon accord avec les observations expérimentales.

Pour la coulée industrielle 1.4362Nb (n°coulée : 816123 dont l'analyse est rappelé *tableau II.3* du *Chapitre II.1.1.2* (p.58)) Thermo-Calc révèle la présence de deux types de phases riches en niobium (voir *Figure IV.2*) : Nb(C,N) stable entre 1311 et 1170°C et la phase Z (Nb₂Cr₂N₂) stable en dessous de 1170°C. D'après le calcul d'équilibre (voir *Figure IV.2*), il n'y a pas de domaine de température où les deux types de nitrures coexistent. Or, les observations micrographiques montrent que les deux types de précipités sont présents, à la fois sur l'état HTTr Ø10 et sur l'état 3980 Ø10.

Pour comprendre ce désaccord apparent il faut rappeler le procédé de fabrication. Les blooms sont engagés dans le laminoir après réchauffage à une température de 1180°C, qui se situe d'après le calcul dans le domaine de stabilité de Nb(C,N). Le laminage s'effectue dans une gamme de température comprise entre 1180 et 1000°C, se situant dans le domaine de stabilité de la phase Z. Ces étapes sont rapides et ne permettent de transformer qu'une faible proportion des Nb(C,N) en phase Z (Nb₂Cr₂N₂). Ainsi le 1.4362Nb HTTr Ø10 subissant une trempe dès la fin du laminage industriel, voit sa population inclusionnaire riche en niobium rester majoritairement des Nb(C,N). Le 1.4362Nb 3980 Ø10 quant à lui, voit sa population inclusionnaire riche en niobium continuer à se transformer en phase Z (Nb₂Cr₂N₂) au cours du traitement thermique de 3h à 980°C, ce qui explique qu'à l'issue de ce traitement thermique, les inclusions riches en niobium soient très majoritairement des phases Z dans les barres de 1.4362Nb 3980 Ø10.

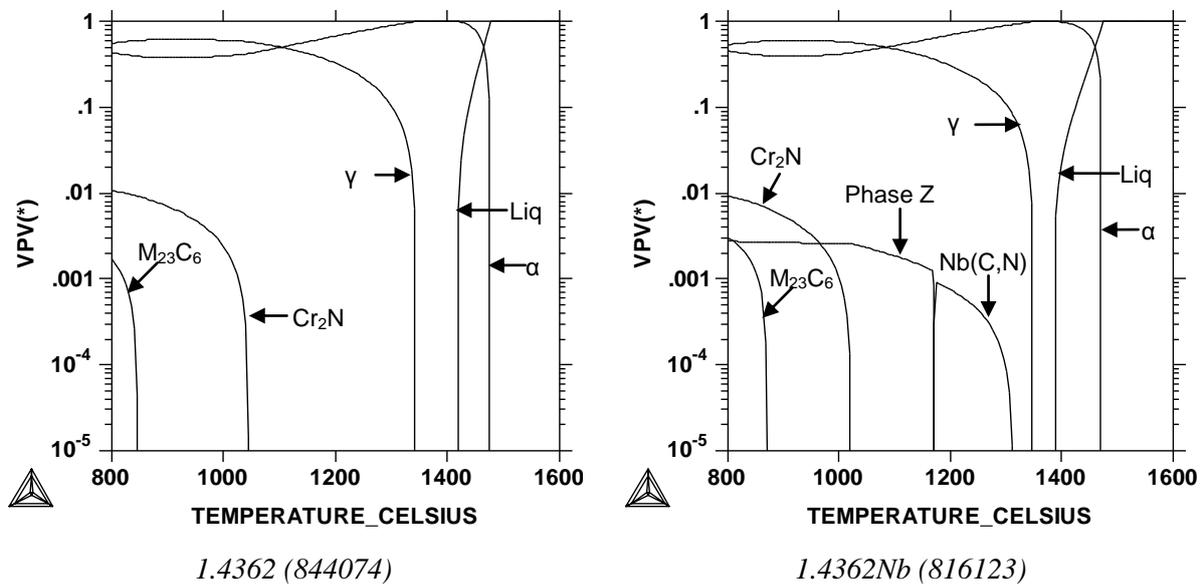


Figure IV.2 : Calculs Thermo-Calc représentant l'évolution des fractions volumiques des phases à l'équilibre dans le système en fonction de la température. Pour 1.4362Nb, le niobium se trouve sous forme de Nb(C,N) au dessus de 1170°C et en phase Z en dessous de 1170°C.

Remarque : Les éléments inclus dans les calculs (Thermo-Calc et base TCFE6) sont : C, Si, Mn, Ni, Cr, Mo, Cu, N, V, W, Fe, +Nb pour la coulée 1.4362Nb.

En conclusion, nous avons caractérisé la précipitation sur les états industriels en Ø10mm. Il a été constaté des différences de nature de précipités entre la nuance sans niobium 1.4362 qui contient des Cr₂N et la nuance 1.4362Nb qui contient des précipités de types Nb(C,N) et/ou phase Z. Pour cette dernière nuance, la proportion des deux familles de précipités dépend de la réalisation d'un traitement thermique après laminage à chaud. Des calculs thermodynamiques ont été réalisés. Même s'ils ne prévoient que l'état d'équilibre total (non atteint expérimentalement), ils permettent d'expliquer qualitativement les tendances observées, notamment la différence de précipitation entre les barres industrielles 1.4362Nb HTTr Ø10 et 1.4362Nb 3980 Ø10.

Dans la suite nous allons nous intéresser à l'évolution de la microstructure du 1.4362Nb (ratio austénite/ferrite et précipitation) avec la température. Nous nous appuyerons sur des calculs d'équilibre pour interpréter les résultats.

IV.1.1.2 Evolution des microstructures avec la température – Nuance 1.4362Nb

Des traitements isothermes à différentes températures entre 1300°C et 1100°C par pas de 50°C ont été mis en place dans un four tubulaire. La petite taille des échantillons employés permet une homogénéisation rapide de la température. Pour chaque température, deux

durées de maintien ont été effectuées : 30min, et 3h. Les traitements sont interrompus par une trempe à l'eau destinée à figer la microstructure présente à haute température.

Les essais ont été réalisés à partir de l'état initial traité 3h à 980°C, plus homogène que l'état hypertrempé HTTr.

a) Observation de la microstructure au microscope électronique à balayage (MEB/FEG) et à transmission (MET)

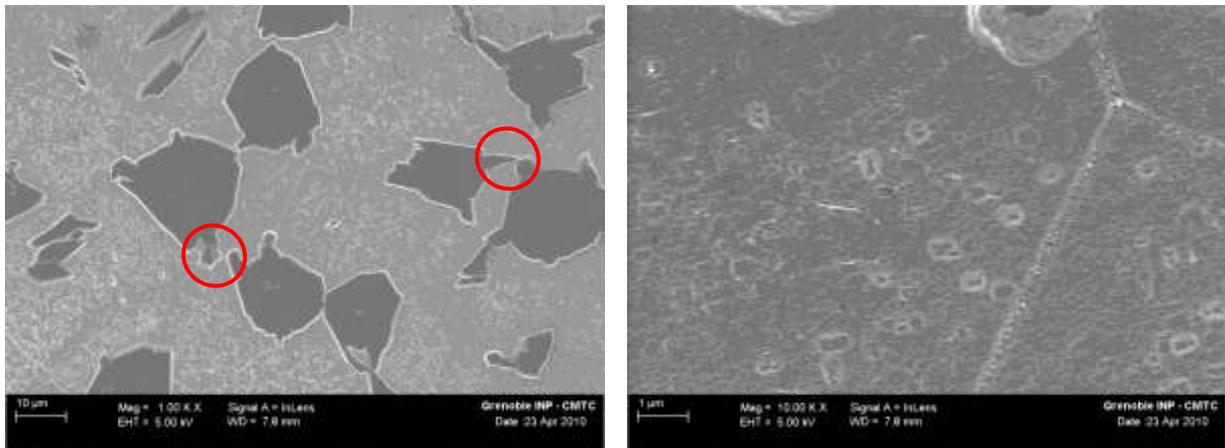
a1) Traitement thermique à 1300°C

Par rapport à l'état initial 1.4362Nb 3980 Ø10, **le traitement thermique à 1300°C** conduit à un grossissement important des grains de ferrite et d'austénite (voir *Figure IV.3*). Le traitement thermique engendre aussi d'importantes modifications de l'état de précipitation :

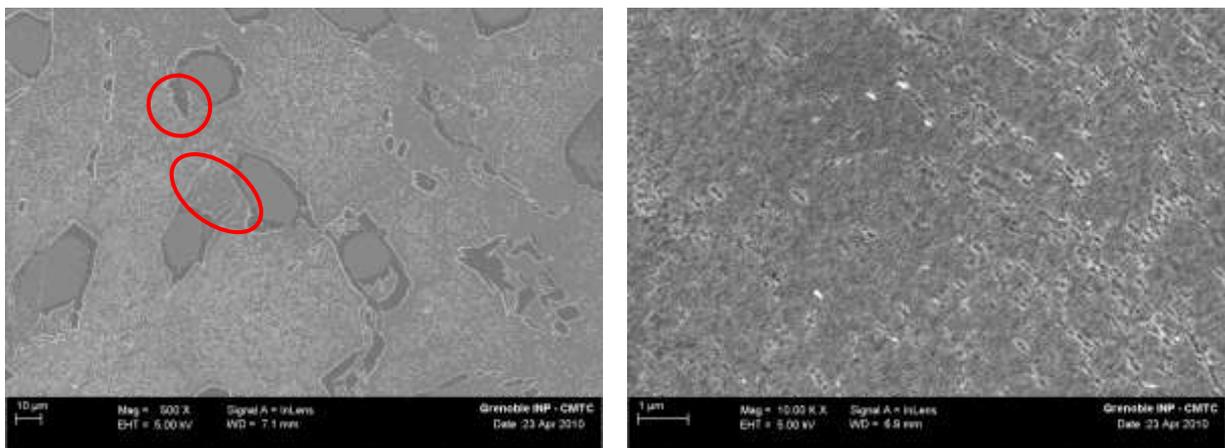
- la phase Z a presque entièrement disparue, remplacée par le carbonitride Nb(C,N) (voir *Figure IV.4*).
- la quantité de précipités à base de niobium a fortement diminué et leur taille est bien inférieure à celle initiale (voir *Figure IV.3*).

Ces deux observations sont en phases avec les calculs Thermo-Calc qui indiquent que la température de 1300°C est proche de la température de remise en solution complète des Nb(C,N), qui est de $\approx 1311^\circ\text{C}$ (voir *Figure IV.2*).

Par ailleurs, il est possible de remarquer sur le pourtour des grains d'austénite, la présence d'aiguilles d'austénite de Widmanstätten formées probablement au cours de la trempe, mais aussi de nombreux précipités au sein de la ferrite. Ces derniers peuvent être des nitrures de chrome qui se sont formés au cours de la trempe, comme l'austénite de Widmanstätten (voir *Figure IV.3*). Les Cr₂N se forment au cours de la trempe car la solubilité de l'azote dans la ferrite diminue fortement au cours du refroidissement. Seulement un petit nombre de ces derniers peut être observé car les autres se sont très probablement détachés de la matrice lors de la préparation, comme le montrent les nombreux faciès d'attaques dans la ferrite (voir *Figure IV.3*).

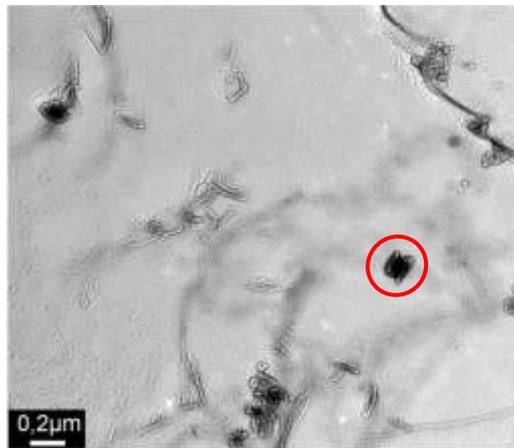


1.4362Nb 3980 Ø10 après un traitement thermique à 1300°C pendant 30min (Trempe à l'eau)

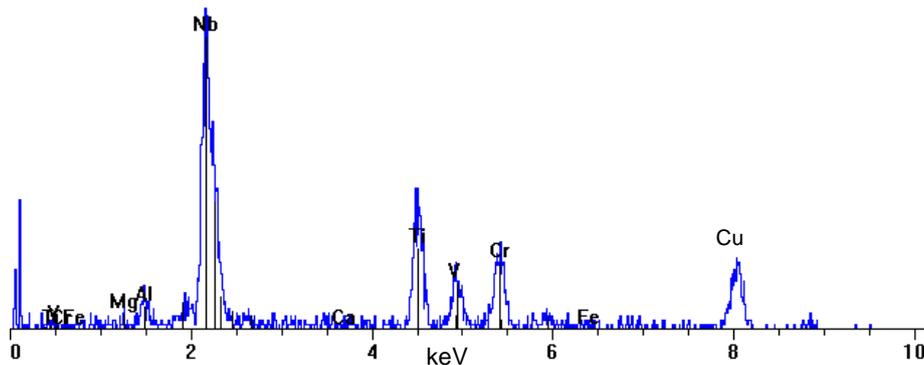


1.4362Nb 3980 Ø10 après un traitement thermique à 1300°C pendant 3h (Trempe à l'eau)

Figure IV.3 : Observations MEB/FEG des microstructures en sens travers. Quelques précipités riches en niobium sont visibles à fort grandissement (précipitation majoritaire : Nb(C,N)). La température de 1300°C est proche de la température de remise en solution complète des Nb(C,N). La trempe a engendré la formation d'austénite de Widmanstätten (cercles rouges), et des nitrures de chrome. L'austénite apparaît en gris foncé et la ferrite en gris clair.



Précipité de Nb(C,N)



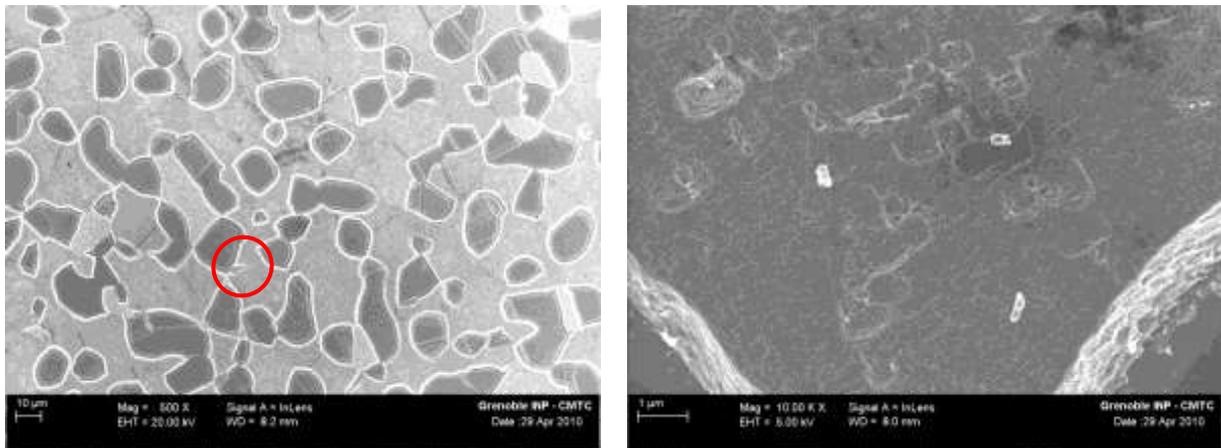
Spectre EDS correspondant à un précipité de Nb(C,N)

Figure IV.4 : Observation au MET sur réplique d'un précipité de Nb(C,N) présent dans 1.4362Nb 3980 Ø10 après un traitement de 30min à 1300°C. Le spectre EDS correspondant montre la substitution partielle du niobium par le titane et le vanadium dans le carbonitride.

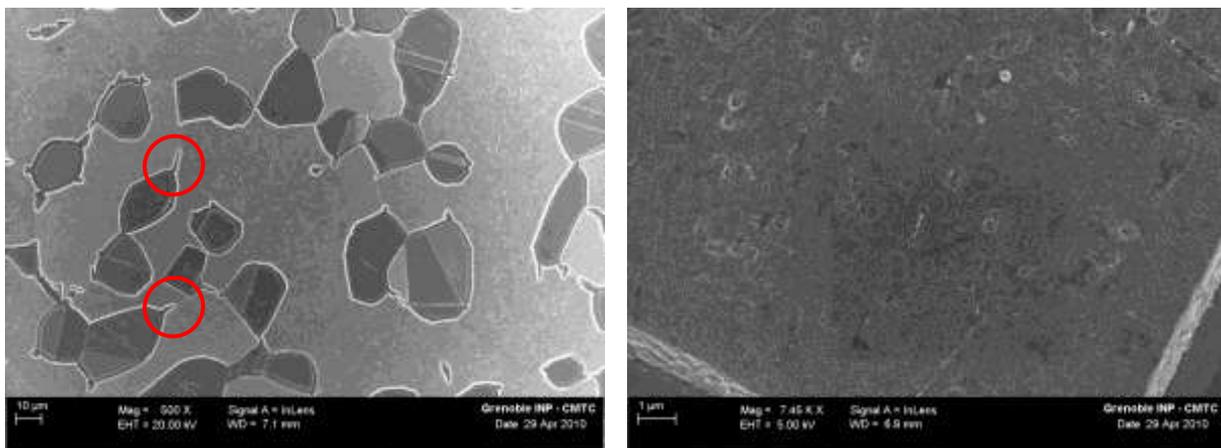
a2) Traitement thermique à 1250°C

Le maintien à 1250°C engendre une diminution de la quantité et de la taille des précipités par rapport à l'état initial. Les spectres EDS des précipités permettent de montrer qu'à la température de 1250°C Nb(C,N) est la précipitation majoritaire. La température de 1250°C correspond donc à un état où Nb(C,N) est majoritaire, mais dont un grand nombre a été remis en solution au cours du traitement thermique (voir *Figure IV.5*).

L'austénite de Widmanstätten formée à la trempe est encore observée mais en plus faible quantité par rapport au traitement à 1300°C (voir *Figure IV.5*). Des faciès d'attaque préférentiels sont visibles dans la ferrite, traces probables de la formation de nitrures de chrome Cr₂N, formés lors de la trempe.



1.4362Nb 3980 Ø10 après un traitement thermique de 1250°C pendant 30min (Trempe à l'eau)



1.4362Nb 3980 Ø10 après un traitement thermique à 1250°C pendant 3h (Trempe à l'eau)

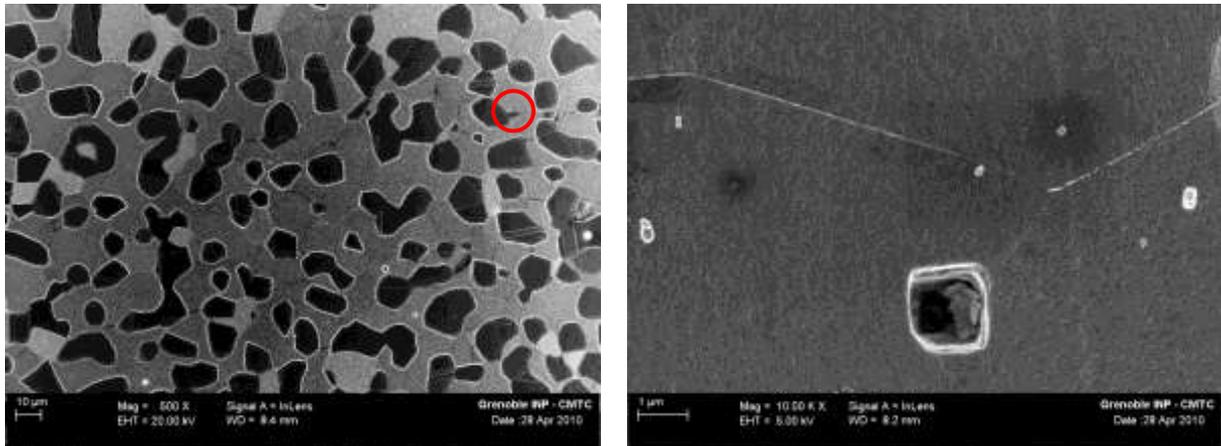
Figure IV.5 : Observations MEB/FEG des microstructures en sens travers. Quelques précipités riches en niobium sont visibles à fort grandissement (précipitation majoritaire : Nb(C,N)). La trempe a engendré la formation d'austénite de Widmanstätten (cercles rouges), et des nitrures de chrome. L'austénite apparaît en gris foncé et la ferrite en gris clair.

a3) Traitement thermique à 1200°C

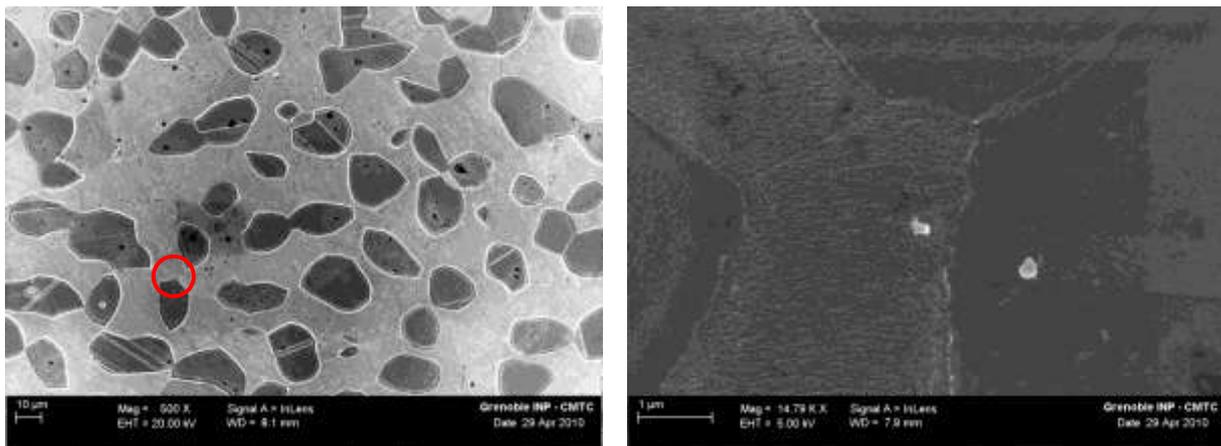
Pour le **traitement thermique à 1200°C**, comme pour les précédents traitements thermiques, le précipité majoritaire est Nb(C,N). Il est à remarquer une augmentation de la quantité, mais aussi de la taille des précipités par rapport aux traitements de 1300°C et 1250°C (voir *Figure IV.6*), mais ils restent toujours inférieurs par rapport à l'état initial.

Les faciès d'attaque caractéristiques des nitrures de chrome ne sont plus présents, mais certains spectres EDS révèlent leur présence, de ce fait ces derniers précipitent au cours de la trempe mais en plus petit nombre. Il est toujours possible d'observer des protubérances d'austénite de Widmanstätten au niveau de certains joints triples. Cette formation d'austénite

secondaire se produit pour un maintien en température de 30min et de 3h. Cependant elle est peu présente et donc difficile à observer.



1.4362Nb 3980 Ø10 après un traitement thermique à 1200°C pendant 30min (Trempe à l'eau)



1.4362Nb 3980 Ø10 après un traitement thermique à 1200°C pendant 3h (Trempe à l'eau)

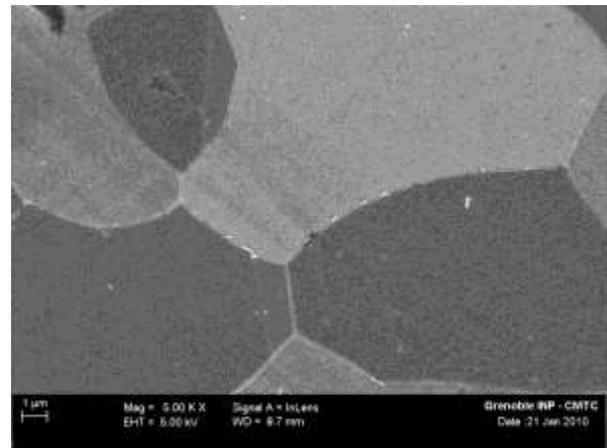
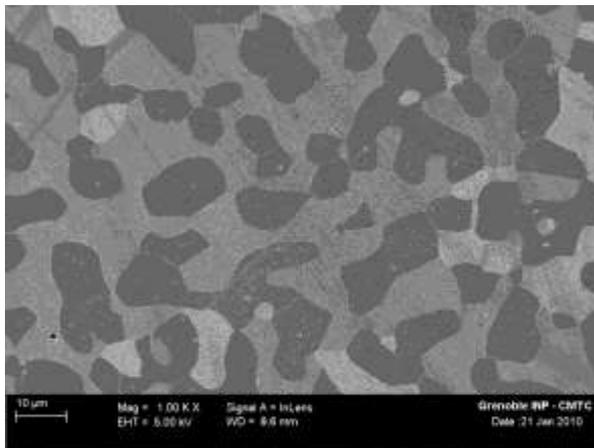
Figure IV.6 : Observations MEB/FEG des microstructures en sens travers. Des précipités riches en niobium sont visibles à fort grandissement (précipitation majoritaire : Nb(C,N)). La trempe a engendré la formation d'austénite de Widmanstätten (cercles rouges), et des nitrures de chrome. L'austénite apparaît en gris foncé et la ferrite en gris clair.

a4) Traitement thermique à 1150°C

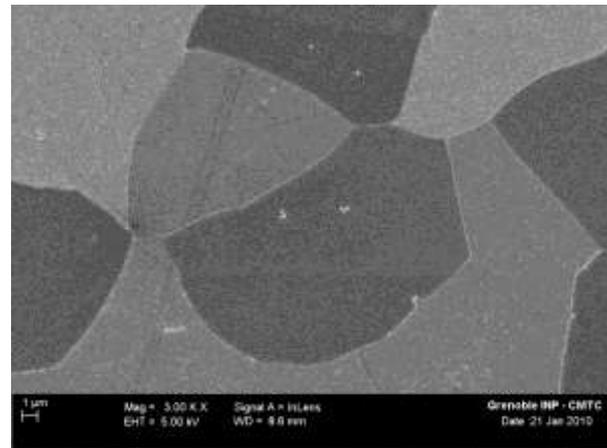
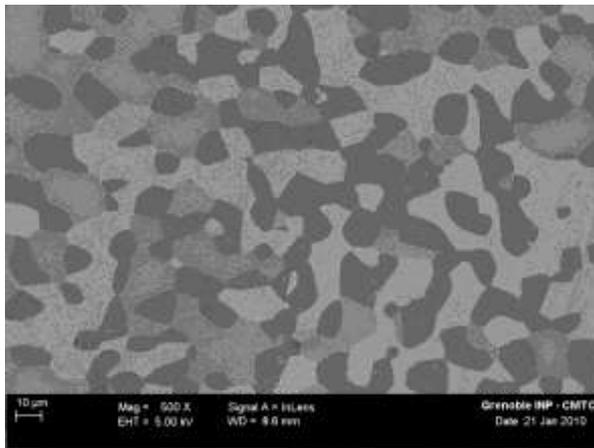
Le traitement thermique à 1150°C, à la différence des traitements précédents, semble affecter le type de précipités. En effet, les analyses des précipités effectuées par EDS sur répliques extractives (voir *Figures IV.8*) révèlent une forte teneur en niobium et en chrome, caractéristiques de la phase Z ($Nb_2Cr_2N_2$).

La mesure EDS sur réplique au MET a pour avantage par rapport à une mesure sur coupe polie d'éviter de mesurer le chrome de la matrice, mais elle a un inconvénient, elle ne permet pas de détecter et de mesurer l'azote des précipités. Cependant le ratio des pics niobium sur chrome suffit à distinguer Nb(C,N) de la phase Z (un spectre EDS de Nb(C,N) est ajoutée pour comparaison) (voir *Figure IV.10*). Les clichés de diffraction confirment que les précipités formés au cours du traitement à 1150°C sont des phases Z ($\text{Nb}_2\text{Cr}_2\text{N}_2$) (voir *Figure IV.8*). La phase Z est majoritaire, ce qui signifie que le traitement s'effectue à une température inférieure à la température de transition de Nb(C,N) en phase Z ($\text{Nb}_2\text{Cr}_2\text{N}_2$) (voir *Figure IV.7*). Cependant que ce soit pour 30min ou 3h de nombreux précipités de Nb(C,N) ont pu être observés. Les clichés de diffraction ont permis de confirmer la présence des carbonitrides Nb(C,N) (voir *Figure IV.9*). Or, au vu de leur faibles dimensions par rapport à la phase Z, il se pourrait que ce soit des précipités provenant du traitement thermique initial 980°C 3h (3980), qui soit ne se sont pas dissouts, soit ne se sont pas transformés en phase Z.

L'austénite de Widmanstätten et les nitrides de chrome ne sont pas observés à l'issue de la trempe (voir *Figure IV.7*).

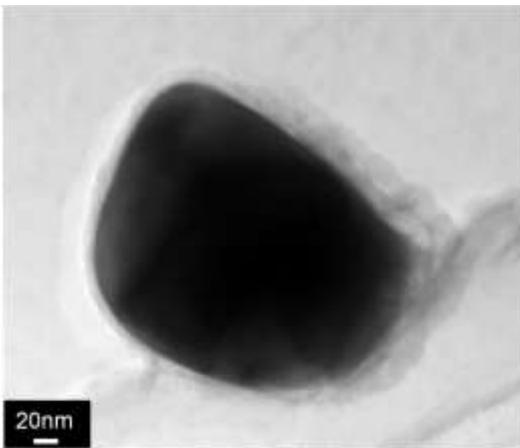


1.4362Nb 3980 Ø10 après un traitement thermique à 1150°C pendant 30min (Trempe à l'eau)

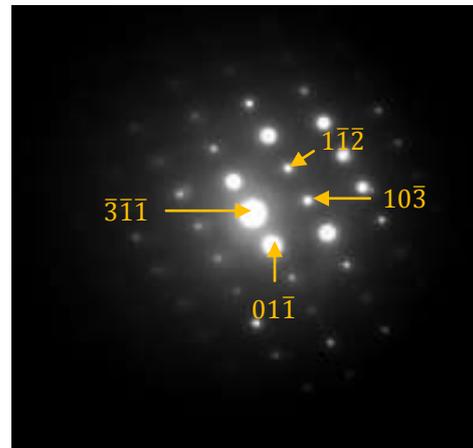


1.4362Nb 3980 Ø10 après un traitement thermique à 1150°C pendant 3h (Trempe à l'eau)

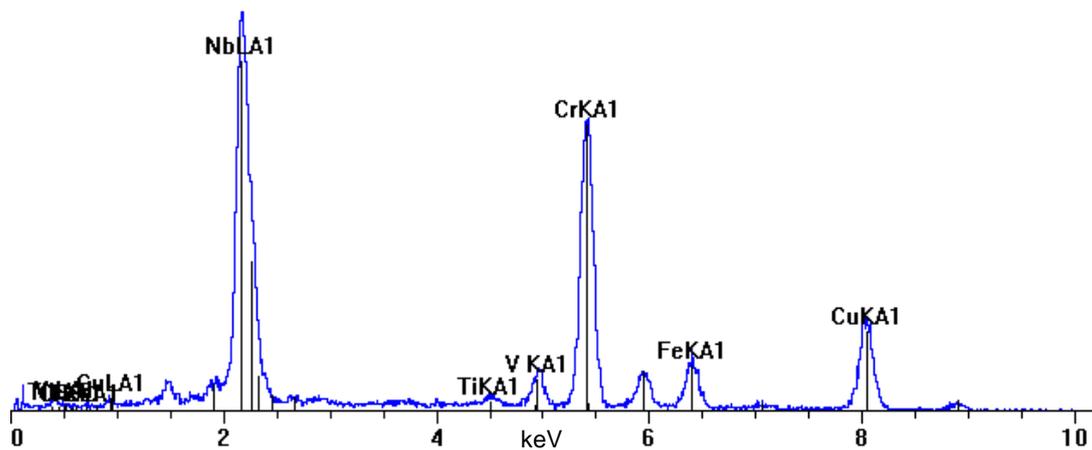
Figure IV.7 : Observations MEB/FEG des microstructures en sens travers. Des précipités sont visibles à fort grandissement (précipitation majoritaire : phase Z ($\text{Nb}_2\text{Cr}_2\text{N}_2$)). L'austénite apparaît en gris foncé et la ferrite en gris clair.



Précipité identifié comme étant de la phase Z ($Nb_2Cr_2N_2$)

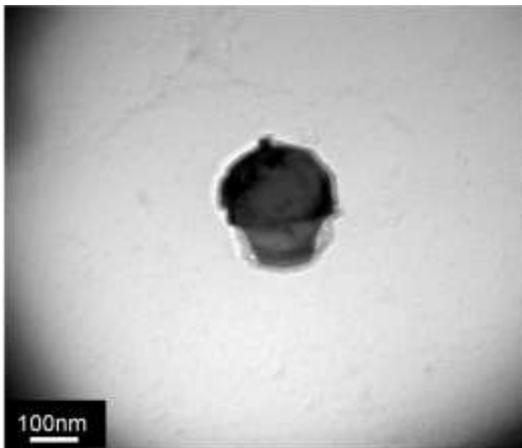


Cliché de diffraction correspondant à un précipité de phase Z (axe de zone : $\bar{3}\bar{1}\bar{1}$)

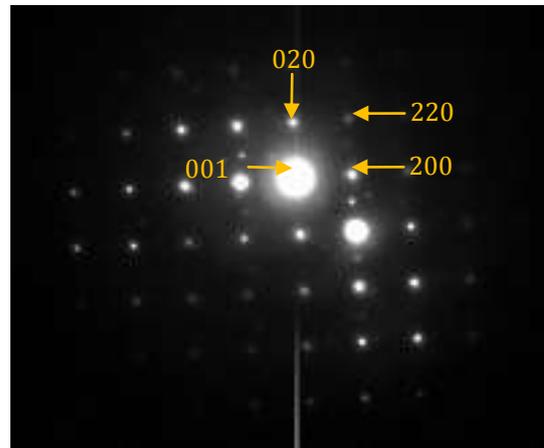


Spectre EDS correspondant à un précipité de phase Z

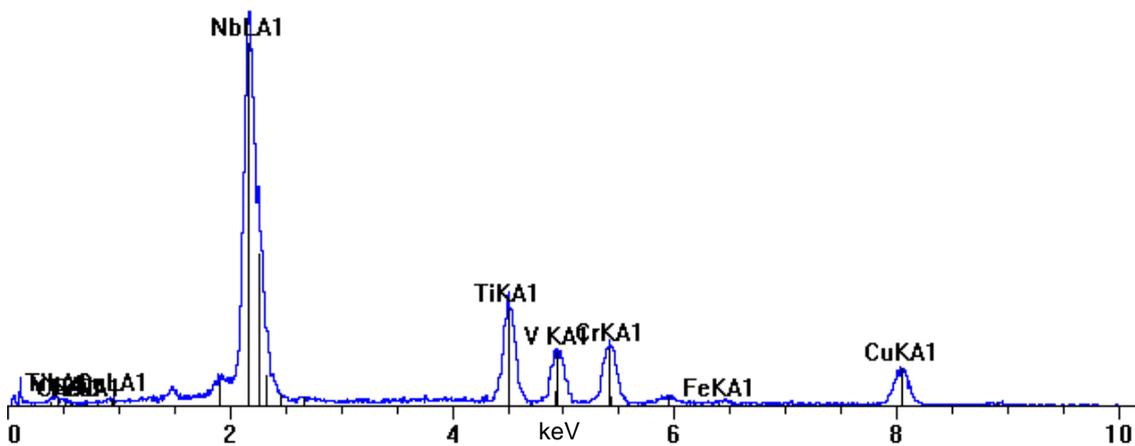
Figure IV.8 : Observations au MET sur réplique d'un précipité de phase Z ($Nb_2Cr_2N_2$) présent dans 1.4362Nb 3980 Ø10 après un traitement à 1150°C pendant 3h. Le cliché de diffraction (le groupe d'espace est P4/mnm, et les paramètres d'une maille tétragonale sont $a=3,037\text{\AA}$ et $c=7,391\text{\AA}$) et le spectre EDS confirment la présence de phase Z [ESL+04].



Précipité identifié comme étant un Nb(C,N)

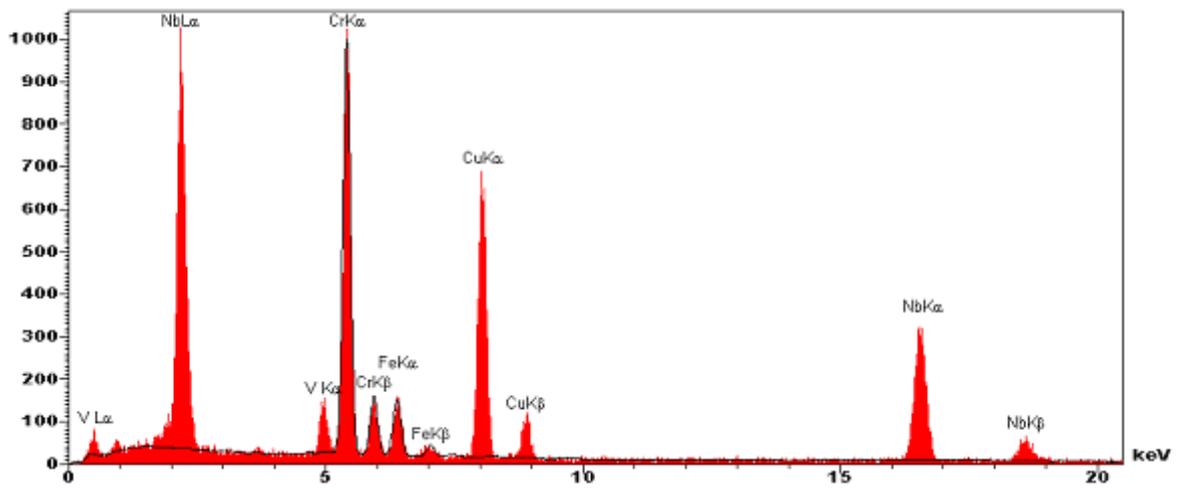


Cliché de diffraction correspondant à un précipité de Nb(C,N) (axe de zone : 001)

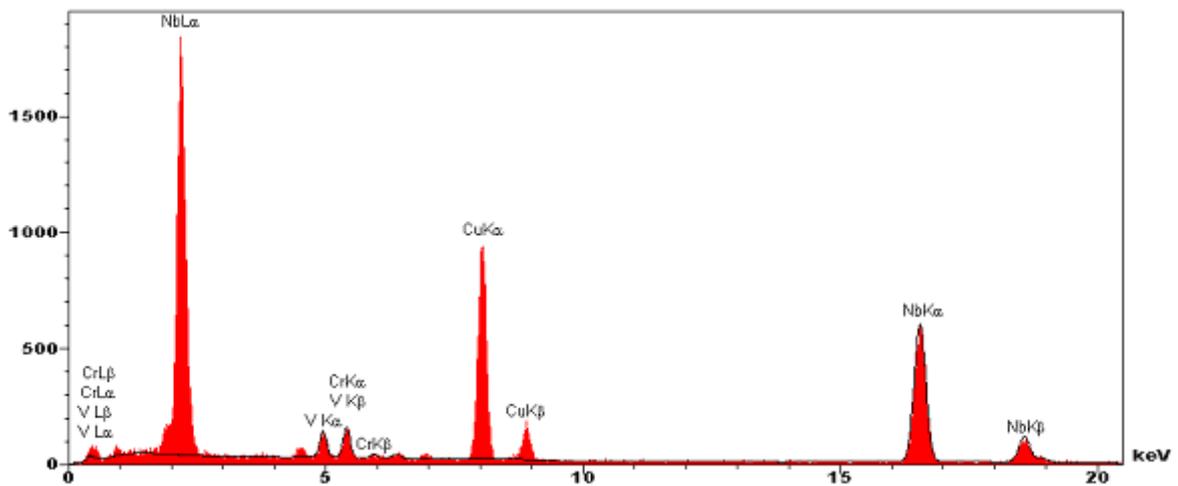


Spectre EDS correspondant à un précipité de Nb(C,N)

Figure IV.9 : Observations au MET sur réplique d'un précipité de Nb(C,N) présent dans 1.4362Nb 3980 Ø10 après un traitement à 1150°C pendant 3h. Le cliché de diffraction (le groupe d'espace est Fm3m, et le paramètre d'une maille cubique faces centrées est $a \approx 4,47 \text{ \AA}$) et le spectre EDS confirment la présence de Nb(C,N) [ESL+04].



Phase Z ($Nb_2Cr_2N_2$)



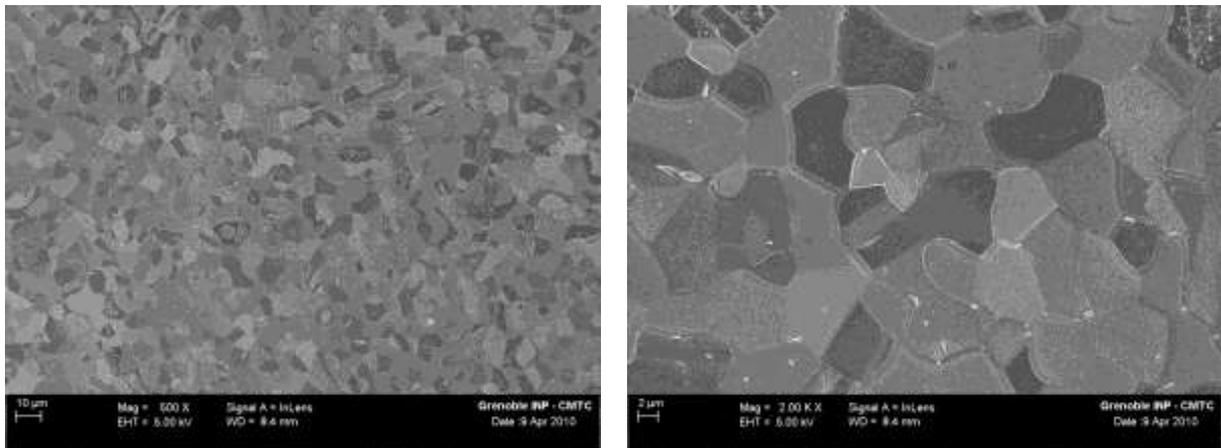
Nb(C,N)

Figure IV.10 : Comparaison des spectres EDS des précipités de : phase Z et Nb(C,N) (effectués au MET sur répliques). La différence notable entre les deux précipités est la présence de chrome dans la phase Z.

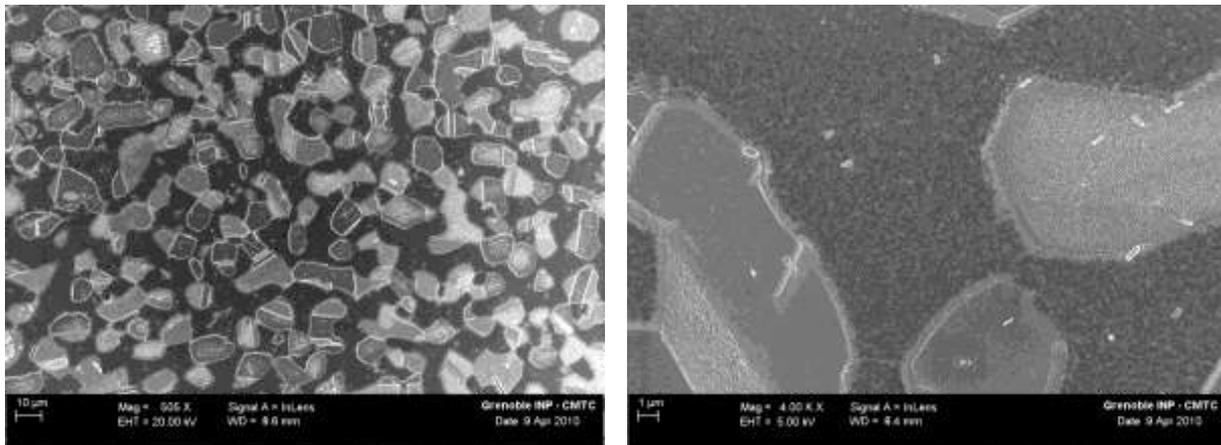
a5) Traitement thermique à 1100°C

Le **traitement thermique à 1100°C** favorise la précipitation de la phase Z. Comme pour le traitement à 1150°C, quelques carbonitrides Nb(C,N) subsistent (voir Figure IV.11).

L'austénite de Widmanstätten et les nitrures de chrome de trempe ne sont pas observés dans les microstructures (voir Figure IV.11).



1.4362Nb 3980 Ø10 après un traitement thermique à 1100°C pendant 30min (Trempe à l'eau)



1.4362Nb 3980 Ø10 après un traitement thermique à 1100°C pendant 3h (Trempe à l'eau)

Figure IV.11 : Observations MEB/FEG des microstructures en sens travers. Des précipités sont visibles à fort grandissement (précipitation majoritaire : phase Z ($\text{Nb}_2\text{Cr}_2\text{N}_2$)). L'austénite apparaît en gris foncé et la ferrite est en gris clair, pour le traitement à 1100°C 3h le jeu de couleur est inversé.

b) Discussion

En résumé, l'évolution de la précipitation en fonction de la température à partir des résultats expérimentaux est la suivante :

1200°C < T ≤ 1300°C : Nb(C,N) majoritaire, sa fraction volumique diminue quand la température augmente. A 1300°C la mise en solution des précipités est quasiment complète.

T ≥ 1200°C : Nb(C,N) est la précipitation majoritaire

T ≤ 1150°C : La phase Z ($\text{Nb}_2\text{Cr}_2\text{N}_2$) est majoritaire

A 1300°C la mise en solution des précipités est quasi complète, ce qui est en bon accord avec le solvus de Nb(C,N) calculé à ≈ 1311°C par Thermo-Calc. Selon les observations microscopiques la température de transition de Nb(C,N) en phase Z se situe entre 1200 et

1150°C, ce qui est en accord avec la température calculée par Thermo-Calc ($\approx 1170^\circ\text{C}$). Toutefois l'équilibre n'est pas atteint après 3h de traitement, car les carbonitrures ne disparaissent pas totalement au profit de la phase Z à 1150°C et 1100°C.

c) Evolution de la fraction volumique de ferrite en fonction du traitement thermique – Comparaison entre mesures par aimantation et calculs Thermo-Calc

Au cours des caractérisations, nous avons remarqué que la durée du traitement thermique affecte le ratio de phases austénite/ferrite et ceci d'autant plus que la température de maintien est élevée. En effet, la fraction volumique de ferrite déterminée par aimantation est de 75% après 30min à 1300°C et de 84% après 3h. Cependant ce n'est pas toujours le cas, à 1150°C la fraction volumique de ferrite est similaire entre 30min et 3h de traitement. Par ailleurs, quelles que soient la température et la durée du maintien, la fraction volumique de ferrite est toujours supérieure à celle de l'état initial (3980) qui est de 48% (voir *Figure IV.12*).

Les mesures d'aimantation effectuées après les différents traitements sont récapitulées et confrontées à la teneur de ferrite à l'équilibre thermodynamique déterminée par Thermo-Calc à la *figure IV.12* :

- pour les températures de 1150°C et de 1100°C, le ratio observé est proche de celui calculé à l'équilibre thermodynamique y compris pour une durée de 30min : d'une part le biphasage final n'est pas très éloigné du biphasage initial, et d'autre part il ne se forme pas d'austénite de Widmanstätten à la trempe.
- pour les températures de 1300°C, 1250°C et 1200°C, le ratio d'équilibre n'est pas atteint au bout de 30min, ni au bout de 3h, mais il s'en approche, l'écart pouvant cette fois être attribué à :
 - la présence d'austénite de Widmanstätten. Cette dernière va engendrer une augmentation de la teneur en austénite, engendrant ainsi une diminution de la quantité de ferrite mesurée par aimantation.
 - une prévision thermodynamique d'équilibre pouvant être imparfaite.
 - un temps de maintien trop court pour que le matériau soit à l'équilibre.

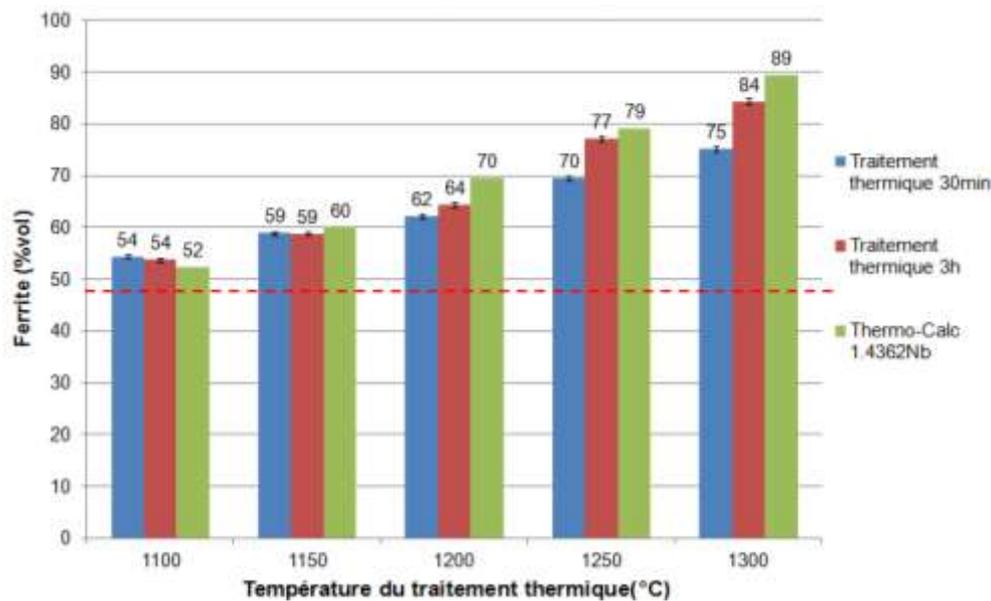


Figure IV.12 : Comparaison de la fraction volumique de la ferrite, entre les mesures d'aimantation faites sur tous les traitements thermiques effectués sur les barres industrielles 1.4362Nb 3980 Ø10 et Thermo-Calc. La fraction de ferrite à l'état initial 1.4362Nb 3980 Ø10 est de 48% (mesurée par aimantation), elle est représentée sur la figure par les pointillés rouge.

Par ailleurs, des calculs de cinétiques ont été menés à l'aide du logiciel Dictra, pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Le logiciel Dictra[®], est couplé à Thermo-Calc. Dictra (base de donnée : MOB2[®] [mob99]) est un logiciel qui permet de calculer les cinétiques de réactions/transformations dans un alliage à plusieurs éléments en prenant en compte la diffusion de ces derniers comme phénomène limitant. Thermo-Calc fournit à Dictra les données thermodynamiques nécessaires au calcul, notamment les compositions d'équilibre à l'interface et les activités au sein des phases où la diffusion est prise en compte [AHH+02]. Le logiciel Dictra a permis de calculer l'évolution de la fraction volumique de ferrite en fonction du temps et de la température (voir *Figure IV.13*). Les résultats obtenus pour la coulée industrielle 1.4362Nb (816123) montrent que l'équilibre est atteint d'autant plus vite que la température est élevée. Cependant le modèle simplifié pour permettre la convergence du calcul (sont pris en compte dans le calcul uniquement le chrome, le nickel, l'azote et le fer, dont les teneurs ont été ajustées pour avoir 48% de ferrite à 980°C), ne colle pas à la réalité. En effet, à 1300°C le duplex selon Dictra est entièrement composé de ferrite, ce qui ne correspond pas au calcul Thermo-Calc et aux observations expérimentales, il en va de même pour les autres températures qui ont une teneur en ferrite trop élevée. Cet écart étant sûrement dû à la simplification du modèle. Néanmoins, les

calculs mettent en avant que le système atteint l'équilibre pour des temps inférieurs à 10000s, soit inférieur à 3h pour 1200°C et 1100°C, et inférieurs à 30min pour 1300°C. Or Jayachitra et al. ont observé dans leur duplex que l'équilibre était atteint à 1300°C pour un maintien de 30min [JMV12], ce qui est en accord avec les calculs.

Au vu de ces derniers résultats il est possible de dire qu'au bout de 3h de traitement thermique le duplex est à l'équilibre. De ce fait cela confirme que les écarts avec Thermo-Calc peuvent être dus à la précipitation d'austénite de Widmanstätten, et/ou une prévision thermodynamique d'équilibre pouvant être imparfaite, réfutant ainsi l'hypothèse que le temps de maintien était trop court pour que le duplex soit à l'équilibre.

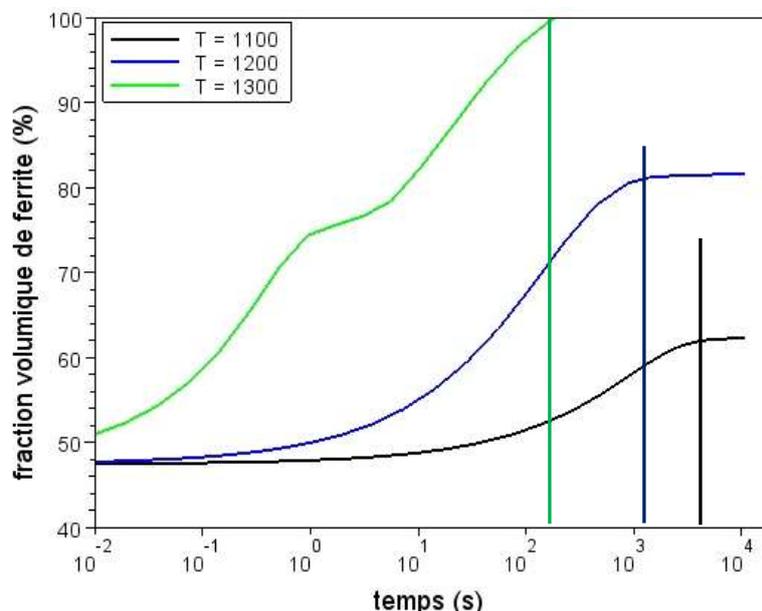


Figure IV.13 : Evolutions de la fraction volumique de ferrite de la coulée industrielle 1.4362Nb (816123). Pour ce calcul, il a été pris en compte uniquement le chrome, l'azote, le nickel et le fer. Les teneurs ont été légèrement modifiées afin d'avoir 48% de ferrite à 980°C. L'équilibre est atteint pour des temps inférieurs à 10000s (droites verticales)

En conclusion, les divers traitements thermiques ont pu mettre en avant que les calculs thermodynamiques sont en accord avec les évolutions microstructurales constatées expérimentalement. Les calculs thermodynamiques peuvent donc être utilisés pour interpréter les phases en présence dans les nuances étudiées, mais aussi comme un moyen prédictif des microstructures attendues pour des traitements thermiques longs nécessaires pour atteindre l'équilibre ($\geq 3h$).

Le *tableau IV.2* permet de synthétiser les observations effectuées sur les divers traitements thermiques.

Températures de traitement	1.4362Nb			
	Calculs Thermo-Calc (à l'équilibre) α(%)/γ(%)		Observations(*) MEB/FEG et MET α(%)/γ(%)	
		Phases/Précipités		Phases/Précipités
Etat initial 1.4362Nb 3980 Ø10	41/59	phase Z, Cr ₂ N	48/52	Phase Z, Nb(C,N) (trace)
Etat initial+1300°C	30min	Nb(C,N)	75/25	Quelques Nb(C,N) (traces de phase Z)
	3h		84/16	
Etat initial+1250°	30min	Nb(C,N)	70/30	Nb(C,N) (traces de phase Z)
	3h		77/23	
Etat initial+1200°C	30min	Nb(C,N)	62/38	Nb(C,N) (traces de phase Z)
	3h		64/36	
Etat initial+1150°C	30min	phase Z	59/41	Phase Z et Nb(C,N)
	3h		59/41	
Etat initial+1100°C	30min	phase Z	54/46	Phase Z (traces de Nb(C,N))
	3h		54/46	

Tableau IV.2 : Comparaison entre les phases déterminées par des calculs thermodynamiques à l'équilibre et celles observées sur les barres industrielles 1.4362Nb Ø10 à l'état initial 3980 et après divers traitements thermiques. (*) Dans ce tableau l'austénite de Widmanstätten et les nitrures de chrome Cr₂N ne sont pas inclus.

IV.1.2 Barres industrielles diamètre 73

Les barres industrielles de Ø10 ont permis de caractériser la microstructure (précipitation et phase majoritaire), sur les états de réception. Les différents traitements thermiques sur la nuance 1.4362Nb ont permis de mieux appréhender les évolutions microstructurales. Cependant ce diamètre ne permet pas de caractériser l'usinabilité du duplex : les essais de zones de fractionnement de copeaux et les essais Quick-Stop nécessitent l'emploi de barres de diamètre 73mm (voir *Tableau IV.3*).

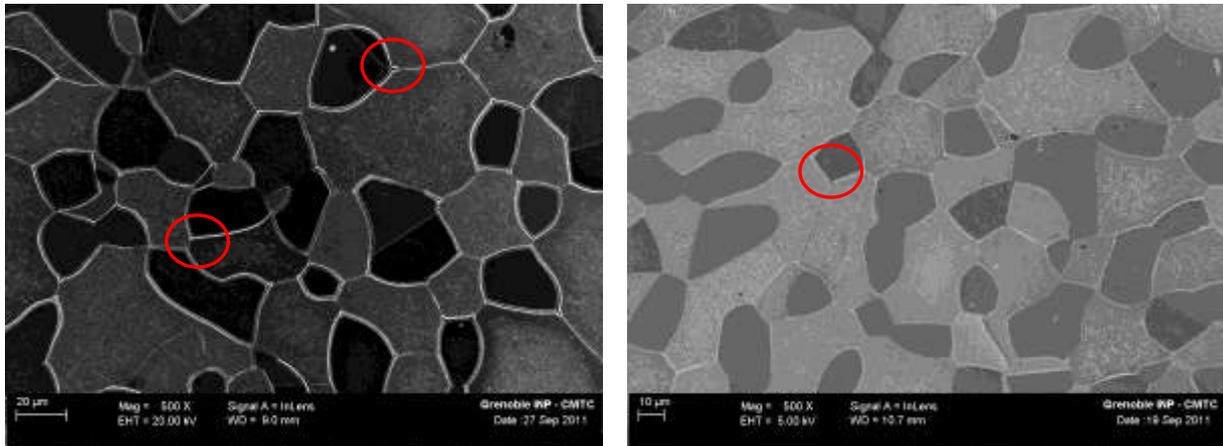
	Numéro de coulée	Diamètre laminé	Température, durée, refroidissement	Diamètre final
1.4362 10303H Ø73	845063	73mm	1030°C 30min, suivi d'une trempe à "l'huile" (eau plus polymère)	73mm
1.4362Nb 10303H Ø73	951081	73mm	1030°C 30min, suivi d'une trempe à "l'huile" (eau plus polymère)	73mm

Tableau IV.3 : Récapitulatif des barres industrielles Ø73 mises à disposition. Dans ce tableau il est décrit le numéro de coulée, le diamètre laminé, le traitement thermique et le diamètre final. Les compositions des coulées industrielles sont décrites dans le *tableau II.3* du *Chapitre II.1.1.2* (p.58).

Les barres industrielles de diamètre 73mm vont permettre de caractériser les propriétés d'emploi des deux nuances duplex : la résilience et l'usinabilité, montrant ainsi si les précipités riches en niobium ont un effet sur ces caractéristiques. Par ailleurs, nous savons que la taille des grains [HF68, Tro98, PP02], et la fraction volumique de ferrite [EIMG08] jouent un rôle sur la résilience des duplex. Divers traitements thermiques sont donc effectués afin de mettre en exergue l'effet des précipités, de la taille de grains et du taux de ferrite, mais aussi pour essayer de déterminer laquelle de ces trois évolutions microstructurales est l'acteur principal sur les propriétés d'emploi :

- l'état initial des barres industrielles 1.4362 et 1.4362Nb 10303H Ø73, va permettre de mettre en avant l'influence du niobium et de ses précipités sur les propriétés d'emploi.
- pour étudier l'influence de la taille des grains, nous avons tenté de générer deux microstructures, l'une à grains fins (état initial 10303H) et l'autre à grains plus grossiers. Dans la partie précédente, nous avons vu que les traitements à hautes températures 1300°C-1200°C engendrent un fort grossissement de la structure, tout en modifiant le ratio de phases austénite/ferrite. Or, compte tenu de la différence de comportement de la ferrite et de l'austénite, même une évolution modérée de la teneur en ferrite engendrerait, lors des analyses des résultats des difficultés pour décorréler, les effets liés à la taille de grains et ceux liés à la modification du ratio de phases. Notre choix s'est donc porté sur un traitement à deux paliers : 6h à 1200°C pour faire grossir les grains et 30min à 1030°C pour restaurer un ratio de phases α/γ , similaire à l'état industriel initial 10303H. Entre ces deux paliers nous appliquons un refroidissement lent (de 2°C/min) pour favoriser la formation d'austénite sous la forme d'un épaissement continue des anciens grains (morphologie allotriomorphe), tout en évitant la formation d'austénite secondaire qui pourrait se former au cours d'un refroidissement trop rapide (voir *Figure IV.14*). A la fin du deuxième palier, la microstructure est figée par une trempe à l'eau. Le traitement est appelé TTh1 dans la

suite de ce manuscrit pour simplifier les écritures. Il est effectué sur les états initiaux 1.4362 et 1.4362Nb 10303H Ø73.



1.4362 10303H Ø73 après un traitement thermique à 1200°C pendant 6h (Trempe à l'eau) *1.4362Nb 10303H Ø73 après un traitement thermique à 1200°C pendant 6h (Trempe à l'eau)*

Figure IV.14 : Observations MEB/FEG des microstructures en sens travers. Il est observé de l'austénite secondaire à des joints triples (entouré par des cercles rouges), et des faciès d'attaques dans la ferrite pouvant révéler la présence de Cr₂N. L'austénite apparaît en gris foncé, et la ferrite en gris clair

- pour caractériser l'évolution des propriétés d'emploi en fonction de la fraction volumique de ferrite, un deuxième traitement thermique est effectué. Nous avons tenté à l'aide de ce traitement d'accroître la quantité de ferrite dans le duplex. Selon Thermo-Calc (voir *Figure IV.15*) et les observations précédentes sur le Ø10, la température de 1200°C semble être adéquate. De plus, si cette température est maintenue pendant 6h, elle permettra d'engendrer une taille de grains proche du TTh1, évitant ainsi de modifier trop de paramètres microstructuraux, facilitant ainsi les analyses des résultats. Le traitement consiste donc à un maintien à 1200°C pendant 6h avec une trempe à l'eau. Par ailleurs, ce traitement thermique a un deuxième impact majeur sur la microstructure qui a toute son importance sur l'étude de l'effet de la précipitation. En effet, selon Thermo-Calc (voir *Figure IV.15*), le traitement à 1200°C va engendrer une diminution de la fraction volumique des précipités riches en niobium. Ces derniers seront donc probablement remis en solution, permettant ainsi de voir l'évolution des propriétés d'emploi des barres industrielles 1.4362Nb lorsque la quantité de précipités riches en niobium varie. Le traitement thermique est appelé TTh2 dans la suite de ce manuscrit pour simplifier les écritures. Il est effectué sur les états initiaux 1.4362 et 1.4362Nb 10303H Ø73.

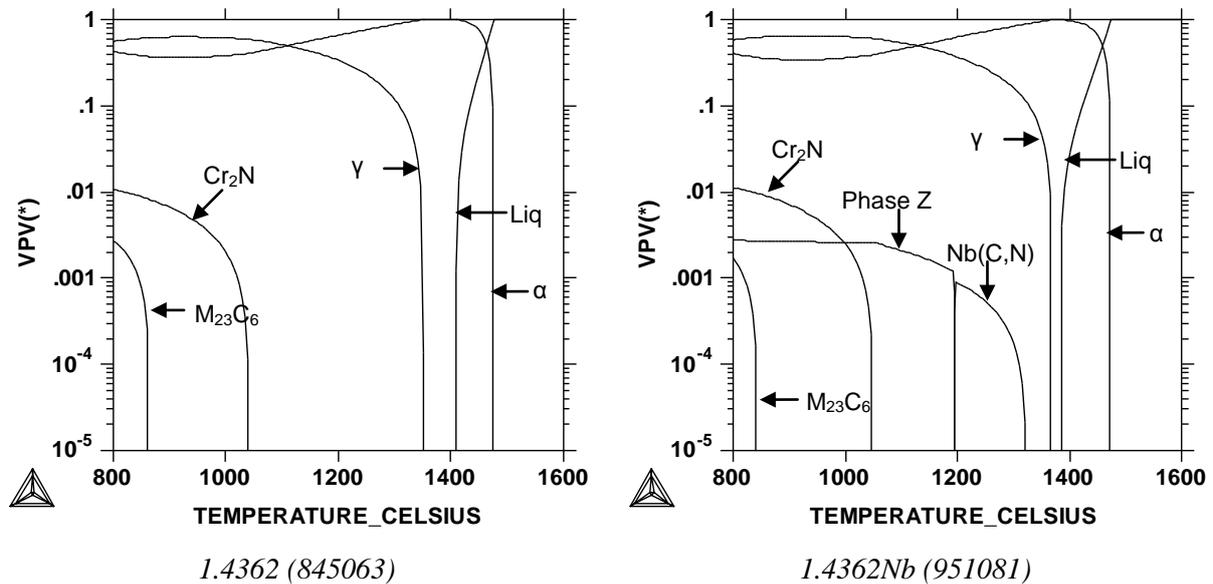


Figure IV.15 : Calculs Thermo-Calc représentant l'évolution de la fraction volumique des phases à l'équilibre dans le système en fonction de la température. Pour 1.4362Nb, le niobium se trouve sous forme de Nb(C,N) au dessus de 1195°C et en phase Z en dessous de 1195°C.

Remarque : Les éléments chimiques inclus dans les calculs (Thermo-Calc et base TCFE6) sont : C, Si, Mn, Ni, Cr, Mo, Cu, N, V, Fe, +Nb pour la coulée 1.4362Nb.

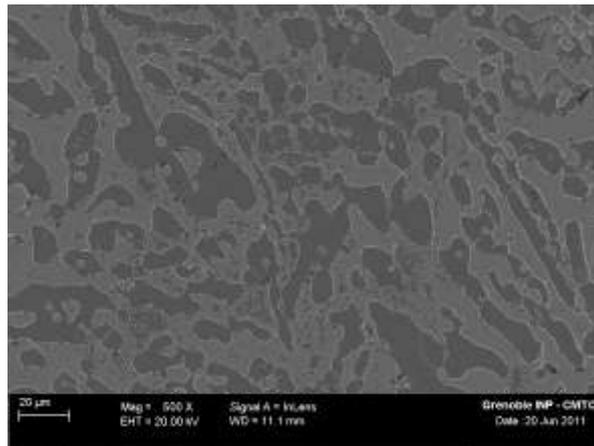
Les évolutions microstructurales : ratio de phases α/γ , taille de grains, précipités, sont développées dans ce chapitre à l'aide d'observations aux microscopes électroniques à balayage MEB/FEG, à transmission MET et à l'EBSA.

IV.1.2.1 Etat initial : Traitement thermique industriel, 1030°C 30min trempe à "l'huile" (10303H)

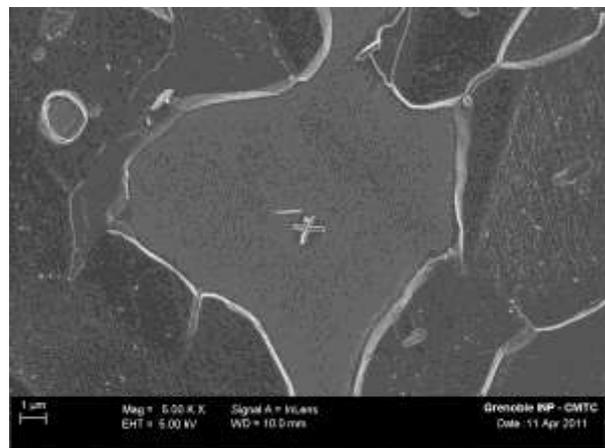
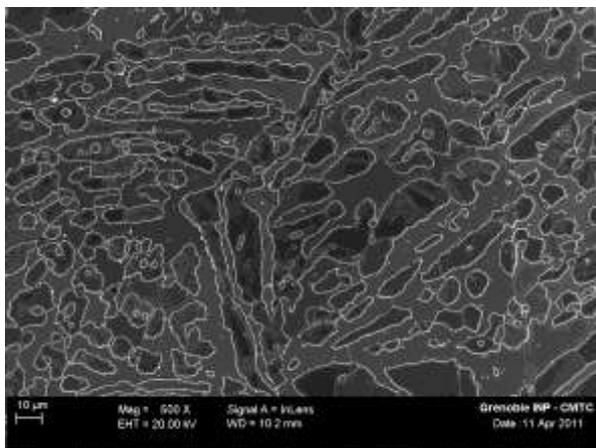
Le chemin thermodynamique des barres de $\varnothing 73$ est différent de celui des barres de $\varnothing 10\text{mm}$, ce qui justifie une nouvelle étude microstructurale. La *figure IV.16* montre la microstructure des deux nuances après une attaque électrochimique, dans la zone où sont effectués les essais Quick-Stop, soit entre 2,5 et 4mm sous la peau.

Une première observation peut être faite sur les deux barres industrielles : elles ont une microstructure hétérogène sous la peau (forme et taille des phases différentes d'une zone de l'échantillon à une autre) (voir *Figure IV.16*). Le traitement thermique de 30min à 1030°C (10303H) n'est donc pas suffisant pour homogénéiser la microstructure. Que ce soit pour le 1.4362 ou 1.4362Nb, il n'a pas été observé de nitrures de chrome, ni d'austénite de Widmanstätten qui auraient pu se former pendant la trempe. La barre industrielle 1.4362Nb 10303H $\varnothing 73$ présente une forte précipitation (voir *Figure IV.16*). Les spectres EDS révèlent la présence d'azote, de chrome et de niobium, éléments caractéristiques de la phase Z

($\text{Nb}_2\text{Cr}_2\text{N}_2$) (voir Figure IV.17). Cette dernière est la précipitation majoritaire de la nuance. Ces observations ont été complétées par une étude fine, effectuée sur réplique à l'aide du MET (voir Figure IV.18). Des Nb(C,N) ont pu être observés au sein de la microstructure, or selon Thermo-Calc (voir Figure IV.15), à 1030°C seul la phase Z doit être présente, révélant ainsi un écart entre l'expérimentation et le calcul thermodynamique.



1.4362 10303H Ø73



1.4362Nb 10303H Ø73

Figure IV.16 : Observations MEB/FEG des microstructures en sens travers. Les microstructures des barres industrielles sont très hétérogènes (forme et taille des phases différentes d'une zone de l'échantillon à une autre). Des précipités de phase Z sont visibles dans les barres industrielles de 1.4362Nb 10303H Ø73. L'austénite apparaît en gris foncé et la ferrite en gris clair.

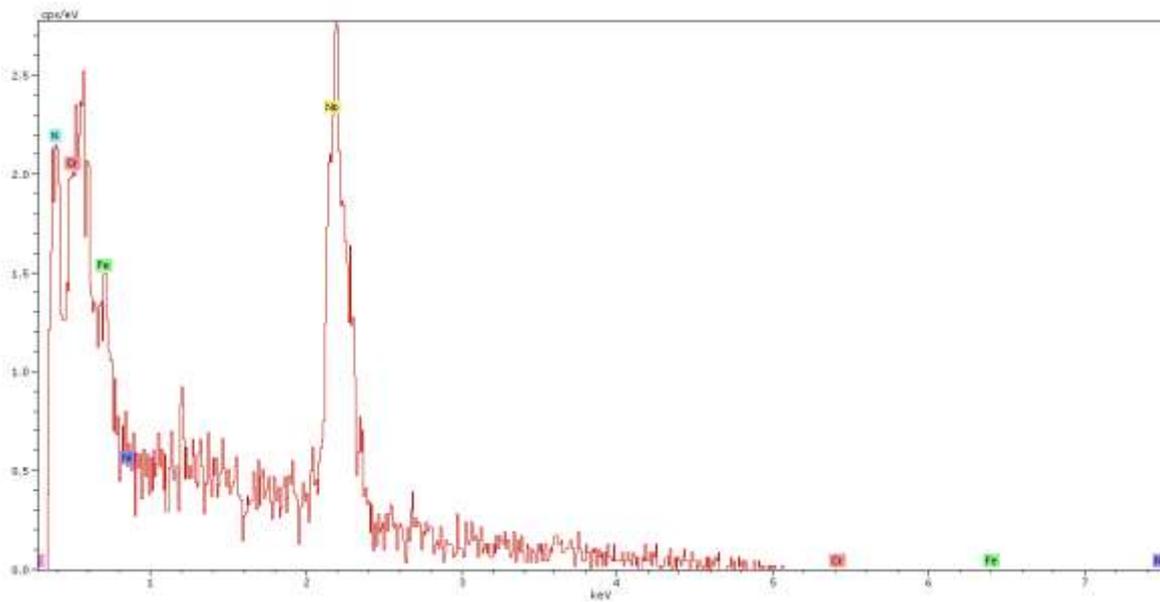
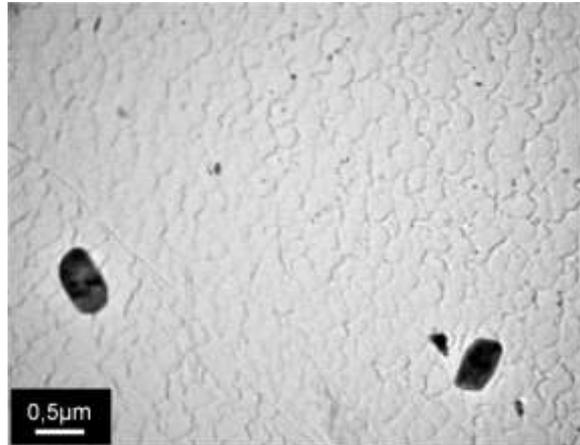
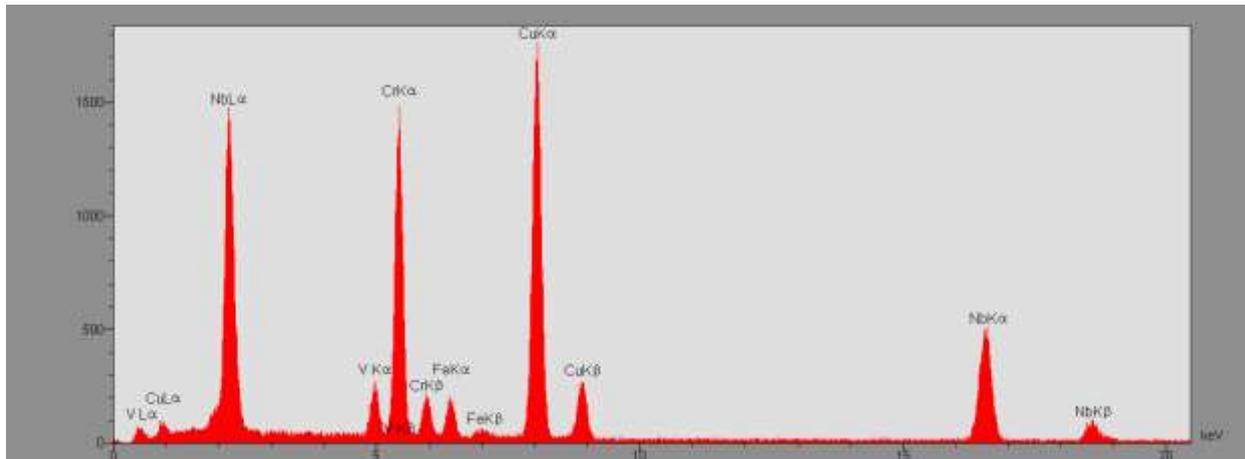


Figure IV.17 : Spectre EDS au MEB/FEG caractéristique de la phase Z présente dans 1.4362Nb 10303H Ø73.



Précipités de phase Z ($Nb_2Cr_2N_2$)



Spectre EDS d'un précipité de phase Z

Figure IV.18 : Observation MET, et spectre EDS sur réplique d'un précipité de phase Z ($Nb_2Cr_2N_2$) présent dans 1.4362Nb 10303H Ø73.

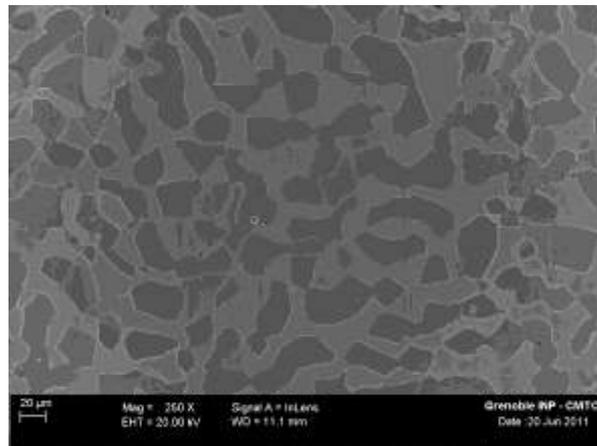
En conclusion, malgré un traitement thermique de 30min à 1030°C (10303H) la structure reste hétérogène. Les barres industrielles 1.4362Nb 10303H Ø73 présentent une précipitation de phase Z ($Nb_2Cr_2N_2$). Il est à noter que les nitrures de chrome n'ont pas été observés quelque soit la nuance, or selon Thermo-Calc les Cr_2N doivent être présent dans les microstructures, néanmoins selon les calculs leur fraction volumique est inférieure à 0,1%. D'un point de vue général, les observations microscopiques de la précipitation sont en accord avec les calculs thermodynamiques (voir *Figure IV.15*).

IV.1.2.2 Etat traité : Traitement thermique 10303H+TTh1

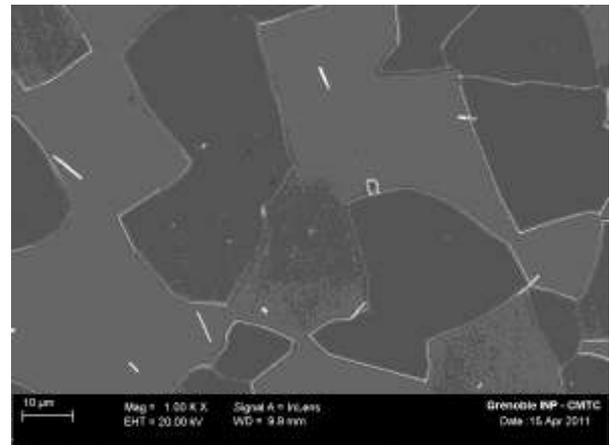
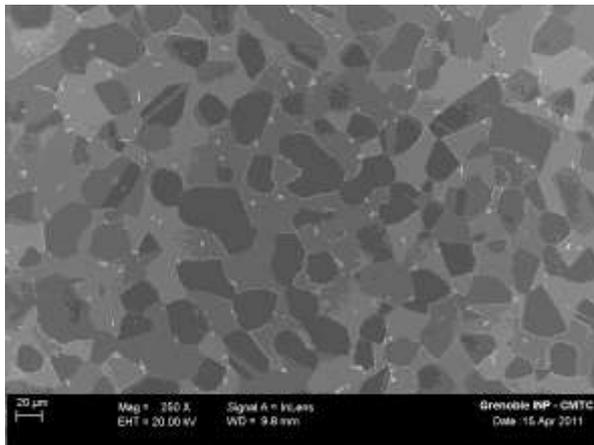
Il est à rappeler que l'objectif du traitement thermique supplémentaire TTh1 est d'engendrer une croissance de la taille des grains ferritiques et austénitiques sans pour autant modifier le ratio de phases α/γ . L'étude microstructurale (voir *Figure IV.19*) effectuée

au MEB/FEG, révèle une croissance des plages ferritiques et austénitiques, laissant supposer une augmentation de la taille des grains. Il est aussi possible d'observer que le traitement à engendrer une homogénéisation de la forme des phases et donc probablement des grains.

Des cartographies EBSD ont été réalisées afin de déterminer la taille des grains ferritiques et austénitiques en sens travers, perpendiculaire à la direction du laminage et qui correspond à l'entaille des éprouvettes de résilience et à l'arrachement de matière des essais Quick-Stop. La taille des grains est exprimée en aire (μm^2), car il est impossible d'approximer les grains à des sphères ou à des ellipses (voir *Figure IV.20*). La *figure IV.20* montre un fort grossissement des grains d'austénite et de ferrite pour les deux barres industrielles (1.4362 et 1.4362Nb) à l'issue du traitement thermique TTh1 : leur surface est multipliée par un facteur 3 à 3,5 pour les grains ferritiques et 4 à 6,4 pour les grains austénitiques, respectivement pour les barres industrielles 1.4362 et 1.4362Nb 10303H Ø73+TTh1. L'augmentation de la taille des grains ferritiques s'effectue pendant le palier isotherme à 1200°C, alors que pour les grains austénitiques cela se produit au cours du refroidissement dans le four.

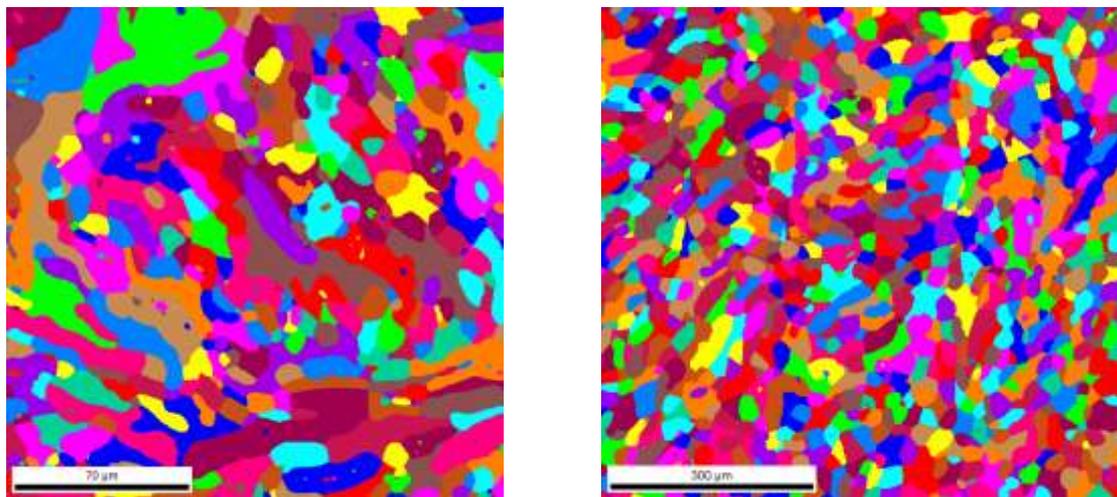


1.4362 10303H Ø73+TTh1



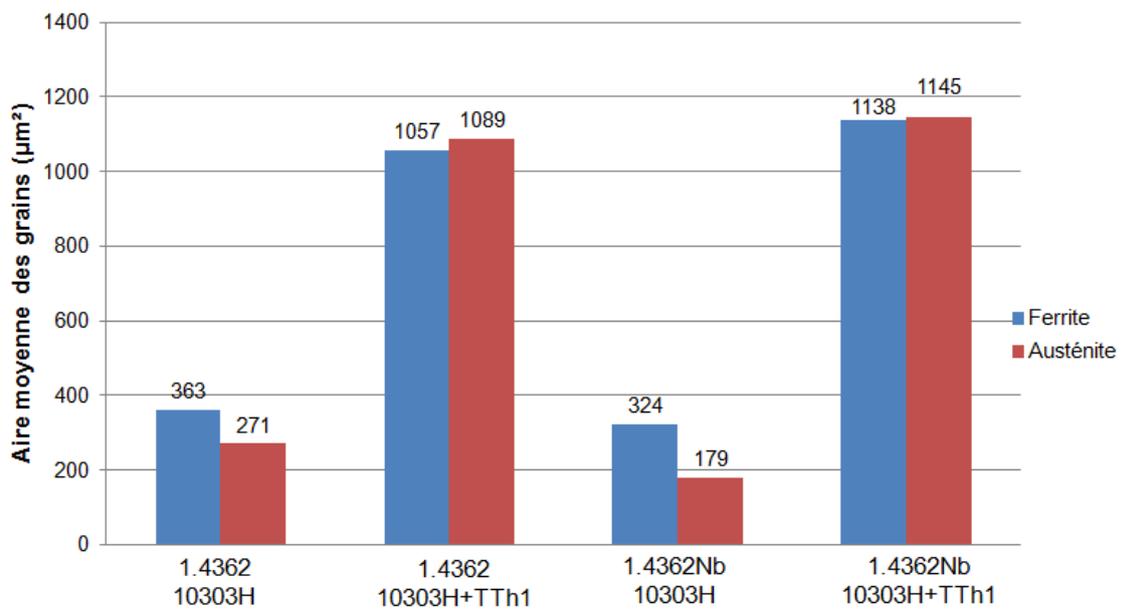
1.4362Nb 10303H Ø73+TTh1

Figure IV.19 : Observations MEB/FEG des microstructures en sens travers. Le traitement thermique supplémentaire TTh1 engendre une homogénéisation de la microstructure, et une augmentation de la taille des phases. Des précipités riches en niobium peuvent être observés dans les barres industrielles de 1.4362Nb 10303H Ø73+TTh1. L'austénite apparaît en gris foncé et la ferrite en gris clair.



1.4362 10303H Ø73

1.4362 10303H Ø73+TTh1



Evolution de l'aire des grains des barres industrielles

Figure IV.20 : Cartographies et représentations en "Grain" (selon le logiciel OIM) de la microstructure à l'aide de l'EBS. Le traitement thermique supplémentaire TTh1 engendre une augmentation de l'aire des grains ferritiques et austénitiques des barres industrielles 1.4362 et 1.4362Nb 10303H Ø73.

Les mesures de taux de ferrite par aimantation montrent que le traitement supplémentaire TTh1 n'engendre qu'une faible augmentation de la teneur en ferrite (voir *Tableau IV.4*).

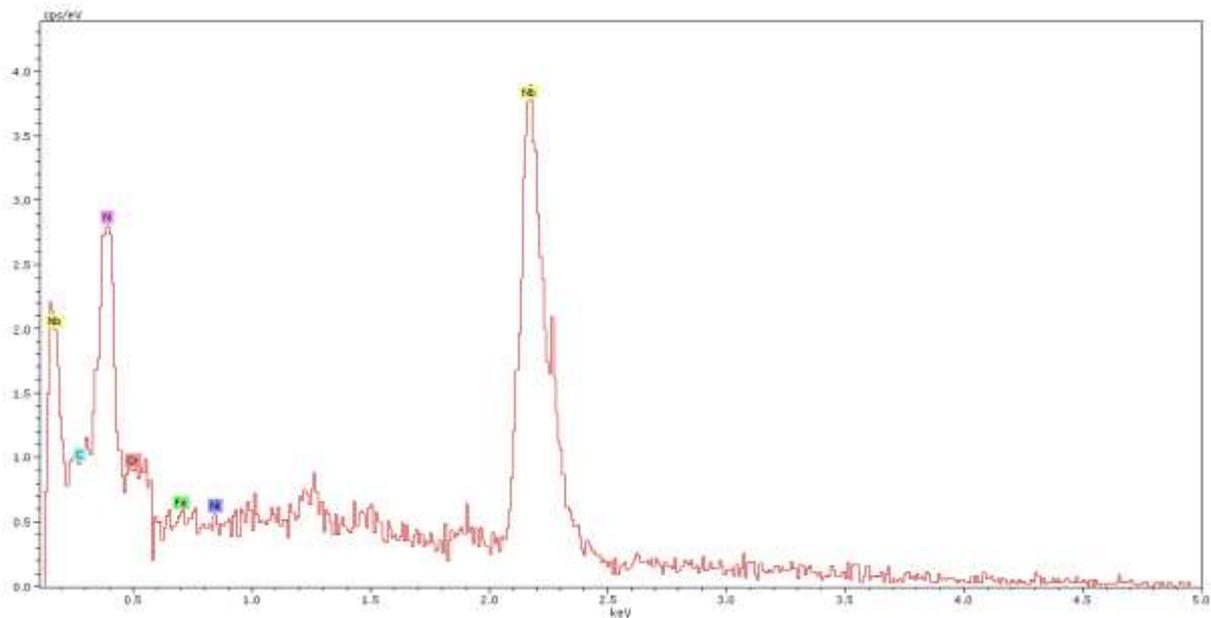
Barre industrielle	Traitement thermique	%ferrite (volume)
1.4362 Ø73	10303H	45,8
	10303H+TTh1	46,5
1.4362Nb Ø73	10303H	44,0
	10303H+TTh1	45,8

Tableau IV.4 : Évolution du pourcentage de ferrite (en volume) dans les barres industrielles 1.4362 Ø73 et 1.4362Nb Ø73 en fonction du traitement thermique : 10303H et 10303H+TTh1. Incertitude de la mesure $\pm 0,3\%$.

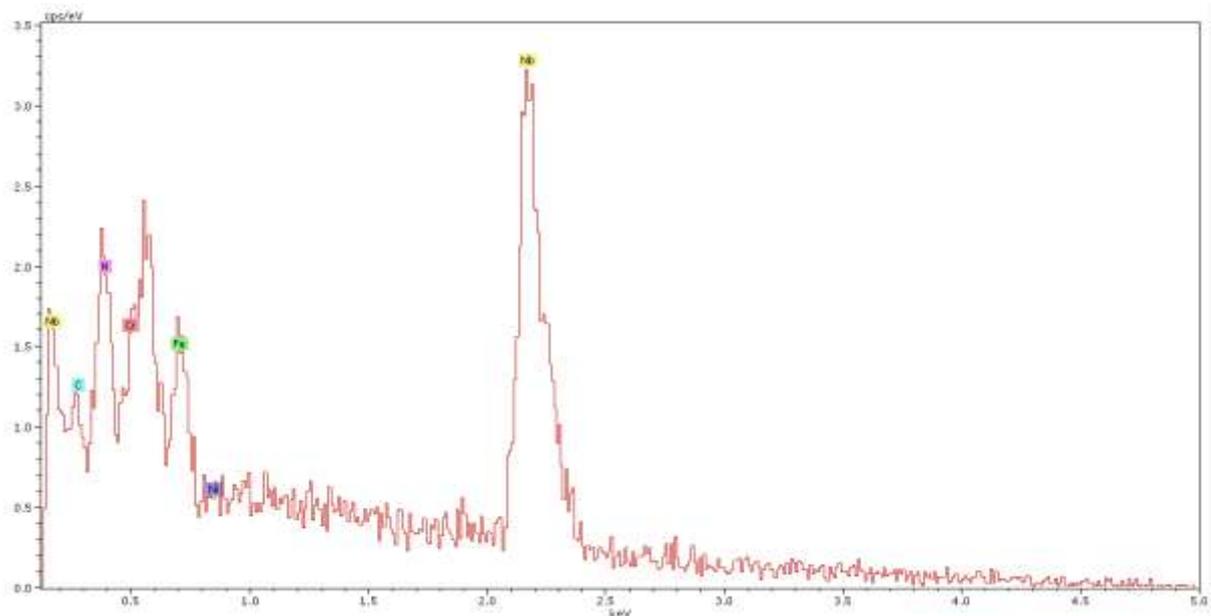
En ce qui concerne les autres paramètres microstructuraux ; les nitrures de chrome et l'austénite de Widmanstätten qui auraient pu se former au cours du traitement thermique supplémentaire TTh1, n'ont pas été observés. Ce dernier engendre une homogénéisation de la microstructure (taille et forme des plages de ferrite et d'austénite) des barres industrielles de 1.4362 et 1.4362Nb 10303H Ø73 (voir *Figure IV.19*).

Les spectres des précipités par EDS au MEB/FEG (voir *Figure IV.21*) et par EDS sur des répliques au MET, montrent la présence de phase Z ($\text{Nb}_2\text{Cr}_2\text{N}_2$) et de Nb(C,N). Les précipités observés à l'issue du traitement supplémentaire TTh1 ont une taille supérieure à ceux de l'état initial 10303H (voir *Figure IV.19*). Cette différence peut s'expliquer par l'hypothèse suivante. A 1200°C une grande partie des précipités ont été remis en solution (calculs thermodynamiques et observations microstructurales Ø10). Au cours du refroidissement au four le niobium en solution va diffuser vers les précipités non dissous, engendrant une croissance de ces derniers. Le niobium qui n'a pas eu le temps nécessaire pour diffuser vers les gros précipités va en créer de nouveaux qui seront plus petits.

Pour finir, il est possible de remarquer que les précipités de grandes dimensions à base de niobium sont majoritairement dans la ferrite ou aux interfaces α/γ (voir *Figure IV.19*), ce qui n'est pas le cas pour l'état initial 1.4362Nb 10303H Ø73 dans lequel les précipités sont aussi bien dans la ferrite, dans l'austénite, et aux interfaces. Il est probable que cette différence de localisation de la précipitation va affecter les propriétés d'emploi du fait que la ferrite est la phase fragile dans un duplex.



Spectre EDS d'un précipité Nb(C,N)



Spectre EDS d'un précipité de phase Z (Nb₂Cr₂N₂)

Figure IV.21 : Spectres EDS (MEB/FEG) des précipités Nb(C,N) et phase Z, présents dans les barres industrielles 1.4362Nb 10303H Ø73+TTh1.

En conclusion, le traitement thermique supplémentaire TTh1 permet un grossissement des grains ferritiques et austénitiques sans pour autant engendrer une différence significative du ratio de phases austénite/ferrite. Le traitement thermique TTh1 a donc rempli ses objectifs (voir *Tableau IV.6*). L'étude de la microstructure a aussi mis en avant que le traitement

thermique TTh1 engendre une augmentation de la taille des précipités riches en niobium et une répartition différente.

IV.1.2.3 Etat traité : Traitement thermique 10303H+TTh2

Le traitement thermique supplémentaire TTh2 a un double objectif : (i) augmenter la fraction volumique de ferrite, tout en permettant d'avoir une taille de grains similaire au TTh1, (ii) et de remettre en solution les précipités riches en niobium de la nuance 1.4362Nb.

Afin de contrôler l'évolution de la quantité de ferrite dans les duplex, des mesures d'aimantation sont effectuées. Elles mettent en évidence que le traitement augmente la fraction volumique de ferrite de 45,8% à 62,5% et de 44,0% à 57,7% par rapport à l'état initial, respectivement pour les barres de 1.4362 et 1.4362Nb (voir *Tableau IV.5*).

Barre industrielle	Traitement thermique	%ferrite (volume)
1.4362 Ø73	10303H	45,8
	10303H+TTh2	62,5
1.4362Nb Ø73	10303H	44,0
	10303H+TTh2	57,7

Tableau IV.5 : Évolution de la fraction volumique de ferrite dans les barres industrielles 1.4362 Ø73 et 1.4362Nb Ø73 en fonction du traitement thermique : 10303H et 10303H+TTh2. Incertitude de la mesure ±0,3%.

Ce traitement thermique supplémentaire TTh2 engendre également une augmentation de l'aire des grains austénitiques et ferritiques : celle-ci a été mesurée sur des cartographies EBSD de 800x800µm² (pas de 0,75µm) (voir *Figure IV.22*). Cet accroissement est supérieur pour la ferrite du fait que c'est la phase majoritaire à 1200°C. De ce fait, lors du traitement thermique les grains ferritiques grossissent au détriment des grains austénitiques. Le traitement TTh2 engendre une aire de grains ferritiques similaire voir supérieure à celle du TTh1, alors que l'aire des grains austénitiques est inférieure à celle du TTh1 pour les deux barres industrielles. En effet, pour le TTh1, le refroidissement au four de 2°C/min suivi du palier de 30min à 1030°C permet la croissance des grains austénitiques au détriment de la ferrite (voir *Figure IV.20 et IV.22*), pouvant ainsi expliquer la différence de taille des grains austénitiques entre les traitements thermiques supplémentaires TTh1 et TTh2.

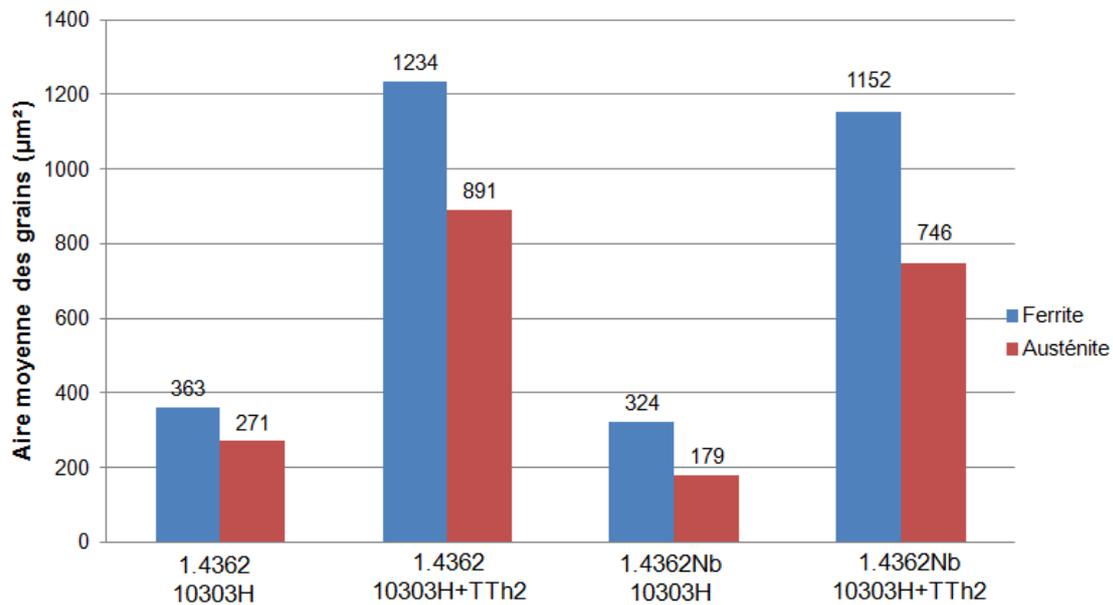
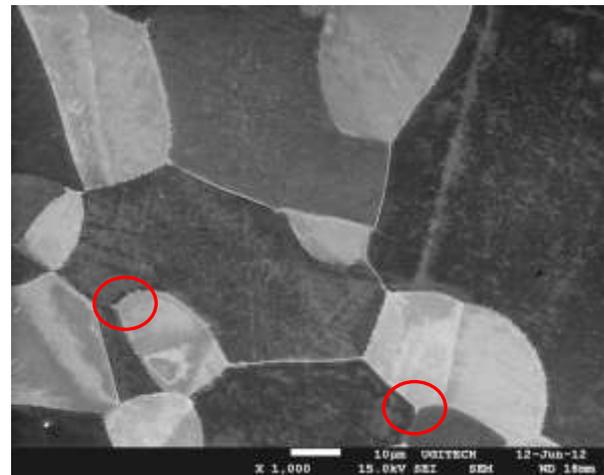
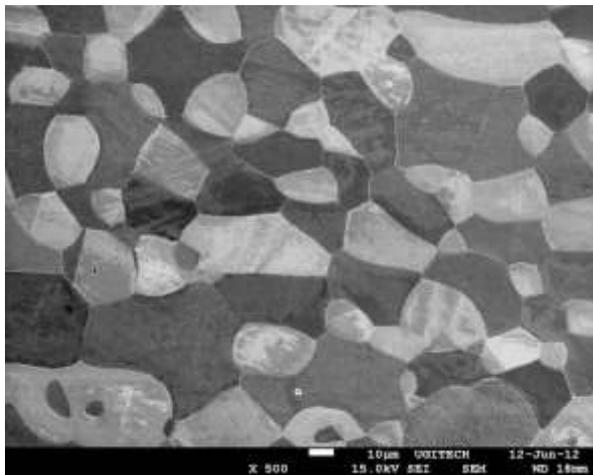


Figure IV.22 : Mesures de l'aire des grains ferritiques et austénitiques effectuées à l'aide de l'EBS pour 1.4362 et 1.4362Nb 10303H Ø73, et 1.4362 et 1.4362Nb 10303H Ø73+TTh2. Le traitement thermique a engendré un grossissement des grains.

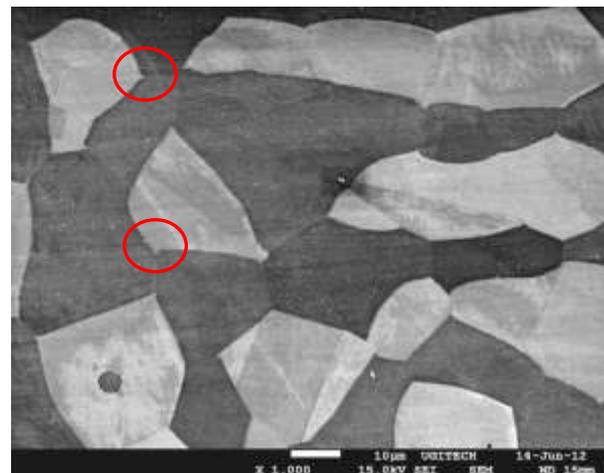
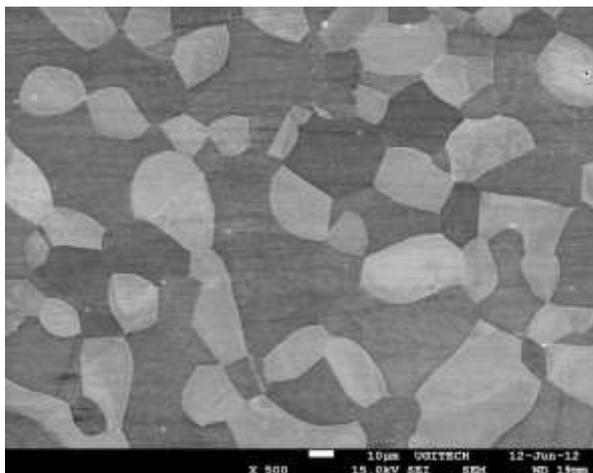
Le deuxième objectif de ce traitement thermique pour la barre industrielle 1.4362Nb 10303H Ø73+TTh2 était de remettre en solution les précipités riches en niobium.

L'observation de la microstructure montre une fine précipitation en faible quantité (voir *Figure IV.23*). Ces derniers, d'après les spectres EDS, sont des carbonitrides de niobium Nb(C,N) et de la phase Z ($Nb_2Cr_2N_2$). Cette faible précipitation s'explique par une remise en solution des précipités riches en niobium à 1200°C. Par ailleurs, la solubilité du niobium dans la ferrite est faible à basses températures, théoriquement, le niobium a dû précipiter à nouveau. Les précipités riches en niobium observés peuvent être des précipités non remis en solution et/ou un début de reprécipitation lors de la trempe à l'eau.

Il est à noter que le traitement a aussi permis d'homogénéiser la microstructure d'un point de vue de la taille et de la forme des plages de ferrite et d'austénite (voir *Figure IV.23*).



1.4362 10303H Ø73+TTh2



1.4362Nb 10303H Ø73+TTh2

Figure IV.23 : Observations MEB/FEG des microstructures en sens travers. Le traitement engendre une augmentation de la fraction volumique de ferrite, et une remise en solution des précipités riches en niobium pour 1.4362Nb. Des Cr_2N qui se sont probablement formés au cours de la trempe sont visibles dans la ferrite. Il est aussi observé de l'austénite secondaire à des joints triples (entouré par des cercles rouges). L'austénite apparaît en gris clair, et la ferrite en gris foncé.

Pour finir il est possible d'observer une large précipitation dans la ferrite, cette dernière est sûrement des nitrures de chrome Cr_2N formés au cours de la trempe. De l'austénite secondaire peut aussi être observée au niveau des joints triples $\gamma/\alpha/\alpha$ (voir *Figure IV.23*).

Le traitement thermique supplémentaire TTh2 a permis d'accroître la fraction volumique de ferrite dans les barres industrielles de 1.4362 et 1.4362Nb, tout en augmentant l'aire des grains. L'aire des grains ferritiques est proche de celle mesurée après le traitement TTh1. Le traitement thermique supplémentaire TTh2 a aussi permis une dissolution des précipités

riches en niobium des barres de 1.4362Nb. Les objectifs de ce traitement ont donc été remplis (voir *Tableau IV.6*).

IV.1.2.4 Résumé des différences microstructurales engendrées par les traitements thermiques

Les résultats des caractérisations microstructurales sont résumés dans le *tableau IV.6*. Ils mettent en évidence l'évolution de la taille des grains, du ratio de phases austénite/ferrite et de la précipitation en fonction des traitements thermiques subit par les barres industrielles 1.4362 et 1.4362Nb. Les traitements thermiques supplémentaires TTh1 et TTh2 engendrent une augmentation de l'aire des grains ferritiques (similaire entre les deux traitements) et austénitiques par rapport à l'état initial. Cependant seul le traitement TTh2 engendre une augmentation de la fraction volumique de ferrite.

Il est possible d'observer des précipités de Nb(C,N) et de phase Z quelque soit le traitement (voir *Tableau IV.6*). Cependant leur taille et leur quantité évolue en fonction du traitement.

	Etat initial 10303H (1030°C 30min)		Etat initial 10303H+TTh1		Etat initial 10303H+TTh2	
	1.4362	1.4362Nb	1.4362	1.4362Nb	1.4362	1.4362Nb
Barre industrielle	1.4362	1.4362Nb	1.4362	1.4362Nb	1.4362	1.4362Nb
Fraction volumique de ferrite (%)	45,8	44,0	46,5	45,8	62,5	57,7
Aire des grains ferritiques (µm²)	363	324	1057	1138	1234	1152
Aires des grains austénitiques (µm²)	271	179	1089	1145	891	746
Précipités	∅	Phase Z et Nb(C,N) (trace)	∅	Phase Z et Nb(C,N)	Cr ₂ N et austénite de Widmanstätten	Phase Z et Nb(C,N) en faible quantité, Cr ₂ N et austénite de Widmanstätten

Tableau IV.6 : Récapitulatif des caractérisations microstructurales effectuées sur 1.4362 et 1.4362Nb Ø73 après divers traitements thermiques.

IV.2 Résilience et fractographies

Afin de voir les effets des différents traitements thermiques sur la résilience des barres industrielles de Ø73, des essais de résilience Charpy-V aux températures de 20°C (ambiante) et de -46°C ont été réalisés.

Les *tableaux IV.7* et *IV.8* et la *figure IV.24* montrent les résultats de résilience en J/cm² en fonction de la température d'essai, pour les deux nuances avec différents traitements

thermiques. Dans la *figure IV.24*, les \diamond sont relatifs aux barres en 1.4362 sans niobium et les \circ sont relatifs aux barres en 1.4362Nb. Toutes les barres industrielles ont subi le traitement thermique industriel 10303H (1030°C/30min/Trempe "huile") : les barres n'ayant subi que ce traitement sont représentées par la couleur rouge, tandis que celles qui ont subi un traitement supplémentaire TTh1 sont visualisées par la couleur bleue (1200°C / 6h / refroidissement four 2°C/min / 1030°C / 30min / Trempe eau). La couleur verte représente des barres industrielles qui ont subi en plus du 10303H un traitement thermique TTh2 (1200°C/6h/Trempe eau).

Barre industrielle	Eprouvette 1 (J/cm ²)	Eprouvette 2 (J/cm ²)	Eprouvette 3 (J/cm ²)	Moyenne (J/cm ²)
1.4362 10303H Ø73	481	488	465	478
1.4362 10303H Ø73+TTh1	430	469	475	458
1.4362 10303H Ø73+TTh2	400	388	399	395
1.4362Nb 10303H Ø73	293	219	210	240
1.4362Nb 10303H Ø73+TTh1	38	34	33	35
1.4362Nb 10303H Ø73+TTh2	431	469	445	448

Tableau IV.7 : Evolution de la résilience à 20°C (en J/cm²) en fonction des barres industrielles et des traitements thermiques.

Barre industrielle	Eprouvette 1 (J/cm ²)	Eprouvette 2 (J/cm ²)	Eprouvette 3 (J/cm ²)	Moyenne (J/cm ²)
1.4362 10303H Ø73	306	281	238	275
1.4362 10303H Ø73+TTh1	235	188		211
1.4362 10303H Ø73+TTh2	84	61	49	65
1.4362Nb 10303H Ø73	50	55	58	54
1.4362Nb 10303H Ø73+TTh1	19	16	16	17
1.4362Nb 10303H Ø73+TTh2	58	60	61	60

Tableau IV.8 : Evolution de la résilience à -46°C (en J/cm²) en fonction des barres industrielles et des traitements thermiques.

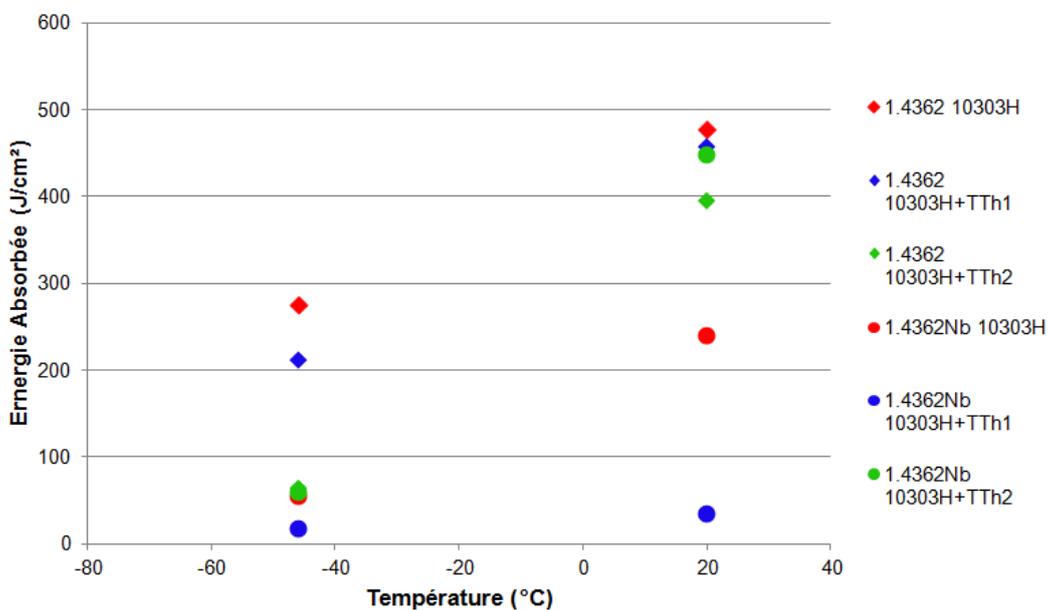


Figure IV.24 : Evolution de la résilience des barres industrielles 1.4362 Ø73 et 1.4362Nb Ø73 en fonction du traitement thermique et de la température.

En première observation, il est possible de remarquer pour les traitements thermiques 10303H et 10303H+TTH1 que la résilience des barres industrielles 1.4362Nb est très inférieure à celle de 1.4362, alors que ces résilience sont très voisines dans le cas du

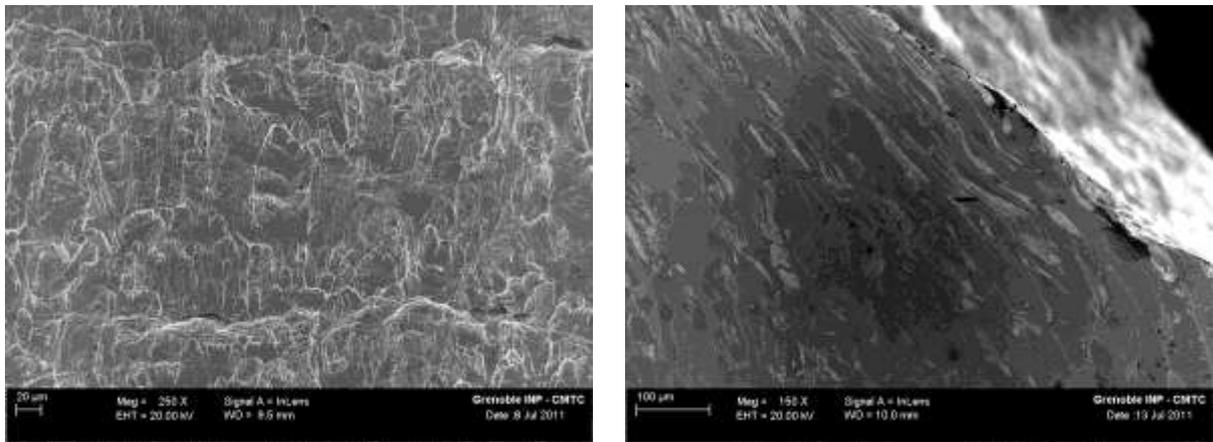
traitement 10303H+TTh2. Comme nous allons le montrer, grâce à des études comparatives entre les différents traitements thermiques sur les barres industrielles de 1.4362, puis 1.4362Nb, cette différence de résilience est due aux précipités riches en niobium.

IV.2.1 Effet des traitements thermiques sur la résilience des barres industrielles 1.4362 10303H Ø73

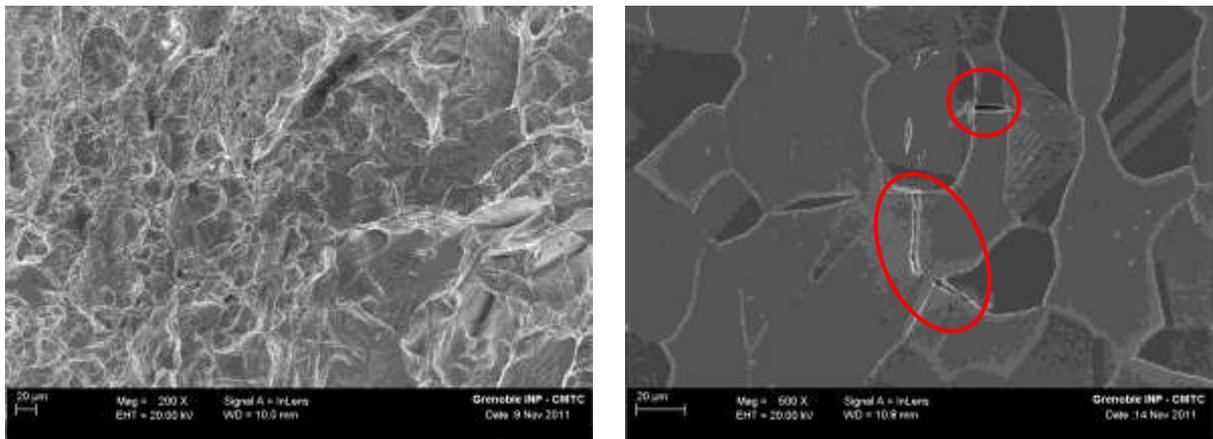
IV.2.1.1 Comparaison entre 10303H et 10303H+TTh1

Les essais de résilience Charpy-V effectués à l'ambiante ($T=20^{\circ}\text{C}$) sur les barres industrielles 1.4362 10303H Ø73 et 1.4362 10303H Ø73+TTh1 (comparaison entre les symboles \diamond rouges et bleus de la *figure IV.24*), montrent une légère dégradation de la résilience de 4% après le traitement supplémentaire TTh1. Cette diminution de la résilience est plus marquée pour la température de -46°C , elle se dégrade de 23% par rapport à l'état initial (voir *Figure IV.24*). Or il a été observé au préalable que le traitement thermique supplémentaire TTh1 engendre un grossissement de la taille des grains, sans pour autant affecter la fraction volumique de ferrite par rapport à l'état initial 10303H. L'écart de résilience peut donc s'interpréter par une différence de la taille des grains. Plusieurs auteurs ont montré que la résilience d'un matériau à grains fins est supérieure à ce même matériau avec un grain grossier [HF68, Tro98, PP02]. En effet, la taille des grains définit la longueur que peut parcourir la fissure dans un grain ferritique sans être gênée par un joint de grain, mais elle définit aussi la fréquence à laquelle une fissure va entrer en contact avec un grain austénitique qui va ralentir sa propagation [EIMG08]. Les valeurs de résilience obtenues sont donc en accord avec la théorie.

L'effet plus marqué à -46°C peut probablement s'expliquer par une fragilisation de la ferrite à cette température, car elle accommode moins bien la déformation à basses températures. En effet, les fractographies à 20°C présentent une rupture par formation de cupule, caractéristique d'un comportement ductile. Le duplex et donc la ferrite, à l'ambiante rompent de manière ductile. Pour la température de -46°C les fractographies présentent des zones de cupules, mais aussi des zones clivées (voir *Figure IV.25*). Ces dernières sont caractéristiques d'une rupture fragile. Or la ferrite est plus encline à se rompre de manière fragile que l'austénite, les zones clivées peuvent donc correspondre à la rupture de zones ferritiques. Les micrographies de la section transversale au plan de rupture de la fracture montrent qu'à la différence de l'ambiante, à -46°C la ferrite présente de nombreuses fissures secondaires, révélant ainsi une plus grande fragilité.



1.4362 10303H Ø73+TTh1 (Résilience à 20°C)



1.4362 10303H Ø73+TTh1 (Résilience à -46°C)

Figure IV.25 : Fractographies (MEB/FEG) montrant une rupture ductile dans le cas d'un essai de résilience à 20°C, alors que la rupture est fragile à -46°C. Pour cette température négative, il est possible d'observer sur des micrographies de la section transversale au plan de rupture de la fracture (MEB/FEG), la formation de fissures secondaires (cercles rouges). L'austénite apparaît en gris foncé et la ferrite en gris clair.

En conclusion, la résilience des barres industrielles 1.4362 10303H Ø73 est dégradée après le traitement thermique supplémentaire TTh1. Cette diminution limitée de la résilience (-4% à 20°C et -23% à -46°C) est due à l'augmentation de l'aire des grains engendrée par le TTh1.

IV.2.1.2 Comparaison entre 10303H et 10303H+TTh2

La *figure IV.24* montre que le traitement thermique supplémentaire TTh2 engendre une diminution de la résilience à 20°C de 17%, et à -46°C de 77% par rapport à l'état initial 10303H. Il a été observé au préalable que le traitement thermique TTh2 engendre en plus d'une augmentation de la taille des grains très voisine de celle constatée après le TTh1, une augmentation du taux de ferrite qui s'élève de 45,8% à 62,5%. La dégradation de la résilience est donc due à l'augmentation de la teneur en ferrite et de l'aire des grains. Or l'étude sur la résilience des barres de 1.4362 10303H Ø73 après le traitement supplémentaire TTh1 avait montré que l'augmentation de la taille de grains engendrait une diminution limitée de la résilience. De ce fait, il est possible de dire que la dégradation de résilience constatée entre 10303H et 10303H+TTh2 est principalement due à l'augmentation de la teneur en ferrite. En effet, la ferrite a une résilience inférieure à celle de l'austénite. Donc une augmentation de la fraction volumique de ferrite dans un duplex dégrade la résilience de celui-ci. Elle accroît la longueur que peut parcourir une fissure dans un grain ferritique avant d'être ralentie/bloquée par un grain austénitique.

En conclusion, l'augmentation de la fraction volumique de ferrite dégrade la résilience des barres industrielles 1.4362. La dégradation significative de la résilience après le traitement thermique supplémentaire TTh2 (-17% à 20°C et -77% à -46°C), s'explique par l'association de l'augmentation de la taille des grains et de la fraction volumique de ferrite.

IV.2.2 Effet des traitements thermiques sur la résilience des barres industrielles 1.4362Nb 10303H Ø73

La première remarque qui peut être émise en observant les résultats de la *figure IV.24*, est que la résilience de l'état initial du 1.4362Nb est inférieure à celle de son homologue sans niobium. La résilience est dégradée de 50% à 20°C et de 80% à -46°C. Or les études effectuées au préalable ont montré que la seule différence microstructurale entre les barres industrielles, était la présence de précipités riches en niobium dans 1.4362Nb. La dégradation de la résilience peut donc s'expliquer par la présence des précipités.

Comme nous allons le voir maintenant, les différents traitements thermiques vont permettre de montrer et confirmer l'effet de la précipitation sur la résilience.

IV.2.2.1 Comparaison entre 10303H et 10303H+TTh1

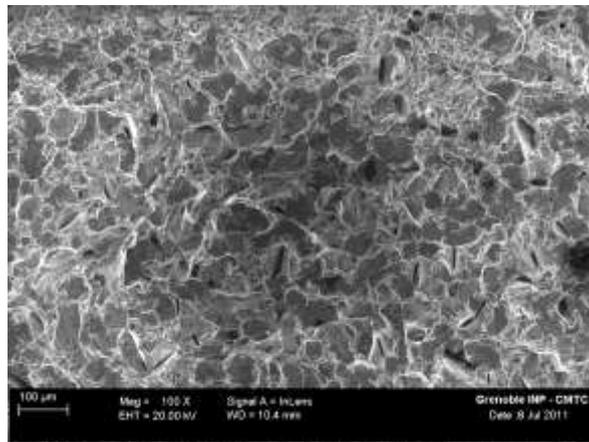
La *figure IV.24* permet de montrer l'effet du traitement thermique supplémentaire TTh1 sur la résilience des barres industrielles 1.4362Nb 10303H Ø73. Le traitement engendre une diminution de la résilience de 86% à 20°C, et de 68% à -46°C. La comparaison de la microstructure entre les barres industrielles 1.4362Nb 10303H Ø73 avec et sans traitement thermique TTh1, effectuée au préalable, a montré que le TTh1 engendrait une augmentation

de l'aire des grains ferritiques et austénitiques, mais aussi une augmentation de la taille des précipités riches en niobium. La forte dégradation de la résilience est donc due à la croissance des grains et des précipités. Or il a été vu dans l'étude de l'effet du traitement thermique supplémentaire TTh1 sur la résilience du 1.4362, que l'augmentation de la taille des grains avait un effet limité sur la dégradation de la résilience. De ce fait, la diminution de la résilience du 1.4362Nb 10303H Ø73+TTh1 est principalement attribuée au grossissement des précipités riches en niobium.

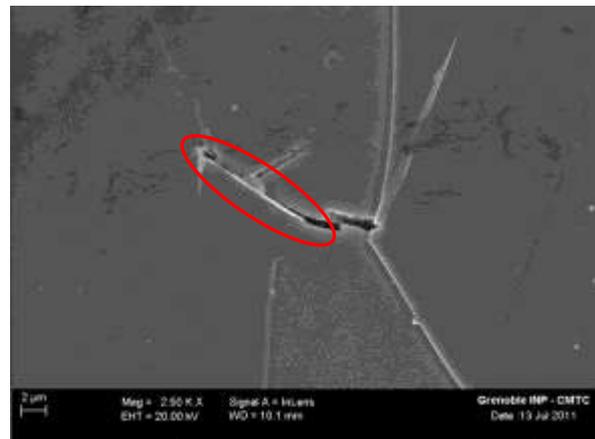
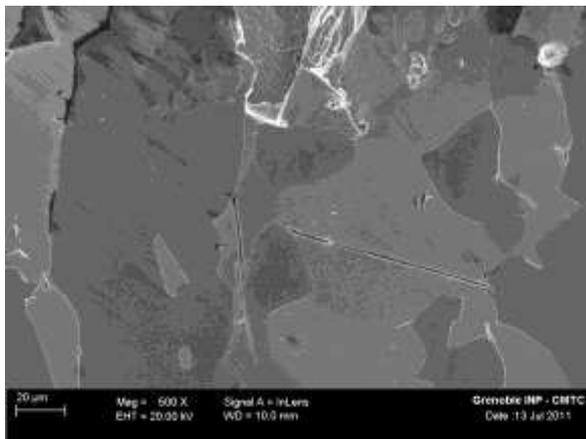
Cette dégradation de la résilience est visible sur les fractographies (voir *Figure IV.26 et IV.27*), par l'apparition de zones clivées à 20°C, et par l'augmentation de la surface clivée à -46°C par rapport aux barres de 1.4362 après le TTh1. Les micrographies des sections transversales au plan de rupture montrent la présence de nombreuses fissures secondaires, même à 20°C, révélant ainsi une grande fragilité du 1.4362Nb après le TTh1 (voir *Figure IV.26 et IV.27*).

Une étude approfondie des fissures secondaires montrent que ces dernières s'amorcent sur les précipités de grandes dimensions. D'après les micrographies (voir *Figure IV.26 et IV.27*), l'amorçage pourrait être dû à une décohésion entre le précipité et la matrice.

En résumé après le traitement thermique supplémentaire TTh1, les fissures s'amorcent par décohésion sur les précipités de grandes dimensions, et ces fissures peuvent se propager sur des longues distances dans des grains ferritiques avant d'atteindre une bande d'austénite qui va ralentir/bloquer leur propagation, diminuant ainsi la résilience du duplex.

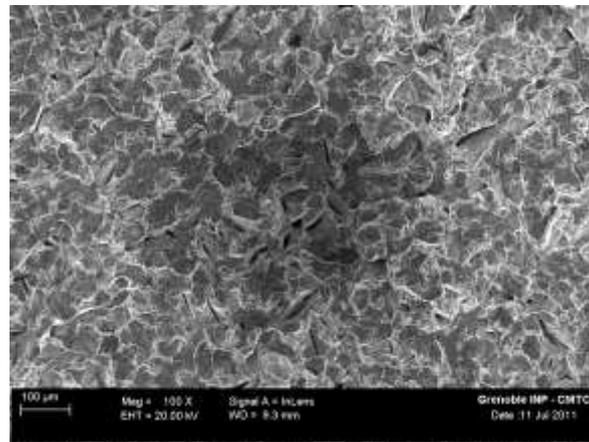


1.4362Nb 10303H Ø73+TTh1 (Résilience à 20°C)

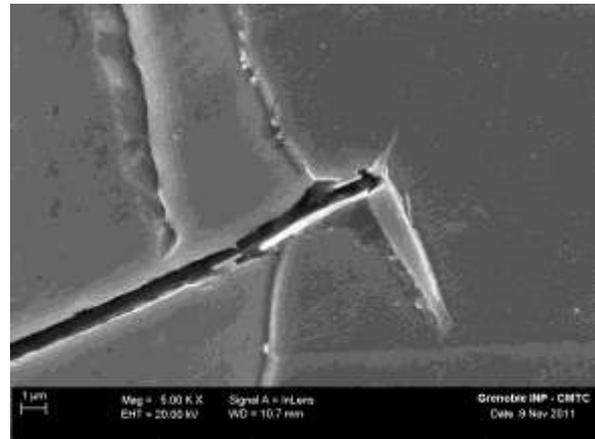
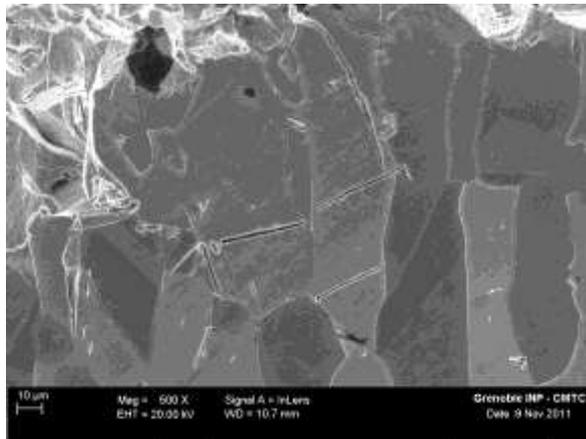


1.4362Nb 10303H Ø73+TTh1 (Résilience à 20°C)

Figure IV.26 : Fractographies (MEB/FEG) montrant des zones ductiles et fragiles dans le plan de rupture de l'éprouvette après un essai de résilience à 20°C. Il est possible d'observer sur les micrographies de la section transversale au plan de rupture de la fracture (MEB/FEG), la formation de fissures secondaires et l'amorçage d'une fissure sur un précipité de grandes dimensions (ellipse rouge). L'austénite apparaît en gris foncé et la ferrite en gris clair.



1.4362Nb 10303H Ø73+TTh1 (Résilience à -46°C)



1.4362Nb 10303H Ø73+TTh1 (Résilience à -46°C)

Figure IV.27 : Fractographies (MEB/FEG) montrant une rupture fragile après un essai de résilience à -46°C. Il est possible d'observer sur les micrographies de la section transversale au plan de rupture de la fracture (MEB/FEG), la formation de fissures secondaires et l'amorçage d'une fissure sur un précipité de grandes dimensions. L'austénite apparaît en gris foncé et la ferrite en gris clair.

En conclusion, la dégradation de la résilience du 1.4362Nb après le traitement thermique supplémentaire TTh1 (-86% à 20°C et -68% à -46°C), est due à l'augmentation des dimensions des précipités et des grains. Cependant, la comparaison des chutes de résilience avant et après le traitement thermique TTh1 sur 1.4362 et 1.4362Nb montre que l'acteur majeur de cette diminution est la taille des précipités.

IV.2.2.2 Comparaison entre 10303H et 10303H+TTh2

La résilience des barres industrielles 1.4362Nb 10303H Ø73+TTh2 est supérieure à celle des barres de 1.4362Nb 10303H Ø73 (voir *Figure IV.24*). Le gain en résilience après le traitement supplémentaire TTh2 dépend de la température d'essai de résilience Charpy-V, il est de 86% à 20°C contre seulement 10% à -46°C. L'étude microstructurale effectuée sur les barres après le traitement thermique TTh2 a montré que ce dernier engendrait une augmentation de la fraction volumique de ferrite et une croissance des grains austénitiques et ferritiques, mais il remettait en solution les précipités riches en niobium (diminution de la quantité et de la taille des précipités). Or l'étude au préalable de l'effet du traitement thermique TTh2 sur la barre industrielle 1.4362 10303H Ø73 a montré que l'augmentation de la fraction volumique de ferrite et de la taille des grains engendraient une perte de résilience, alors que pour les barres enrichies au niobium le traitement TTh2 amène à une amélioration. Cette dernière peut s'expliquer par la remise en solution des précipités. Cette conclusion concorde avec la précédente étude sur la résilience des barres industrielles 1.4362Nb 10303H Ø73 sans et avec le traitement supplémentaire TTh1, qui avait montré qu'une augmentation des dimensions des précipités dégradait fortement la résilience. La remise en solution des précipités pour le 1.4362Nb 10303H Ø73 après le traitement TTh2 permet d'obtenir une microstructure proche du 1.4362 10303H Ø73 après ce même traitement. La résilience plus faible de ce dernier s'explique par le fait que la fraction volumique de ferrite du 1.4362 10303H Ø73+TTh2 est plus grande que celle du 1.4362Nb 10303H Ø73+TTh2.

Par ailleurs à -46°C le gain en résilience du 1.4362Nb 10303H Ø73+TTh2 est inférieur à celui à 20°C. Cela peut s'expliquer par le fait qu'à cette température la ferrite accommode moins bien la déformation, donc la teneur plus forte en ferrite après le traitement TTh2 dégrade plus fortement la résilience qu'à 20°C, par rapport à l'état initial ayant moins de ferrite.

En conclusion, le traitement thermique supplémentaire TTh2 engendre une amélioration de la résilience du 1.4362Nb (86% à 20°C et 10% à -46°C) du fait que les précipités sont remis en solution (diminution de la quantité et de la taille des précipités), malgré une augmentation de la fraction volumique de ferrite et de la taille des grains.

L'ensemble des résultats de résilience (résumés dans les *Tableaux IV.9 et IV.10*) après les divers traitements thermiques, montre que les précipités riches en niobium et leur taille sont les acteurs majeurs de l'évolution de la résilience, cependant la taille des précipités semble avoir un effet prépondérant. La taille des grains et la fraction volumique de ferrite agissent sur la résilience, mais dans une moindre mesure.

	1.4362 10303H Ø73	Causes principales
1.4362 10303H Ø73+TTh1	- (surtout à basse température T=-46°C)	Augmentation de la taille des grains
1.4362 10303H Ø73+TTh2	- - (surtout à basse température T=-46°C)	Augmentation de la fraction volumique de ferrite et de la taille des grains

Tableaux IV.9 : Evolution globale de la résilience en fonction des traitements thermiques en prenant comme référence la résilience du 1.4362 10303H Ø73. Les phénomènes principaux responsables de l'évolution de la résilience sont rappelés.

	1.4362Nb 10303H Ø73	Causes principales
1.4362Nb 10303H Ø73+TTh1	- -	Augmentation de la taille des précipités
1.4362Nb 10303H Ø73+TTh2	+ (surtout à température ambiante T=20°C)	Remise en solution des précipités

Tableaux IV.10 : Evolution globale de la résilience en fonction des traitements thermiques en prenant comme référence la résilience du 1.4362Nb 10303H Ø73. Les phénomènes principaux responsables de l'évolution de la résilience sont rappelés.

IV.3 Usinabilité : Zone de Fractionnement de copeaux

Pour caractériser l'usinabilité d'une nuance plusieurs critères peuvent être pris en compte : les efforts de coupe, le fractionnement du copeau, l'état de surface des pièces réalisées par usinage... L'objectif de l'ajout de niobium est de former des précipités afin d'améliorer le fractionnement des copeaux. C'est pourquoi le fractionnement des copeaux en tournage des barres de Ø73 de 1.4362 et 1.4362Nb dans différents états métallurgiques a été testé au travers d'un essai de détermination de zone de fractionnement de copeaux (ZFC).

Les analyses des résultats des zones de fractionnement de copeaux des différents états métallurgiques des deux nuances sont effectuées en comparant le nombre de bonnes conditions (conditions de coupe pour lesquelles les copeaux sont bien fragmentés) sur les 56 conditions testées dans cet essai standard.

IV.3.1 Effets des divers traitements thermiques sur le fractionnement du copeau de la barre industrielle 1.4362 10303H Ø73

L'état initial de la barre industrielle 1.4362 10303H Ø73 ne présente que 15 bonnes conditions de coupe sur les 56 testées lors de la détermination de la ZFC avec l'outil STELLRAM (voir *Figure IV.28 A*). Toutefois ce nombre de conditions est amélioré par le traitement thermique supplémentaire TTh1, il est de 19 bonnes conditions sur 56 testées (voir *Figure IV.28 A et B*). Or il est à rappeler que ce traitement engendre une forte croissance des grains ferritiques et austénitiques, alors que le ratio de phases austénite/ferrite est proche de celui de l'état initial. De ce fait l'augmentation de 4 bonnes conditions peut être attribuée à l'augmentation de la taille des grains.

Le traitement thermique supplémentaire TTh2 amène lui aussi une amélioration du fractionnement des copeaux, qui est de 10 bonnes conditions supplémentaires par rapport à la barre industrielle initiale, et donc de 6 par rapport à l'état traité TTh1 (voir *Figure IV.28 A-C*). L'étude de la microstructure avait montré que le traitement thermique supplémentaire TTh2 engendrait une augmentation de la taille des grains :

- les grains ferritiques ayant une aire comparable à celle des grains de la même phase après le TTh1
- les grains austénitiques après le traitement TTh2 ont une aire inférieure à celle des grains de la même phase après le traitement TTh1.

Par ailleurs, le taux de ferrite augmente de 45,8% à 62,5% par rapport à l'état initial et de 46,5% à 62,5% par rapport à l'état traité TTh1. En conclusion le traitement thermique supplémentaire TTh2 permet d'obtenir une aire de grains proche de celle du TTh1 (pour la ferrite du moins), et accroît le taux de ferrite. De ce fait, pour le traitement TTh2 l'augmentation de la ZFC de 6 bonnes conditions par rapport au TTh1 peut s'interpréter par l'augmentation de la teneur en ferrite.

En découplant l'ensemble des résultats, il est possible de dire que pour la barre industrielle 1.4362 10303H Ø73, l'augmentation de 45,8% à 62,5% de la teneur en ferrite engendre une augmentation de 6 bonnes conditions, et que l'augmentation de l'aire des grains par un facteur 3 pour la ferrite et 4 pour l'austénite, engendre une amélioration de 4 bonnes conditions.

Barre industrielle	n° coulée	Zones de Fractionnement de Copeaux
		STELLRAM SP0819
A) 1.4362 10303H Ø73	845063	<p>$V_c=200\text{m/min}$ 15 conditions bleues</p>
B) 1.4362 10303H Ø73 +TTh1	845063	<p>$V_c=200\text{m/min}$ 19 conditions bleues</p>
C) 1.4362 10303H Ø73 +TTh2	845063	<p>$V_c=200\text{m/min}$ 25 conditions bleues</p>

Figure IV.28 : Zones de fractionnement de copeaux des barres industrielles 1.4362 Ø73 en fonction du traitement thermique. La vitesse de coupe correspond à la vitesse optimale de la nuance duplex.

IV.3.2 Effets des divers traitements thermiques sur le fractionnement du copeau de la barre industrielle 1.4362Nb 10303H Ø73

L'ajout de niobium dans la nuance 1.4362 a pour objectif d'améliorer l'usinabilité de cette dernière. Pour voir l'influence de la précipitation à base de niobium présente dans les barres industrielles 1.4362Nb 10303H Ø73 sur le fractionnement des copeaux, des essais de ZFC pour les deux nuances sont effectués. La comparaison entre les deux montre que le fractionnement de copeau est amélioré de 6 bonnes conditions, ce qui fait une ZFC avec 21 bonnes conditions pour 1.4362Nb 10303H Ø73 contre 15 pour 1.4362 10303H Ø73 (voir *Figure IV.28 A et 29 A*). Or d'après les observations micrographiques effectuées au préalable, les aires des grains ferritiques et austénitiques sont similaires entre les barres industrielles 1.4362 et 1.4362Nb 10303H Ø73, tout comme le ratio de phases austénite/ferrite, la seule différence étant la présence de précipités riches en niobium pour la barre 1.4362Nb. De ce fait il est possible de dire que les précipités riches en niobium améliorent le fractionnement des copeaux.

Le traitement thermique supplémentaire TTh1 amène à une amélioration du fractionnement par rapport à l'état initial du 1.4362Nb, le nombre de bonnes conditions est respectivement de 32 contre 21 sur 56 testées (voir *Figure IV.29 A et B*). Or d'après la caractérisation de la microstructure, le traitement thermique supplémentaire TTh1 n'affecte pas le ratio ferrite/austénite, mais engendre une augmentation de la taille des grains par un facteur 3,5 pour la ferrite et 6,4 pour l'austénite, et accroît la taille des précipités :

- $1 \times 0,3 \mu\text{m}^2$ pour la barre industrielle 1.4362Nb 10303H Ø73
- $4,2 \times 0,7 \mu\text{m}^2$ pour la barre industrielle 1.4362Nb 10303H Ø73+TTh1

L'amélioration de la zone de fractionnement de 11 bonnes conditions est donc due à l'augmentation de la taille des grains et des précipités. Or l'analyse des ZFC de la barre industrielle 1.4362 10303H Ø73 avant et après le traitement thermique supplémentaire TTh1, a montré que l'augmentation de la taille des grains (qui est du même ordre de grandeur pour 1.4362 et 1.4362Nb) n'engendre qu'une faible amélioration de 4 bonnes conditions. De ce fait, il est possible de dire que l'amélioration de la ZFC entre les barres industrielles 1.4362Nb 10303H Ø73+TTh1 et 1.4362Nb 10303H Ø73 est principalement due à l'augmentation de la taille des précipités, qui engendre une augmentation de 7 bonnes conditions (=11 (croissance de la taille des grains et des précipités) – 4 (effet de la croissance des grains)).

Par ailleurs, les essais de zones de fractionnement de copeaux sur les barres industrielles 1.4362Nb 10303H Ø73+TTh2, présentent un nombre de bonnes conditions qui est seulement de 24 (voir *Figure IV.29 C*), malgré une augmentation de la fraction volumique de ferrite de 44,0% à 57,7% qui selon l'étude du 1.4362 devrait engendrer une amélioration proche de 6 bonnes conditions par rapport au TTh1. Cette diminution de la ZFC entre 1.4362Nb 10303H Ø73+TTh1 et 1.4362Nb 10303H Ø73+TTh2, peut donc s'expliquer par la

remise en solution des précipités riches en niobium (observée au préalable) au cours du traitement thermique supplémentaire TTh2.

En découplant ainsi l'ensemble des résultats, il est possible de conclure que l'amélioration du fractionnement des copeaux est principalement due à la présence de précipités riches en niobium, et que leur effet est accru lorsque leur taille augmente.

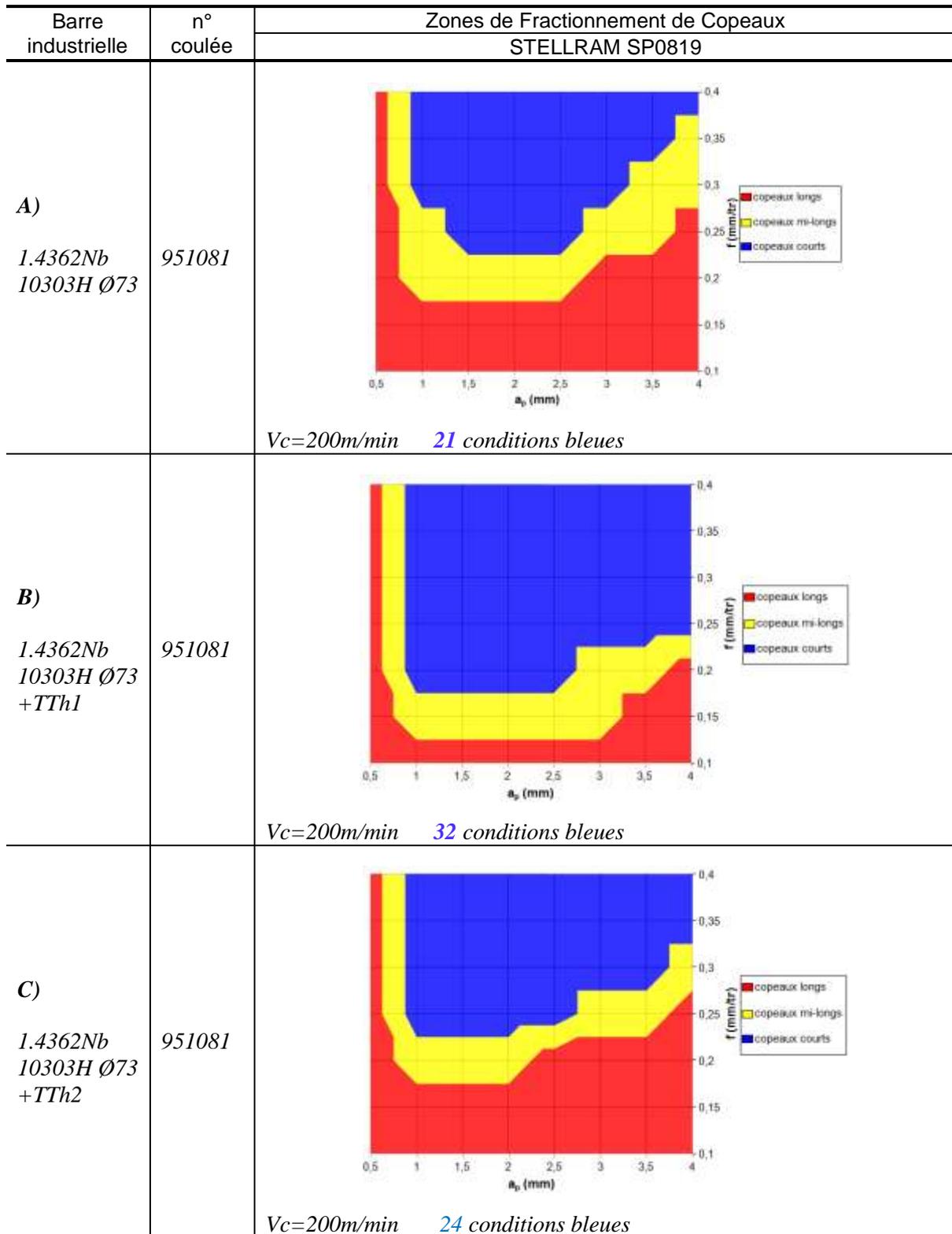


Figure IV.29 : Zones de fractionnement de copeaux des barres industrielles 1.4362Nb Ø73 en fonction du traitement thermique. La vitesse de coupe correspond à la vitesse optimale de la nuance duplex.

En conclusion, les zones de fractionnements de copeaux effectuées sur les différents états métallurgiques des barres industrielles 1.4362 Ø73 et 1.4363Nb Ø73, ont montré que l'acteur de premier ordre pour accroître le fractionnement du copeau, et donc l'usinabilité est : la taille des précipités, plus elle sera importante et plus la zone de fractionnement de copeau sera grande. L'augmentation de la fraction volumique de ferrite, et de la taille des grains améliorent le fractionnement mais dans une moindre mesure.

IV.4 Comparaison des évolutions entre résilience et usinabilité

A partir des essais d'usinabilité (Zone de Fractionnement de Copeaux), complétés par des observations microscopiques, il a été conclu en comparant les barres industrielles 1.4362 10303H Ø73 et 1.4362Nb 10303H Ø73 (comparaison entre les symboles rouges sur la *figure IV.30*), que les précipités à base niobium permettent d'accroître le fractionnement de copeau, comme il est possible de le voir sur la *figure IV.30*. Cependant, l'ajout de niobium engendre dans le même temps une décroissance de la résilience (Résilience à 20°C).

Or en comparant les barres industrielles 1.4362 10303H Ø73 et 1.4362Nb 10303H Ø73 après le traitement thermique supplémentaire TTh1 (comparaison entre les symboles bleus de la *figure IV.30*), il peut être observé que l'augmentation de la zone de fractionnement est accrue, tout comme la décroissance de la résilience. De ce fait, l'augmentation de la taille des précipités, due au traitement thermique TTh1, amplifie le phénomène constaté pour le traitement initial (10303H). Cela est dû à une évolution de la microstructure après le traitement TTh1, il engendre une croissance des grains (voir *Figure IV.20*), mais il augmente aussi la taille des précipités :

- $1 \times 0,3 \mu\text{m}^2$ pour la barre industrielle 1.4362Nb 10303H Ø73
- $4,2 \times 0,7 \mu\text{m}^2$ pour la barre industrielle 1.4362Nb 10303H Ø73+TTh1

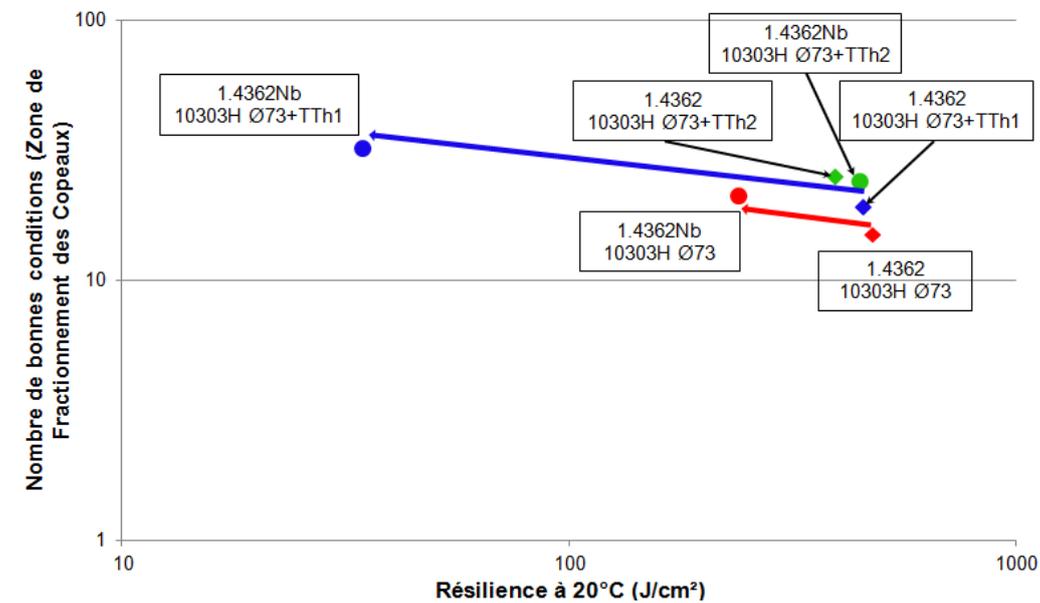
Par ailleurs, la comparaison des ZFC et de la résilience des barres de 1.4362 et 1.4362Nb 10303H Ø73 avant et après le traitement supplémentaire TTh1, a montré que le grossissement de la taille des grains ne jouait qu'un rôle mineur sur l'évolution de ces propriétés d'emploi par rapport à la taille des précipités, comme il est possible de la voir sur la *figure IV.30*.

Le traitement thermique supplémentaire TTh2 permet de confirmer l'importance de la taille des précipités sur l'évolution de ces propriétés d'emploi (comparaison entre les symboles verts de la *figure IV.30*). En effet, la *figure IV.30* permet de mettre en avant que les barres de 1.4362 et 1.4362Nb 10303H Ø73 après le traitement thermique TTh2, ont une résilience et un fractionnement de copeaux qui sont similaires. Cela s'explique par le fait que le traitement va remettre en solution une grande majorité des précipités à base de niobium (diminution de la quantité et de la taille des précipités), les barres 1.4362 et 1.4362Nb 10303H Ø73+TTh2 sont donc similaires d'un point de vue, taille de grains, fraction volumique de ferrite et

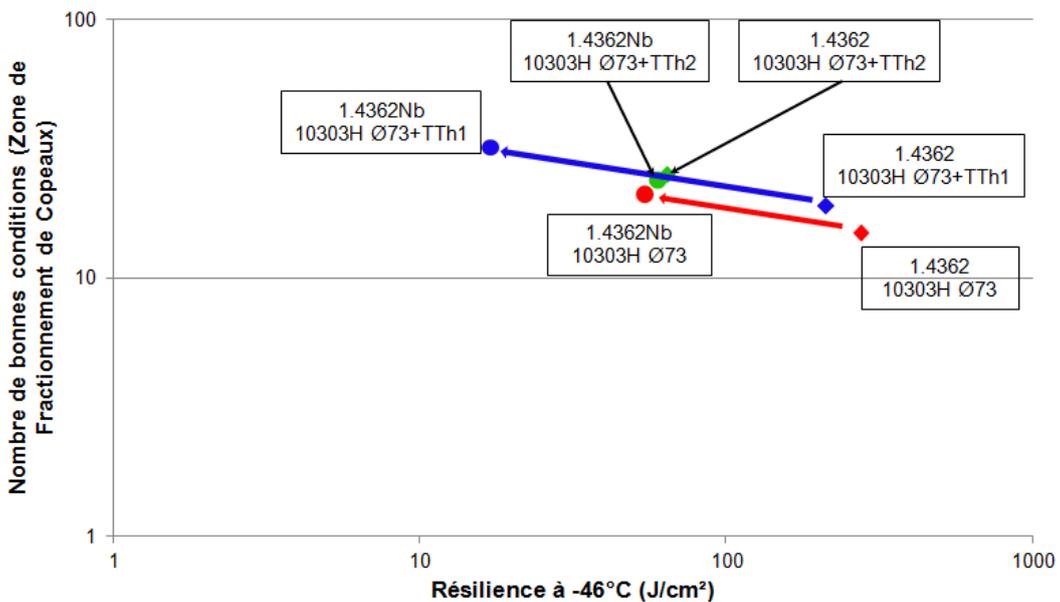
précipitation. Ces résultats confirment l'importance de l'effet précipitation. Le deuxième point qui permet de confirmer le rôle majeur des précipités est l'évolution des propriétés d'emploi entre 1.4362Nb 10303H Ø73 avant et après le traitement thermique TTh2. Malgré, l'augmentation de l'aire des grains et de la fraction volumique de ferrite qui dégradent la résilience et améliorent la ZFC, la remise en solution des précipités engendre une résilience (une Zone de Fractionnement de copeaux) du 1.4362Nb 10303H Ø73+TTh2 supérieure (moins large) à celle des barres 1.4362Nb 10303H Ø73. Cette évolution s'explique à nouveau par la remise en solution d'une grande majorité des précipités riches en niobium (diminution de la quantité et de la taille des précipités) après le traitement thermique.

L'évolution du nombre de bonnes conditions en fonction de la résilience à -46°C (voir *Figure IV.30*) amène aux mêmes observations et conclusions qu'à température ambiante. A ceci près que la résilience des barres industrielles 1.4362 et 1.4362Nb 10303H Ø73 après le traitement TTh2 est plus dégradée à -46°C qu'à l'ambiante, par rapport aux autres traitements thermiques. Cela est due à une fraction de ferrite plus élevée, et donc à une plus grande fraction de matière sujette au clivage, et du fait que les fissures peuvent parcourir une plus grande distance avant d'être ralenties par l'austénite, diminuant ainsi la résilience.

En conclusion, l'ensemble des résultats montrent que les précipités et leur taille sont des acteurs majeurs sur l'évolution des propriétés d'emploi que sont la résilience et l'usinabilité (fractionnement des copeaux). Les différents essais mettent en avant que la taille des précipités est l'acteur ayant la plus grande influence sur ces propriétés. L'aire des grains et la fraction volumique de ferrite interviennent aussi sur la résilience et le fractionnement des copeaux, mais dans une moindre mesure, ils sont donc considérés comme des acteurs d'ordre 2 sur l'évolution des propriétés d'emploi.



Evolution de la résilience à l'ambiante (20°C) et de la ZFC



Evolution de la résilience à -46°C et de la ZFC

Figure IV.30 : Evolutions du nombre de bonnes conditions pour le fractionnement des copeaux en fonction de la résilience (échelle des abscisses et des ordonnées en ln). Sur chaque graphique il est possible de comparer l'évolution de ces deux propriétés d'emploi pour les nuances 1.4362 (symbole : \diamond) et 1.4362Nb (symbole : \circ) pour les traitements : 1030°C 30min (10303H, état initial) (en rouge), 10303H+TTh1 (en bleu) et 10303H+TTh2 (en vert).

Par ailleurs, il est possible de remarquer au cours des différents traitements thermiques, que lorsque la résilience décroît, la zone de fractionnement augmente et inversement. Cependant à l'heure actuelle il n'est pas possible de dire s'il y a une simple corrélation, ou une relation de cause à effet. Pour tenter de répondre à cette question, des essais de coupes interrompues en tournage (Quick-Stop), couplés à des observations microscopiques sont effectués.

IV.5 Quick-Stop

Pour comprendre les mécanismes engendrant des différences de fractionnement de copeaux, en fonction de la teneur en niobium et du traitement thermique, des essais de coupes interrompues sont effectués (l'essai Quick-Stop est décrit au *Chapitre II.2.6.2 p.71*). Ces derniers sont couplés à des observations microscopiques et des études EBSD. L'étude microscopique, au travers de la barre industrielle de référence 1.4362 10303H Ø73, va permettre de définir la morphologie des copeaux et ainsi définir des critères de comparaison entre copeaux, qui sont : l'épaisseur des festons, le nombre et l'intensité des bandes de cisaillement intense. Les copeaux obtenus pour les barres industrielles 1.4362 et 1.4362Nb après différents traitements thermiques seront comparés selon ces critères microstructuraux. Puis il sera expliqué comment la hauteur des festons, et le nombre et l'intensité des bandes de cisaillement intense interviennent sur le fractionnement du copeau. A partir de l'ensemble de ces résultats il sera émis une hypothèse sur le fractionnement des copeaux.

IV.5.1 Définition des critères microstructuraux de comparaison

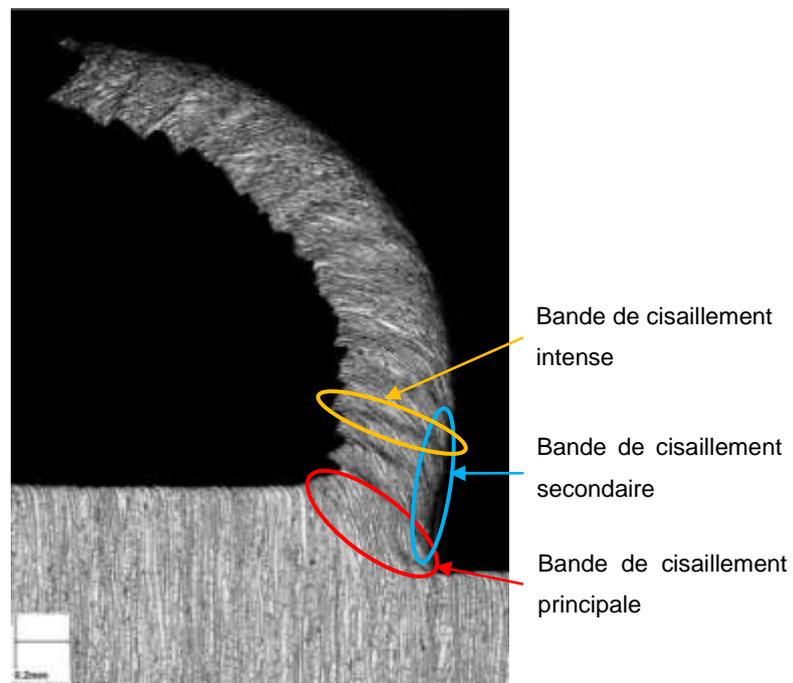
Les copeaux formés au cours des essais d'usinabilité (Zone de Fractionnement de copeaux et Quick-Stop), sont festonnés (voir *Figure IV.31*). La *figure IV.31* montre un exemple de copeau obtenu au cours d'un essai Quick-Stop sur un tube de 1.4362 10303H Ø73, avec une avance $f=0,25\text{mm/tr}$, une profondeur de passe $a_p=2\text{mm}$ et une vitesse de coupe $V_c=1000\text{tr/min}\approx 207\text{m/min}$.

Il peut être observé sur le copeau en cours de formation que la microstructure est différente de celle du métal de base. En effet, les bandes ferritiques et austénitiques n'ont pas la même orientation dans le copeau que dans le métal avant usinage. Cela s'explique par le fait que les copeaux au cours de la déformation subissent une déformation plastique intense dans une zone appelée bande de cisaillement principale (voir *Figure IV.31*). Dans le cas de copeaux festonnés l'écoulement du métal n'est pas constant dans le temps. Il diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur minimale pour laquelle l'épaisseur du copeau est maximale, puis subitement l'écoulement augmente réduisant l'épaisseur du copeau, ce qui entraîne la formation d'une bande de cisaillement intense (localisation de la déformation). Dans cette dernière la microstructure est trop déformée pour être observée au microscope optique, pour observer les bandes d'austénite et de ferrite il faut utiliser un

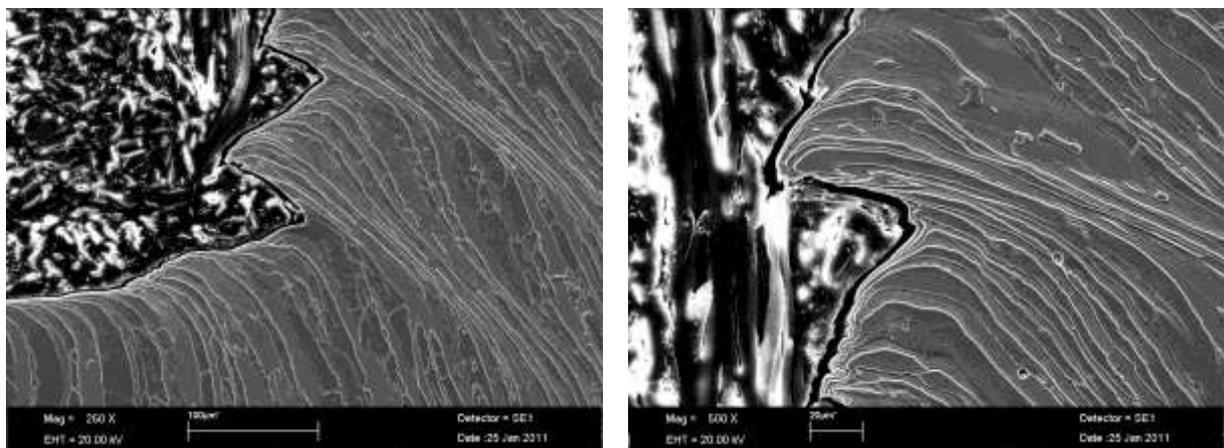
microscope à balayage. La bande de cisaillement intense se situe là où l'écoulement est le plus lent, ce qui correspond à la pointe du feston (voir *Figure IV.31*).

La variation de la vitesse d'écoulement du copeau a aussi été observée par Manyindo et al. [MO86]. Ces derniers ont aussi montré que la vitesse minimum du copeau coïncide avec l'épaisseur maximale de ce dernier, et que la vitesse maximum coïncide avec l'épaisseur minimum [MO86].

Pour information, il est à noter la présence d'une deuxième bande de cisaillement "Bande de cisaillement secondaire", qui se situe dans la zone de contact outil/copeau (voir *Figure IV.31*). L'observation de cette dernière, au cours de cette étude, n'ayant pas permis de mettre en évidence de phénomènes expliquant les différences de fractionnement entre les différentes barres testées, nous nous focaliserons par la suite sur la description des observations des bandes de cisaillement intense et des festons.



Copeau en cours de formation



Bandes de cisaillement intense et festons

Figure IV.31 : Observations (microscope optique et MEB) de la microstructure d'un copeau de 1.4362 10303H Ø73, formé lors d'un essai Quick-Stop avec $a_p=2\text{mm}$, $f=0,25\text{mm/tr}$ et $V_c=207\text{m/min}$. Ces observations permettent de définir les critères microstructuraux de comparaison, qui sont : l'épaisseur des festons, le nombre et l'intensité des bandes de cisaillement intense. Pour les micrographies MEB, l'austénite est en gris foncé et la ferrite en gris clair.

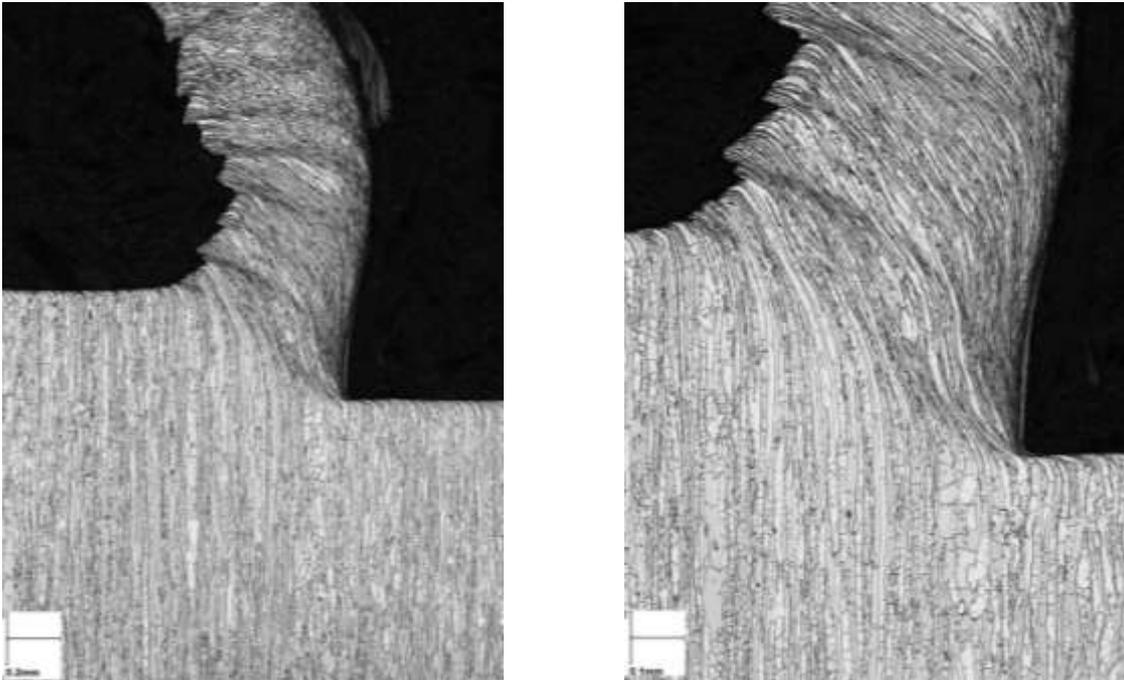
L'ensemble de l'étude microstructurale sur la formation des copeaux au cours des essais Quick-Stop va se porter sur la forme des copeaux, la taille des festons, mais aussi la fréquence et l'intensité des bandes de cisaillement intense.

IV.5.2 Premiers points de la comparaison entre les barres industrielles 1.4362 et 1.4362Nb

Les essais Quick-Stop couplés aux observations microscopiques vont permettre de voir l'évolution de la forme et de la microstructure des copeaux : épaisseur des festons, nombre et intensité des bandes de cisaillement intense, en fonction de la barre industrielle (1.4362, 1.4362Nb), et du traitement thermique (10303H, 10303H+TTh1). L'étude comparative de la microstructure des copeaux, obtenus lors des essais sur les tubes des barres industrielles, va se porter uniquement sur ces critères.

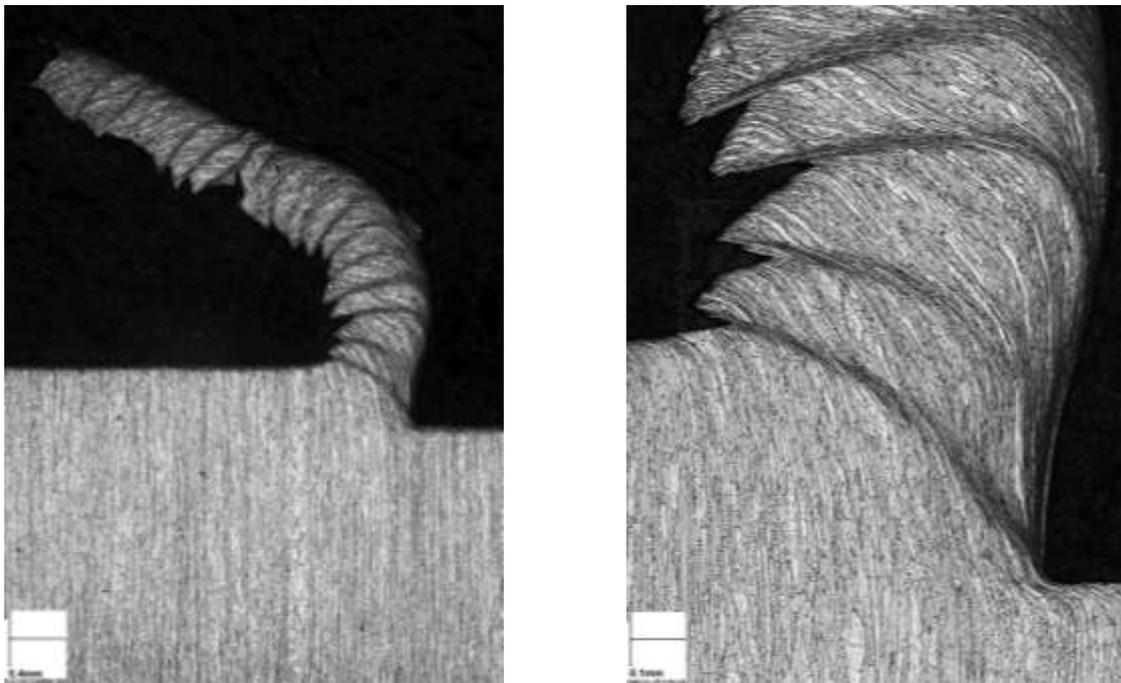
IV.5.2.1 Evolution des critères de comparaisons entre les barres industrielles de 1.4362 et 1.4362Nb 10303H Ø73

L'étude microstructurale des copeaux de 1.4362 et 1.4362Nb 10303H Ø73, formés lors des essais Quick-Stop avec une avance $f=0,4\text{mm/tr}$, montre la présence de festons, et de bandes de cisaillement intense, dont le nombre et l'intensité varient en fonction de la barre industrielle. En effet, comme il est possible de le voir sur les exemples de la *figure IV.32 et IV.33*, les barres de 1.4362Nb présentent des festons de plus grande épaisseur, mais aussi un nombre de bandes de cisaillement intense supérieur à celui de son homologue sans niobium. De plus, ces bandes sont plus intenses dans le cas du 1.4362Nb.



Copeau de 1.4362 10303H Ø73 (avance $f=0,4\text{mm/tr}$)

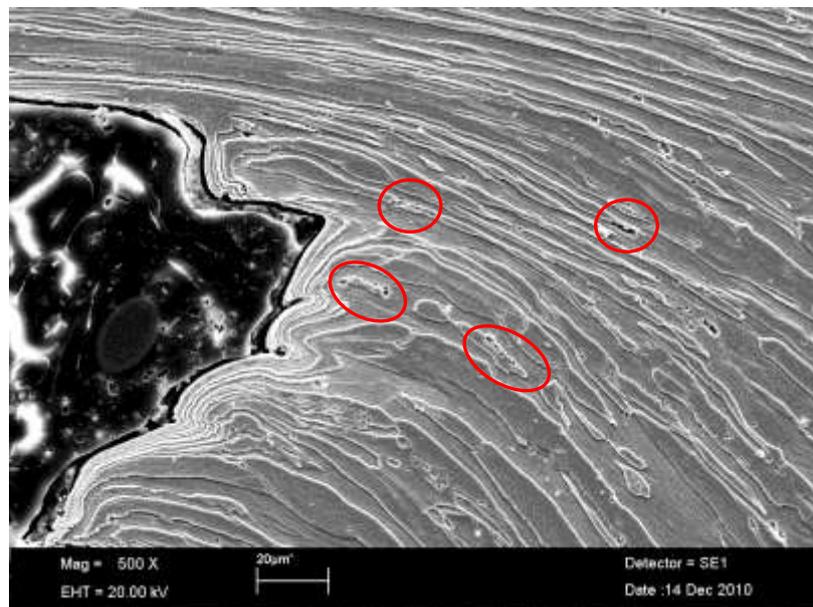
Figure IV.32 : Observations au microscope optique d'un copeau de 1.4362 10303H Ø73, formé lors d'un essai Quick-Stop avec une avance $f=0,4\text{mm/tr}$. Les festons sont peu épais, les bandes de cisaillement intense sont de faible intensité et en petit nombre.



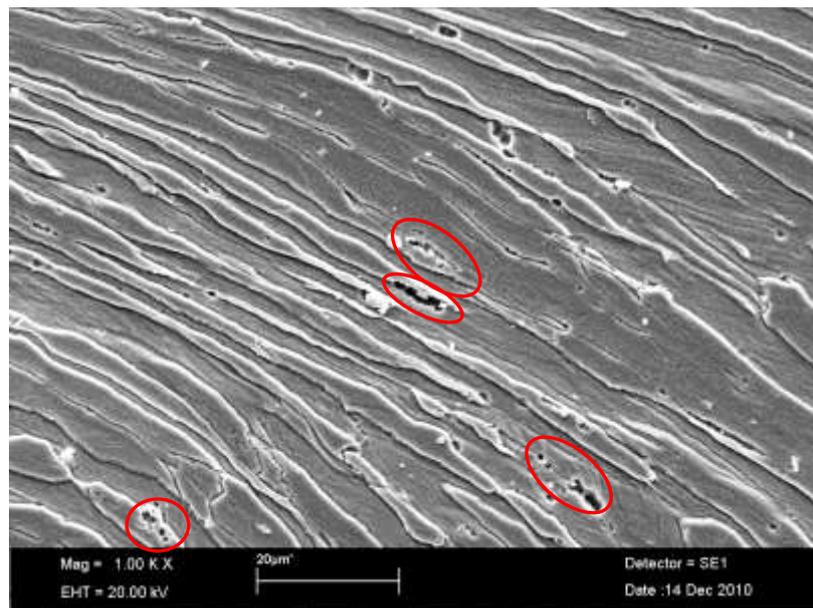
Copeau de 1.4362Nb 10303H Ø73 (avance $f=0,4\text{mm/tr}$)

Figure IV.33 : Observations au microscope optique d'un copeau de 1.4362Nb 10303H Ø73, formé lors d'un essai Quick-Stop avec une avance $f=0,4\text{mm/tr}$. Par rapport à son homologue sans niobium (voir *Figure IV.32*), le copeau présente des festons plus épais, le nombre et l'intensité des bandes de cisaillement intense sont plus importants.

La seule différence significative de microstructure entre les barres de 1.4362 10303H Ø73 et de 1.4362Nb 10303H Ø73 étant la présence dans le 1.4362Nb de précipités riches en niobium (phase Z), il semble que l'on puisse relier l'augmentation du nombre de festons (et bandes de cisaillement intense) à la présence de ces précipités, même si, à ce stade, il semble difficile de trouver une explication, un mécanisme expliquant cette corrélation constatée.



Copeau de 1.4362Nb 10303H Ø73 (avance $f=0,35\text{mm/tr}$)



Copeau de 1.4362Nb 10303H Ø73 (avance $f=0,35\text{mm/tr}$)

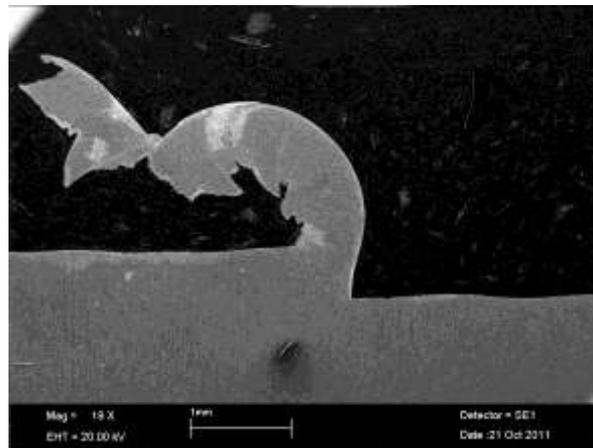
Figure IV.34 : Observations au MEB d'un copeau de 1.4362Nb 10303H Ø73, formé lors d'un essai Quick-Stop avec une avance $f=0,35\text{mm/tr}$. Présence de précipités le long des joints α/γ et dans des zones ferritiques, dans la zone peu déformée et dans les bandes de cisaillement intense.

IV.5.2.2 Effet d'un traitement thermique TTh1 sur les critères de comparaison

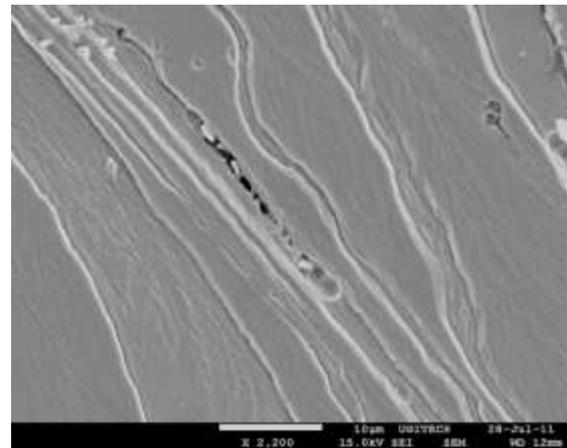
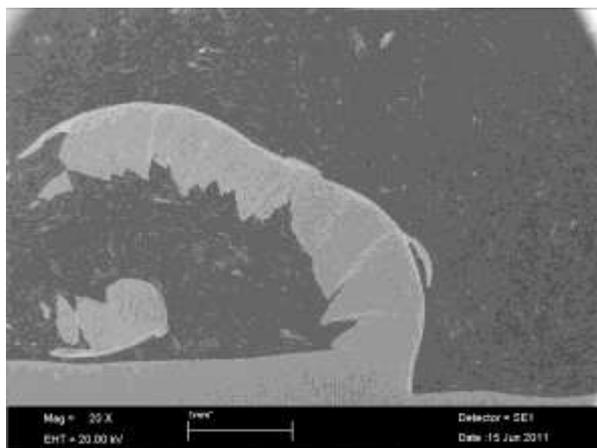
Les essais de zones de fractionnement de copeaux ont montré que les traitements thermiques, et donc la microstructure, influençaient le nombre de bonnes conditions (conditions de coupe permettant la bonne fragmentation des copeaux). Dans la même optique que l'étude précédente, des essais Quick-Stop sont effectués sur des tubes des barres industrielles de 1.4362 et 1.4362Nb 10303H Ø73 après le TTh1, qui permet un grossissement de la taille des grains et des précipités.

Ces essais couplés à des observations microscopiques ont permis de montrer que les festons étaient plus épais pour les barres industrielles 1.4362 et 1.4362Nb 10303H Ø73+TTh1, par rapport à l'état initial (10303H). Le nombre et l'intensité des bandes de cisaillement intense sont plus importants sur les copeaux des barres industrielles ayant subi le traitement thermique TTh1.

Par ailleurs, l'épaisseur des festons, le nombre et l'intensité des bandes de cisaillement intense, sont toujours plus importants pour les copeaux des tubes industriels 1.4362Nb par rapport au 1.4362 même après le traitement thermique supplémentaire TTh1 (voir *Figure IV.35*). De plus des observations microscopiques ont permis d'observer de nombreux précipités riches en niobium fragmentés le long des joints α/γ et dans des zones ferritiques dans les copeaux de 1.4362Nb 10303H Ø73+TTh1. Au vu de la faible dimension des précipités (1,66 μm de long (voir *Figure IV.35*)) par rapport à leur longueur initiale (5,45 μm de long), les précipités ont probablement du se fragmenter lors de la sollicitation mécanique.



Copeau de 1.4362 10303H Ø73+TTh1 (avance f=0,4mm/tr)



Copeau de 1.4362Nb 10303H Ø73+TTh1 (avance f=0,4mm/tr)

Figure IV.35 : Observations au MEB et au MEB/FEG des copeaux formés lors des essais Quick-Stop avec une avance $f=0,4\text{mm/tr}$. Les copeaux de 1.4362Nb ont des festons plus épais, l'intensité et le nombre de bandes de cisaillement intense sont plus importants par rapport au 1.4362. Des précipités riches en niobium sont observables aux joints α/γ et dans des zones ferritiques. L'austénite est en gris foncé et la ferrite en gris clair.

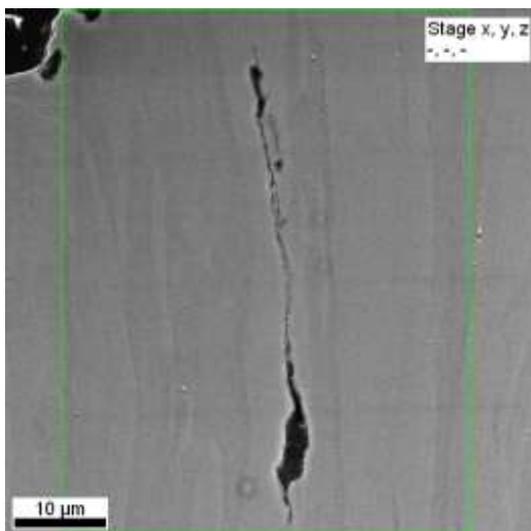
En conclusion, l'ensemble de ces résultats montrent que la formation des copeaux est fortement affectée par la barre industrielle (nuance, traitement thermique). En effet, la taille des festons, mais aussi le nombre et l'intensité des bandes de cisaillement dépendent de la barre industrielle (1.4362 et 1.4362Nb) et du traitement thermique (10303H et 10303H+TTh1). Ces variations de critères ne permettent pas d'expliquer l'amélioration du fractionnement de copeaux. Une étude plus poussée de la microstructure est nécessaire.

IV.5.3 Fissuration dans les copeaux

Le fractionnement d'un copeau ne peut se produire que s'il y a amorçage et propagation de fissures. Nous avons donc effectué une étude complémentaire afin de chercher et d'observer la formation de fissures, mais aussi pour essayer de trouver des différences d'amorçage et de propagation de ces fissures entre les différentes barres industrielles.

IV.5.3.1 Fissures et microstructure dans la bande de cisaillement intense

L'étude approfondie de la microstructure des copeaux des barres industrielles 1.4362 et 1.4362Nb 10303H Ø73, a permis de mettre en avant la présence de fissures dans les bandes de cisaillement intense à l'embase des festons. Les observations menées sur les copeaux de 1.4362 standard ont montré que ces fissures n'étaient pas débouchantes, contrairement aux copeaux de 1.4362Nb (voir *Figure IV.36*).



Copeau de 1.4362 10303H Ø73



Copeau de 1.4362Nb 10303H Ø73

Figure IV.36 : Observations au MEB/FEG des fissures dans les copeaux de 1.4362 10303H Ø73 et 1.4362Nb 10303H Ø73, formés lors d'essais Quick-Stop avec $a_p=2\text{mm}$, $f=0,4\text{mm/tr}$ et $V_c=207\text{m/min}$. Les fissures se situent dans les bandes de cisaillement intense. L'austénite est en gris clair et la ferrite en gris foncé.

Pour comprendre la formation des fissures le long de la bande de cisaillement intense une étude microstructurale approfondie a été menée à l'aide de l'EBSD. Cette étude va permettre de voir l'évolution des grains dans la bande de cisaillement intense et autour de cette bande

(voir *Figure IV.37 et IV.38*). Pour cela l'étude s'effectue sur la plus grande fissure de la barre industrielle 1.4362 10303H Ø73 (voir *Figure IV.37*). L'observation s'effectue en couplant la figure de pôle inverse (permettant de voir les orientations cristallines) avec les désorientations des joints de grains (permettant de faire la différence entre joints de grains et sous joints de grains). Les sous joints de grains sont définis pour des angles 2° - 10° et 10° - 15° et les joints de grains pour $\theta > 15^\circ$.

La *figure IV.37* en figure de pôle permet de mettre en évidence trois zones bien distinctes :

- à droite, la microstructure est hétérogène, elle est composée de grains de taille variable.
- au centre (dans la bande de cisaillement intense), la microstructure est composée de grains de taille inférieure au micromètre, de plus l'observation des désorientations des joints montrent l'absence de sous-structure ($2^\circ < \theta < 10^\circ$ et $10^\circ < \theta < 15^\circ$). La bande de cisaillement intense est donc composée presque entièrement de joints de grains ($\theta > 15^\circ$). Les grains peuvent donc être considérés comme des grains sub-microniques.
- et à gauche, une microstructure homogène composée de grains de grandes dimensions.

A partir de ces observations il est possible de dire que le copeau subit une déformation qui n'est pas constante au cours de sa formation.

Par ailleurs, les grains de faibles dimensions, observés dans la bande de cisaillement, sont inférieurs à la taille des grains initiaux, ils pourraient donc s'être formés à partir d'une recristallisation dynamique ou par restauration dynamique étendue dans le cas de la ferrite. En effet, un essai de tournage, regroupe une forte déformation avec une température élevée dans la bande de cisaillement. Duan et al. ont calculé une température de 1000°C dans la bande de cisaillement adiabatique pour le matériau 30CrNi3MoV [DWCD11]. Donc toutes les conditions nécessaires à ces phénomènes d'adoucissement sont présentes dans la bande de cisaillement. Le mécanisme de ce qui pourrait être une recristallisation dynamique sera expliqué dans le *Chapitre IV.5.3.2 (p.179)*.

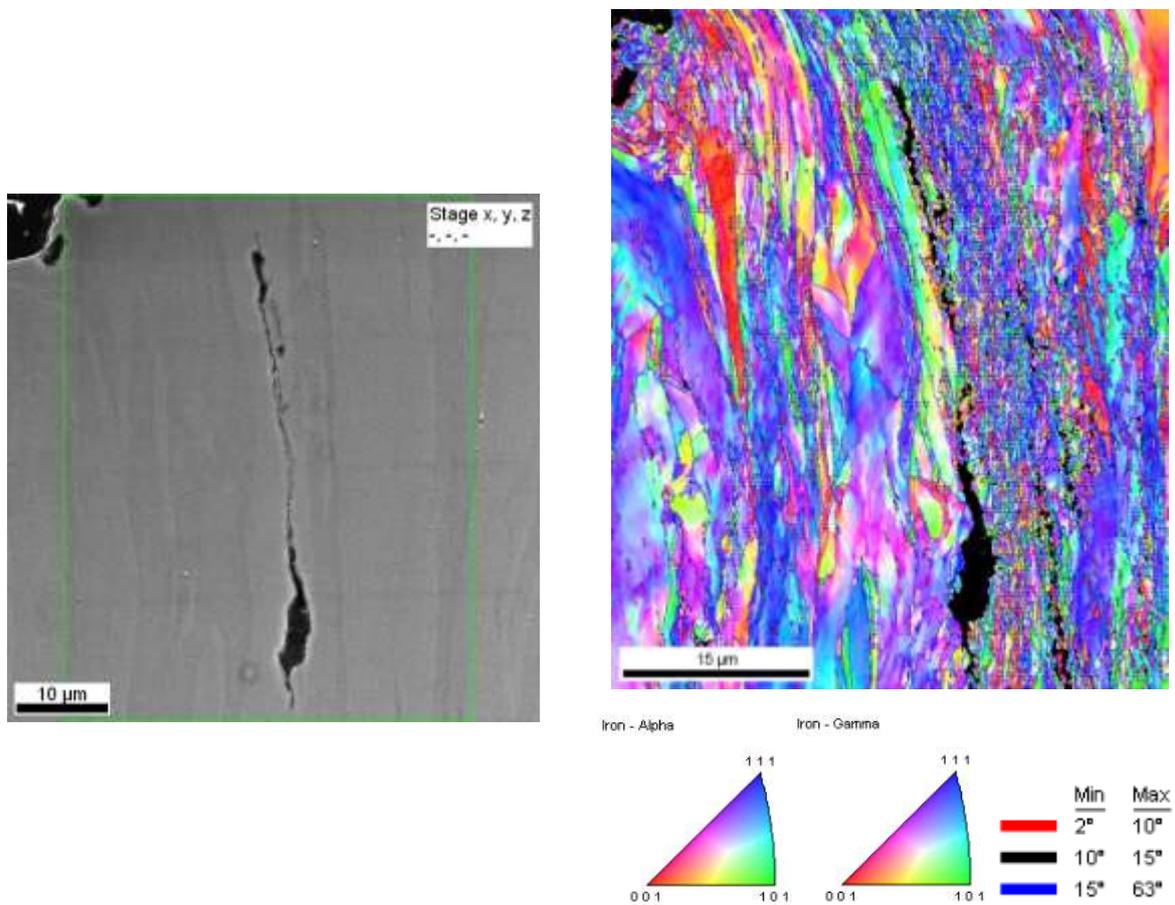


Figure IV.37 : Observations au MEB/FEG et à l'EBSD d'une fissure dans la bande de cisaillement intense d'un copeau de 1.4362 10303H Ø73, formé lors d'un essai Quick-Stop avec $a_p=2\text{mm}$, $f=0,4\text{mm/tr}$ et $V_c=207\text{min}$. L'observation s'effectue en associant la figure de pôles inverses avec la désorientation des joints de grains (les désorientations comprises entre $2^\circ < \theta < 10^\circ$ et $10^\circ < \theta < 15^\circ$ représentent des sous joints de grains, alors que si $\theta > 15^\circ$ cela correspond à des joints de grains). Il peut être observé dans la bande de cisaillement intense des grains sub-micronique.

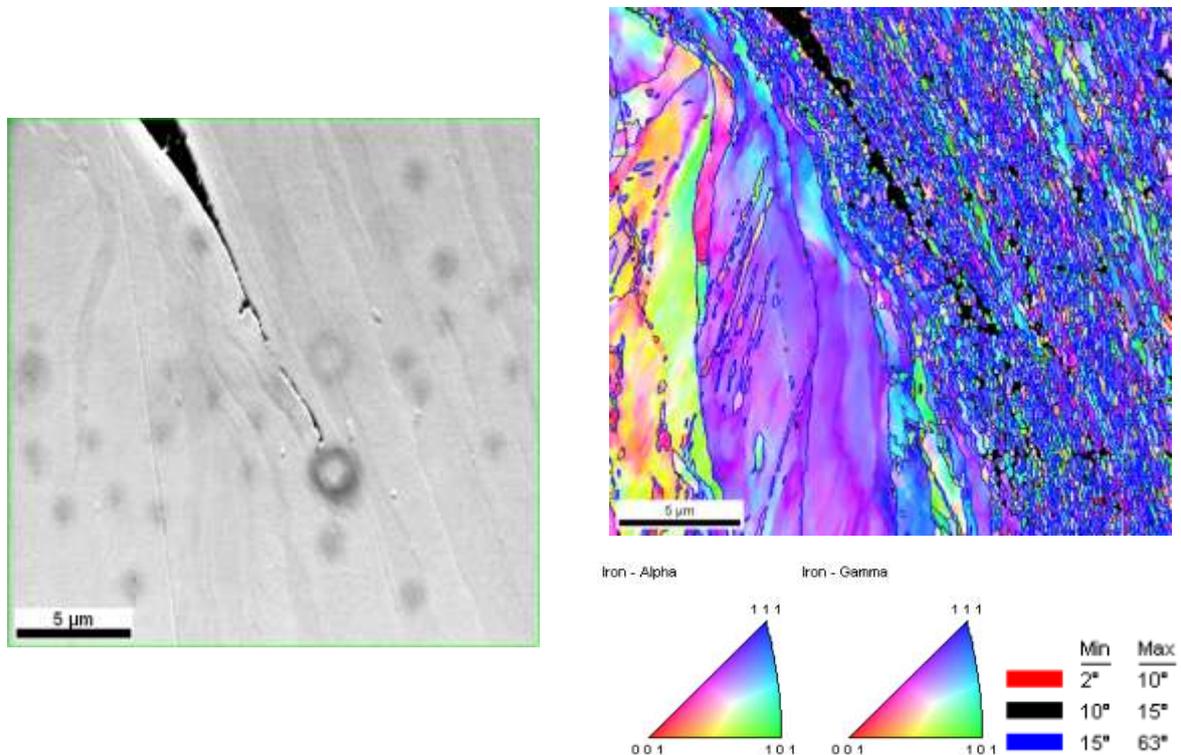


Figure IV.38 : Observations au MEB/FEG et à l'EBSd d'une fissure dans la bande de cisaillement intense d'un copeau de 1.4362Nb 10303H Ø73, formé lors d'un essai Quick-Stop avec $a_p=2\text{mm}$, $f=0,4\text{mm/tr}$ et $V_c=207\text{min}$. L'observation s'effectue en associant la figure de pôles inverses avec la désorientation des joints de grains (les désorientations comprises entre $2^\circ < \theta < 10^\circ$ et $10^\circ < \theta < 15^\circ$ représentent des sous joints de grains, alors que si $\theta > 15^\circ$ cela correspond à des joints de grains). Il peut être observé dans la bande de cisaillement intense des grains sub-micronique.

Ce phénomène est aussi visible dans les copeaux de 1.4362Nb 10303H Ø73, mais il diffère légèrement (voir *Figure IV.38*). En effet, la fissure se propage dans la partie à grains de faibles dimensions. Cet écart peut être dû au fait que dans la coulée au niobium la fissure est débouchante, mais à l'heure actuelle rien ne peut l'expliquer.

Ces fissures dans les bandes de cisaillement intense ont aussi été observées dans les copeaux de 1.4362 et 1.4362Nb 10303H Ø73+TTh1.

Par ailleurs, les fissures ont été observées uniquement dans les bandes de cisaillement intense. Ces fissures montrent que dans la bande de cisaillement intense le métal a atteint ses limites mécaniques. Il se pourrait donc que ces fissures soient responsables du fractionnement des copeaux. Ainsi accroître l'intensité et le nombre de ces bandes de cisaillement pourrait augmenter la probabilité de générer des fissures et ainsi de fractionner le copeau.

IV.5.3.2 Phénomène d'adoucissement dans la bande de cisaillement intense

L'étude microstructurale des copeaux formés au cours des essais Quick-Stop, a permis de mettre en avant la présence de bandes de cisaillement intense. L'étude EBSD de ces dernières révèle la présence de grains ayant une taille inférieure au micromètre. Cette microstructure a été observée au préalable par Duan et al. dans les bandes de cisaillement adiabatiques. Selon le même auteur, elle est due à une recristallisation dynamique par rotation qui nécessite une forte restauration dynamique du matériau, comme il est possible de le voir au cours du mécanisme d'adoucissement. Au début de la sollicitation mécanique la déformation va engendrer la formation de dislocations dans les grains sans pour autant modifier leur morphologie. La déformation croissante, va générer la formation d'une bande de cisaillement amenant à une augmentation de la quantité de dislocations. Les grains vont se réorienter et s'allonger dans la direction de la bande de cisaillement (voir *Figure IV.39(a-c)*). Les dislocations vont se mouvoir et former des cellules. L'augmentation de la température, et l'enchevêtrement des dislocations vont engendrer la formation d'une sous-structure qui va segmenter les grains (voir *Figure IV.39(c)*). La déformation couplée à la température (qui peut atteindre 1000°C sous certaines conditions (30CrNi3MoV, vitesse de coupe 300m/min, avance de 0,215mm/tr et profondeur de passe de 3,5mm) [DWCD11]) va changer cette sous-structure en grains équiaxes d'orientation cristalline aléatoire (voir *Figure IV.39(d)*) [DZ12].

Par ailleurs, Meyers et al, ont vérifié que la recristallisation dynamique par migration ne pouvait pas se produire [MNLX01]. Selon leur article la migration des joints de grains pour ce phénomène d'adoucissement serait inhibée.

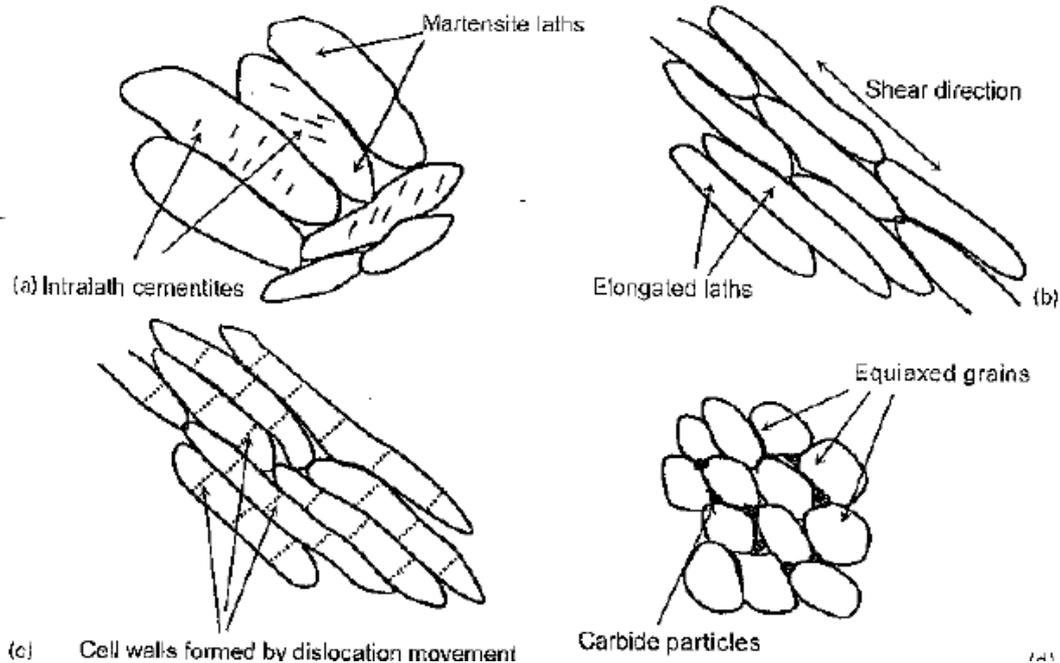


Figure IV.39 : Représentation schématique de la recristallisation dynamique par rotation s'effectuant dans une bande de cisaillement adiabatique lors d'essais d'usinabilité (30CrNi3MoV, vitesse de coupe 300m/min, avance de 0,215mm/tr et profondeur de passe de 3,5mm) [DWCD11].

Ce mécanisme n'est visible que dans les bandes de cisaillement adiabatiques. Par ailleurs l'usinage à grande vitesse produit souvent des festons à la différence d'un usinage conventionnel, or les festons se forment à partir des bandes de cisaillement adiabatiques. Ces dernières sont donc générées lors d'usinages à grandes vitesses (UGV) [DWCD11]. La *figure IV.40* montre que la vitesse de coupe de 200m/min, utilisée pour les essais d'usinabilité au cours de ce travail, correspond à l'ordre de grandeur d'un usinage à grande vitesse (UGV) pour des aciers. Les conditions de coupe des essais Quick-Stop correspondent donc à un UGV. La formation de bandes de cisaillement adiabatique et la recristallisation dynamique par rotation peuvent donc se produire au cours de la formation des copeaux, expliquant ainsi la présence des grains sub-microniques.

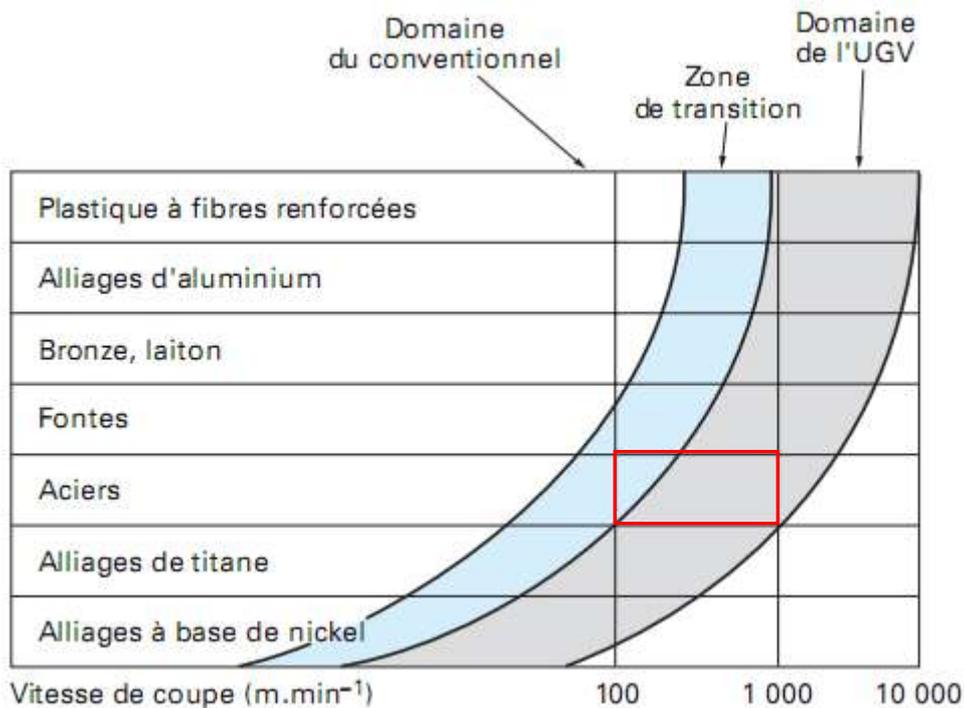


Figure IV.40 : Evolution du type d'usinage en fonction du matériau et de la vitesse de coupe. Les essais Quick-Stop, et les zones de fractionnement de copeaux s'effectuent à 200m/min pour les aciers inoxydables austéno-ferritiques duplex 1.4362 et 1.4362Nb, correspondant au domaine de l'usinage à grande vitesse (Représentation à titre indicatif) [DL99].

IV.5.3.3 Corrélation ou relation de cause à effet entre résilience et fractionnement de copeaux

Précédemment, il a été étudié l'évolution de la zone de fractionnement de copeaux en fonction de la résilience. Il avait été remarqué que lorsque le nombre de bonnes conditions de la ZFC augmentait, la résilience diminuait. Au moment de l'étude nous ne pouvions pas dire s'il y avait une simple corrélation, ou une relation de cause à effet (voir *Figure IV.30*).

Par ailleurs, cette "corrélation" est d'autant plus surprenante que les essais de résilience s'effectuent à température ambiante ou à froid, alors que les essais de fractionnement des copeaux s'effectuent à hautes températures.

La rupture d'une éprouvette de résilience s'effectue par propagation d'une fissure principale. La diminution de la résilience des barres industrielles en fonction des traitements thermiques est principalement due au fait que l'amorçage des fissures et leur propagation sont plus aisées, comme le montre l'apparition de fissures secondaires.

Par ailleurs, au vu des essais d'usinabilité (ZFC et Quick-Stop), il a été émis l'hypothèse que le fractionnement des copeaux était dû à des fissures dans les bandes de cisaillement intense. Les barres industrielles ayant le meilleur fractionnement sont celles qui ont le nombre et l'intensité des bandes de cisaillement intense les plus grands, et donc la plus grande probabilité d'amorcer des fissures.

L'amorçage et la propagation de fissures semble être les points communs entre la résilience et le fractionnement de copeaux. Cependant, aucune relation directe ne peut être émise. La diminution de la résilience lorsque le fractionnement du copeau s'améliore, semble n'être qu'une corrélation.

IV.5.4 Quantification des différences microstructurales et hypothèse du fractionnement de copeau

Afin de mieux appréhender les mécanismes intervenant dans la formation et le fractionnement du copeau en fonction des barres industrielles et de leur microstructure, une quantification de l'évolution de la vitesse d'écoulement du copeau à l'aide des calculs de Merchant a été nécessaire.

IV.5.4.1 Quantification de l'évolution de la vitesse d'écoulement d'un copeau lors d'un essai Quick-Stop

L'ensemble des micrographies sur les différents copeaux obtenus lors des essais Quick-Stop, montrent une évolution de la taille des festons, et donc de l'écoulement du copeau, en fonction de la barre industrielle (1.4362, 1.4362Nb) et du traitement thermique (10303H, 10303H+TTh1). Afin de quantifier ce phénomène, les vitesses d'écoulement de la matière ont été calculées (il est à rappeler que l'épaisseur des festons et la vitesse d'écoulement du copeau sont liées). Le modèle de Merchant [Mer45] permet, à l'aide de mesures sur les micrographies des copeaux formés par les essais Quick-Stop, de déterminer l'écoulement de la matière du copeau (voir *Figure IV.41*). Cependant, Merchant a établi son modèle pour des copeaux sans festons, il a donc fallu l'adapter. Ces variations par rapport au modèle initial seront détaillées au fur et à mesure du calcul.

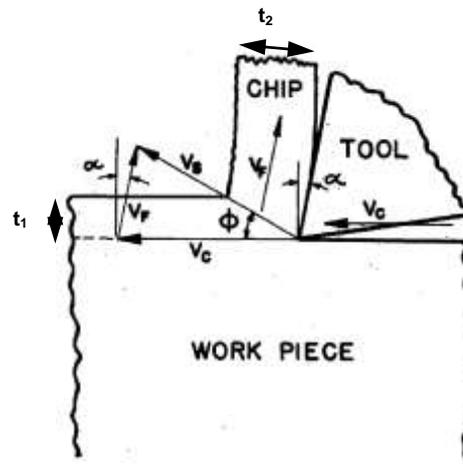


Figure IV.41 : Représentation selon le modèle de Merchant des différentes vitesses d'écoulement lors de la formation des copeaux en fonction de divers angles. V_f : vitesse d'écoulement (ou de dégagement) du copeau, V_c : Vitesse de coupe, t_1 : épaisseur de la matière non encore usinée (ce qui est égal à l'avance) t_2 : épaisseur du copeau avec et sans feston, α : angle de coupe, ϕ : angle de cisaillement [Mer45].

La première mesure est celle de l'épaisseur t_1 qui va être usinée par l'outil, ce qui correspond à l'avance (pour le calcul il ne faut pas prendre en compte l'avance appliquée à l'aide du tour, car la raideur et la précision de ce dernier peuvent engendrer de faibles écarts qu'il faut prendre en compte, pour cela il faut la mesurer sur la micrographie). La principale différence avec le modèle de Merchant est la mesure de t_2 , qui correspond à l'épaisseur du copeau. Les festons engendrant des variations de cette dernière, il faut donc les prendre en compte, ce n'est donc pas une mais deux mesures de t_2 qui sont effectuées : une correspondant à l'épaisseur du copeau sans les festons, et l'autre qui prend en compte l'épaisseur du copeau et des festons. L'angle de coupe α de l'outil n'est pas connu du fait qu'il peut varier à cause de l'usure. Pour cela il est mesuré directement sur les micrographies. Avec ces mesures (voir *Figure IV.41*) il est possible de déterminer l'angle de cisaillement ϕ selon la formule :

$$r_t = \frac{t_1}{t_2} = \frac{\sin \phi}{\cos(\phi - \alpha)} \quad (IV.1)$$

Soit :

$$\tan \phi = r_t \frac{\cos \alpha}{1 - r_t \sin \alpha} \quad (IV.2)$$

Il est donc possible de déterminer la vitesse d'écoulement du copeau V_f avec la formule :

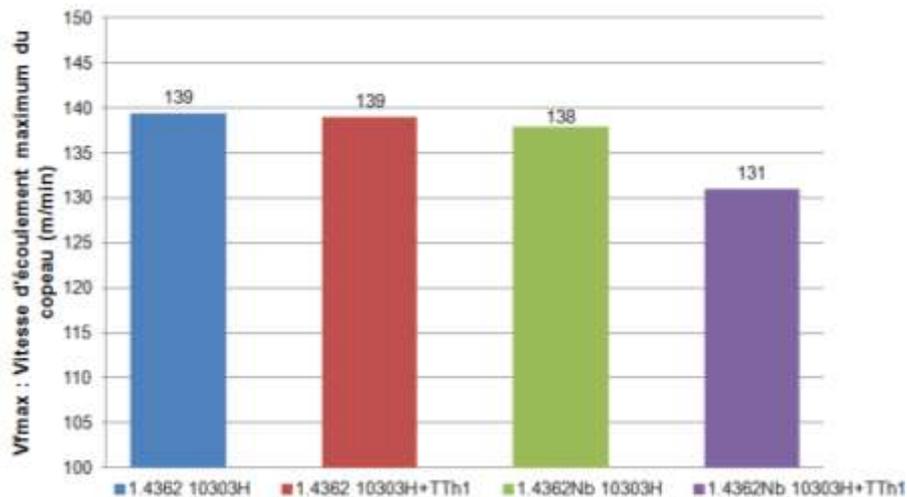
$$V_f = V_c \frac{\sin \phi}{\cos(\phi - \alpha)} \quad (IV.3)$$

Avec V_f : vitesse d'écoulement (ou de dégagement) du copeau, V_c : Vitesse de coupe, t_1 : épaisseur de la matière non encore usinée (ce qui est égal à l'avance) t_2 : épaisseur du copeau avec et sans feston, α : angle de coupe, ϕ : angle de cisaillement [Mer45].

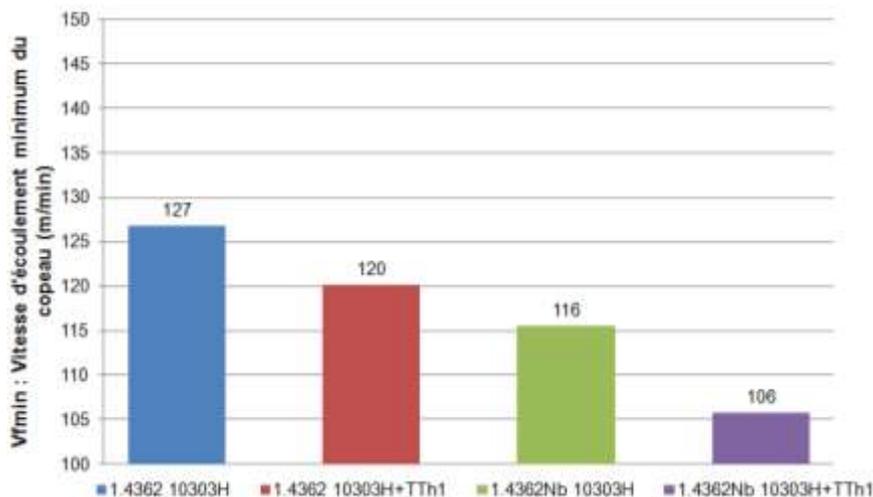
La *figure IV.42* montre les résultats obtenus à l'aide de ces calculs. La première observation concerne **la vitesse d'écoulement maximum** (voir *Figure IV.42*), qui correspond à la vitesse d'écoulement de la matière lorsque le feston n'a pas encore commencé à se former. L'écoulement est similaire entre les copeaux de 1.4362 et 1.4362Nb 10303H Ø73. Les précipités riches en niobium, observés au préalable, n'ont pas d'influence sur le comportement initial de la formation du copeau. Le traitement thermique supplémentaire TTh1 ne semble pas avoir d'effet sur l'écoulement du copeau de la barre 1.4362 10303H Ø73, malgré l'augmentation de l'aire des grains ferritiques et austénitiques qu'engendre ce traitement thermique supplémentaire TTh1. Alors que le copeau de la barre 1.4362Nb 10303H Ø73+TTh1 s'écoule plus lentement. Cela pourrait être dû à la taille des précipités. En effet, le TTh1 engendre une forte augmentation de la taille des précipités riches en niobium, qui peuvent avoir une plus forte influence sur l'écoulement que des précipités de petite taille. De ce fait les précipités de grandes dimensions peuvent gêner l'écoulement du copeau dès sa formation. L'augmentation de la taille des précipités riches en niobium lors du traitement thermique supplémentaire TTh1, pourrait donc affecter le comportement initial du matériau.

Par ailleurs, **la vitesse d'écoulement minimum** (voir *Figure IV.42*), qui correspond à la vitesse lorsque l'épaisseur du copeau est maximum, c'est-à-dire à la pointe du feston, évolue en fonction des barres industrielles et du traitement thermique. Les précipités riches en niobium de la barre 1.4362Nb 10303H Ø73 engendrent une décroissance de cette vitesse, tout comme l'augmentation de l'aire des grains ferritiques et austénitiques après le traitement thermique supplémentaire TTh1 (1.4362 10303H Ø73+TTh1), par rapport à l'état initial 1.4362 10303H Ø73. Il est à noter que la présence de précipités dans les barres de 1.4362Nb 10303H Ø73 engendre un ralentissement d'écoulement plus important que l'augmentation de l'aire des grains après le traitement thermique TTh1 sur les barres de 1.4362 10303H Ø73. Il est à remarquer que le traitement thermique TTh1 accroît l'effet des précipités riches en niobium. En effet, les copeaux de la barre industrielle 1.4362Nb 10303H Ø73+TTh1 ont la vitesse d'écoulement minimum la plus petite, ce qui pourrait s'expliquer à nouveau par des précipités de grandes dimensions qui pourraient gêner la déformation et l'écoulement de la matière, et qui vont donc affecter la vitesse d'écoulement. Ces résultats laissent à penser que les précipités de grandes dimensions affectent le comportement du matériau vis-à-vis de la sollicitation mécanique.

Une dernière remarque est que la vitesse d'écoulement minimum (voir *Figure IV.42*) décroît à l'inverse du fractionnement des copeaux : la barre industrielle 1.4362Nb 10303H Ø73+TTh1 qui a le meilleur fractionnement de copeaux (ZFC), a la vitesse d'écoulement minimum la plus faible.



Evolution de la vitesse d'écoulement maximum du copeau, en fonction de la barre industrielle et du traitement thermique



Evolution de la vitesse d'écoulement minimum du copeau, en fonction de la barre industrielle et du traitement thermique

Figure IV.42 : Histogramme montrant l'évolution de la vitesse d'écoulement maximum, et minimum du copeau en fonction de la barre industrielle et du traitement thermique. Ces vitesses correspondent aux vitesses d'écoulement du copeau lors d'un essai Quick-Stop avec une avance $f=0,4\text{mm/tr}$. Les précipités riches en niobium et leur taille (croissance des précipités lors du traitement supplémentaire TTh1), sont des acteurs d'ordre 1 sur l'évolution des vitesses d'écoulements.

En conclusion, le modèle de Merchant permet de déterminer à l'aide de simples mesures sur des micrographies, certaines caractéristiques de la formation des copeaux : angle de cisaillement, vitesse d'écoulement... A partir de l'évolution de la vitesse d'écoulement minimum il est possible de dire que les précipités riches en niobium ont une plus grande influence sur l'écoulement que la taille des grains. De plus, l'évolution de la vitesse d'écoulement maximum met en avant que la taille de ces précipités riches en niobium joue un rôle majeur sur l'écoulement du copeau. L'ensemble de ces résultats laisse à penser que les précipités et leur taille sont des acteurs d'ordre 1 sur l'écoulement du copeau, alors que la taille des grains n'est que d'ordre 2. Pour finir, l'évolution de la vitesse d'écoulement maximum en fonction des barres industrielles, laisse à penser que la taille des précipités est l'acteur ayant le plus d'influence sur la vitesse d'écoulement du copeau. Ces conclusions sont en accord avec les résultats de Zones de Fractionnement de Copeaux.

IV.5.4.2 Effet du niobium sur le mécanisme de fractionnement des copeaux

Il a été déterminé au préalable, à l'aide du modèle de Merchant, les vitesses d'écoulements maximum et minimum à l'aide de la variation d'épaisseur du copeau. Ces vitesses évoluent en fonction des barres industrielles, mais elles ne permettent pas de comprendre l'influence des précipités à base de niobium et du traitement thermique supplémentaire TTh1 sur le mécanisme de fractionnement. Cependant, en faisant le rapport des vitesses V_{max}/V_{min} (voir *Figure IV.43*), et en reliant ces résultats aux observations microscopiques, une hypothèse de mécanisme de fractionnement des copeaux a pu être établie.

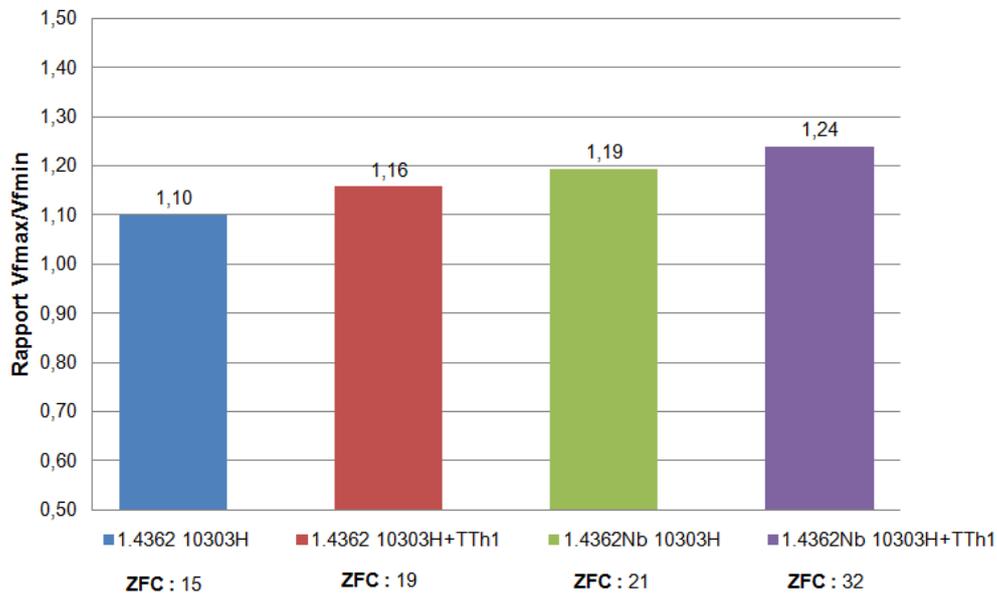


Figure IV.43 : Histogramme représentant l'évolution du rapport de la vitesse d'écoulement maximum sur la vitesse d'écoulement minimum du copeau en fonction de la barre industrielle et du traitement thermique. Il peut être observé que, lorsque le rapport V_{max}/V_{min} augmente, l'usinabilité (Zone de Fractionnement de Copeaux) est améliorée.

L'addition de niobium engendre des précipités qui vont avoir une forte influence sur les vitesses d'écoulements de la matière lors de la formation du copeau, principalement au niveau de la vitesse minimum (voir *Figure IV.42*). En effet, au cours de la sollicitation mécanique, ils vont gêner la déformation de la microstructure car ils sont majoritairement le long des joints de grains α/γ , mais aussi dans des zones ferritiques dont il est difficile de dire si les précipités sont en intra ou intergranulaires. De ce fait, ils vont ralentir l'écoulement de la matière, entraînant une localisation de la déformation plus importante, pouvant ainsi augmenter la température dans la bande de cisaillement adiabatique, favorisant ainsi la restauration dynamique. La recristallisation sera donc retardée, expliquant ainsi l'augmentation de la taille des festons pour la nuance enrichie au niobium (1.4362Nb 10303H Ø73). Lorsque la recristallisation va se réaliser, elle va entraîner une diminution de la densité de dislocations. La nouvelle microstructure non-déformée et libre de dislocations, va permettre à la matière de s'écouler normalement (vitesse maximum). De ce fait sur une courte distance le matériau va subir une importante variation de vitesse (la vitesse d'écoulement du copeau passe d'une vitesse d'écoulement minimum à la pointe du feston, à une vitesse d'écoulement maximum à l'embase du feston), imposant une forte sollicitation mécanique au matériau, pouvant ainsi engendrer la formation de fissures. La *figure IV.43*, montre l'évolution du rapport V_{max}/V_{min} en fonction des barres industrielles et des traitements thermiques. Il peut être observé que ce rapport augmente avec le nombre de

bonnes conditions des zones de fractionnement de copeaux. Ainsi, plus la variation de vitesse d'écoulement sera élevée, et plus le matériau sera sollicité, favorisant la formation de fissures dans la bande de cisaillement adiabatique, augmentant donc la probabilité que le matériau se fragmente.

Pour les barres de 1.4362 10303H Ø73+TTh1, l'amélioration pourrait être due à un grossissement des grains qui va favoriser la localisation de la déformation. En effet, d'après la loi de Hall Petch si le diamètre d'un grain augmente alors la limite d'élasticité est plus faible, donc les gros grains se déforment plus aisément que les petits, favorisant ainsi la localisation de la déformation.

Pour les barres de 1.4362Nb 10303H Ø73+TTh1, l'amélioration pourrait être due à l'augmentation de la taille des précipités, qui vont amplifier les phénomènes observés dans les barres de 1.4362Nb 10303H Ø73.

Actuellement, ces mécanismes ne restent que des hypothèses, et ils n'ont pas pu être vérifiés. Il faudrait, à l'aide d'essais de torsions à grandes vitesses de déformation, essayer de démontrer l'influence des précipités à base de niobium sur la déformation. Tout en sachant que les essais de torsions ne pourront pas reproduire l'ensemble des sollicitations et déformations que subit le matériau lors d'un essai d'usinabilité.

IV.6 Conclusions

L'ajout de niobium dans les barres industrielles de 1.4362 a engendré la précipitation de carbonitride (Nb(C,N)) et de phase Z (Nb₂Cr₂N₂). L'étude de ces précipités grâce à divers traitements thermiques a permis de déterminer leur température de précipitation, en accord avec les calculs thermodynamique de Thermo-Calc. L'étude microstructurale de ces traitements thermiques a permis d'établir des chemins thermiques complexes afin d'étudier l'influence des précipités, de la taille des grains, et de la fraction volumique de ferrite sur la résilience et l'usinabilité.

L'étude de la résilience des barres industrielles 1.4362 et 1.4362Nb après divers traitements thermiques (10303H, 10303H+TTh1 et 10303H+TTh2), a permis de mettre en avant que les précipités riches en niobium sont les acteurs majeurs de la dégradation de la résilience, mais plus précisément c'est la taille des précipités qui va avoir la plus grande influence sur cette propriété d'emploi. En effet, les précipités de grandes dimensions vont favoriser l'amorçage de fissures. L'augmentation de l'aire des grains et de la fraction volumique de la ferrite vont aussi dégrader la résilience mais dans une moindre mesure. De ce fait la taille des grains et le ratio austénite/ferrite sont des acteurs d'ordre 2 sur la résilience.

Pour caractériser l'usinabilité des barres industrielles, nous nous sommes intéressés au fractionnement des copeaux. Comme pour la résilience, pour mieux appréhender l'influence du niobium sur cette propriété d'emploi, les essais de Zones de Fractionnement de Copeaux (ZFC) ont été menés sur les différents traitements thermiques. Les résultats des ZFC ont mis

en évidence que la taille des précipités riches en niobium est le facteur le plus influant sur le fractionnement du copeau. L'aire des grains et la fraction volumique de la ferrite jouent aussi un rôle sur cette propriété d'emploi, mais dans une moindre mesure.

Les essais Quick-Stop ont permis de montrer que la taille des précipités était un facteur clé du fractionnement des copeaux. En effet, les précipités ralentissent la vitesse d'écoulement du copeau, et cet effet est d'autant plus prononcé que la taille des précipités est grande. L'aire des grains influence aussi la vitesse d'écoulement du copeau, mais dans une moindre mesure.

L'ajout de niobium dans la nuance 1.4362 standard engendre la précipitation de carbonitrides de niobium qui améliorent le fractionnement des copeaux, mais qui dégradent aussi la résilience. Des traitements thermiques peuvent être effectués pour accroître l'influence des précipités sur ces propriétés d'emploi. Toutefois la dégradation de la résilience peut être catastrophique pour certaines applications, il faut donc trouver un compromis entre usinabilité et résilience en fonction des secteurs d'activités dans lesquels sont employés les duplex.

IV.7 Références

[AHH⁺02] J-O Andersson, Thomas Helander, Lars Höglund, Pingfang Shi, and Bo Sundman. Thermo-calc & dictra, computational tools for materials science. *Calphad*, 26(2):273 – 312, 2002.

[DL99] A.-L. DEFRETIN and G. LEVAILLANT. Usinage à grande vitesse. *Techniques de l'ingénieur*, BM7180:1–27, jan 1999.

[DWCD11] C. Z. Duan, M. J. Wang, Y. J. Cai, and T. Dou. Microcosmic mechanism of material softening and fracture in primary shear zone during high speed machining of hardened steel. *Materials Science and Technology*, 27:625–630, 2011.

[DZ12] C.Z. Duan and L.C. Zhang. Adiabatic shear banding in aisi 1045 steel during high speed machining: Mechanisms of microstructural evolution. *Materials Science and Engineering: A*, 532(0):111 – 119, 2012.

[EIMG08] M.P. Esteban, A. Iza-Mendia, and I. Gutiérrez. Anisotropy in the mechanical properties of two duplex stainless steels with different phase balance. In *6th European Stainless Steel Conference*, 2008.

[ESL⁺04] J. Erneman, M. Schwind, P. Liu, J.-O. Nilsson, H.-O. Andrén, and J. Ågren. Precipitation reactions caused by nitrogen uptake during service at high temperatures of a niobium stabilised austenitic stainless steel, *Acta Materiala*, 52(14):4337 – 4350, August 2004.

[HF68] H.W. Hayden and S. Floreen. The deformation and fracture of stainless steels having microduplex structures. *Transactions of the ASM*, 61:474–488, 1968.

[JMV12] R. Jayachitra, V. Muthupandi, and K. Vijayalakshmi. Characterization of duplex stainless steel heat-treated at 1300°C. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 2:1–6, 2012.

[Mer45] M. Eugene Merchant. Mechanics of the metal cutting process. i. orthogonal cutting and a type 2 chip. *Journal of Applied Physics*, 16:267 –275, 1945.

[MNLX01] Marc A. Meyers, Vitali F. Nesterenko, Jerry C. LaSalvia, and Qing Xue. Shear localization in dynamic deformation of materials: microstructural evolution and self-organization. *Materials Science and Engineering: A*, 317(1-2):204 – 225, 2001.

[MO86] B M Manyindo and P L B Oxley. Modelling the catastrophic shear type of chip when machining stainless steel. ARCHIVE: Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Mechanical Engineering Science 1983-1988 (vols 197-202), 200(53):349–358, June 1986.

[mob99] TCSAB Alloys Mobility database v2, TCS-AB, Stockholm, Sweden, 1999.

[PP02] J. Pokorny and A. Pokorny. Fractographie - bases physiques. *Techniques de l'ingénieur*, M4120:1–24, 2002.

[Tro98] C. Trombert. Usinabilité des aciers inoxydables. *Techniques de l'ingénieur*, M726:1–12, MAR 1998.

Chapitre V. Conclusions et Perspectives

V.1 Conclusions

Les aciers inoxydables austéno-ferritique sans molybdène, souvent appelés lean duplex (1.4362, 1.4062...), sont destinés à remplacer sur certains marchés certaines nuances austénitiques, telles que les 1.4301/1.4307 (304/304L) et 1.4401/1.4404 (316/316L). Cette substitution est possible dû fait que ces lean duplex ont des propriétés mécaniques et une résistance à la corrosion supérieures à celles des austénitiques qu'ils sont destinées à remplacer, comme il a été vu au *Chapitre I*. Cependant, la mauvaise usinabilité de ces lean duplex diminue fortement leur capacité à remplacer les nuances austénitiques sur de nombreux marchés. C'est pourquoi certains producteurs de duplex en barres ont cherché à améliorer leur usinabilité. Les voies traditionnelles (ajout de soufre, contrôle des oxydes Ugima...) s'étant avérées non applicables industriellement (diminution de la forgeabilité à chaud, chute de la résilience, de la résistance à la corrosion...) d'autres ont été explorées, parmi lesquelles l'ajout de niobium (Nb) dans le lean duplex 1.4362.

Dans un premier temps, pour comprendre l'influence du niobium sur la microstructure, la résilience et la résistance à la corrosion du 1.4362, quatre coulées laboratoire basées sur une version industrielle en barres du lean duplex 1.4362 ont été produites avec différents taux de Nb, entre 0,006% et 0,244%, et caractérisées (*Chapitre III*).

L'observation des microstructures de ces coulées laboratoire après forgeage et traitement thermique à 980°C pendant 3h montre une précipitation de phase Z ($\text{Nb}_2\text{Cr}_2\text{N}_2$), ce qui est en adéquation avec les calculs Thermo-Calc qui indiquent que les températures de transformation des précipités Nb(C,N) en phase Z ($\text{Nb}_2\text{Cr}_2\text{N}_2$) sont systématiquement largement au-dessus de 980°C (entre 1193°C et 1210°C suivant le taux de Nb).

Malgré la présence de phase Z riche en chrome, les coulées laboratoire ne présentent pas de différences de résistance à la corrosion localisée, signe que cette précipitation n'a pas entraîné de déchromisation significative autour des précipités ou que, si cette

déchromisation a eu lieu, le traitement thermique à 980°C a permis de ré-homogénéiser le chrome autour des précipités.

L'augmentation de la teneur en niobium de 0,006 à 0,128%Nb dans les coulées laboratoire, entraîne une augmentation de la taille et de la quantité de précipités de phase Z, qui est certainement à l'origine de la légère remontée de la température de transition ductile/fragile constatée, de -54°C à -42°C. La formation d'amas de précipités de phase Z pour la coulée à 0,244%Nb (certainement due à un début de précipitation de Nb(C,N) à une température supérieure au liquidus du 1.4362) est certainement à l'origine de la remontée nettement plus importante de la température de transition ductile/fragile à -15°C.

Les observations microscopiques sur les sections transversales au plan de rupture des fractures des essais de résilience, confirment l'effet de la taille de précipités, car des fissures secondaires s'amorcent sur les plus gros précipités.

C'est pourquoi, la suite de cette étude réalisée sur coulées industrielles a été faite en fixant la teneur en niobium de ces coulées à environ 0,12-0,13%.

Sur métal industriel, une première série de traitements thermiques entre 1300°C et 1100°C sur barres de Ø10mm de 1.4362 à 0,12% de Nb a permis de confirmer que les températures d'apparition des Nb(C,N) et de la transformation en phase Z étaient en phase avec Thermo-Calc (à 0,12% de Nb, Nb(C,N) à $T \leq 1311^\circ\text{C}$ et Phase Z à $T \leq 1170^\circ\text{C}$) (*Chapitre IV.1*).

Les essais d'usinabilité et de résilience sur métal industriel ont été réalisés à partir de barres industrielles de Ø73mm de 1.4362 et de 1.4362Nb à $\approx 0,12\%$ Nb ayant subies un traitement thermique industriel de trempe à partir de 1030°C/30min (10303H) (*Chapitre IV.2 à IV.5*).

Afin de bien comprendre et quantifier les effets des différents paramètres microstructuraux sur l'usinabilité et la résilience de ces barres, deux traitements thermiques supplémentaires ont été réalisés sur ces barres au laboratoire :

- maintien de 6h à 1200°C suivi d'un refroidissement contrôlé de 2°C/min jusqu'à 1030°C, puis maintien à cette température pendant 30min avant une trempe à l'eau (→ TTh1) : Ce traitement a permis de grossir la taille des grains, sans pour autant modifier le ratio austénite/ferrite, ni modifier la quantité de niobium ayant précipité. En outre, il a eu pour conséquence d'augmenter la taille des précipités riches en niobium.
- maintien de 6h à 1200°C (→ TTh2) : ce traitement a eu pour conséquence d'augmenter le taux de ferrite, et il a permis de faire grossir les grains ferritiques dans la même proportion que le TTh1. Enfin, il a remis en solution la plupart des précipités riches en niobium.

En comparant les résiliences et les Zones de Fragmentation de Copeaux (ZFC) réalisées en tournage pour les deux nuances 1.4362 et 1.4362Nb dans les trois traitements thermiques, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- l'ajout de niobium au 1.4362 à hauteur de 0,12% dégrade la résilience et améliore la fragmentation des copeaux en tournage. Cette effet est d'autant plus marqué que la taille des précipités est importante.
- l'augmentation de la taille de grains et l'augmentation du taux de ferrite du 1.4362 dégrade également la résilience et améliore la fragmentation des copeaux. Mais ces deux paramètres microstructuraux sont d'ordre 2 par rapport à la taille des précipités riches en niobium.

Les conclusions sur l'influence des précipités riches en niobium sont étayées par l'observation des faciès de rupture et des sections transversales au plan de rupture des fractures des éprouvettes de résilience, qui montrent l'amorçage privilégié de fissures secondaires le long des gros précipités de phase Z présents dans les barres de 1.4362Nb 10303H Ø73+TTh1.

Pour mieux comprendre les mécanismes à l'origine de l'amélioration de la fragmentation des copeaux avec l'augmentation de la taille des précipités riches en niobium, des essais Quick-Stop ont été menés sur des tubes réalisés à partir de barres industrielles de Ø73mm en 1.4362 et 1.4362Nb (à 0,12%Nb). L'observation en coupe de la microstructure et de la forme des copeaux a permis de montrer que :

- l'écoulement des copeaux est plus hétérogène au cours du temps en présence de précipités riches en niobium (présence de festons plus nombreux et plus grands)
- l'amorçage des fissures s'effectue dans la bande de cisaillement intense (qui se situe dans le prolongement des festons),
- les précipités de grandes dimensions riches en niobium pourraient favoriser l'amorçage des fissures à la base des festons dans les bandes de cisaillement intense.

Tous ces éléments semblent pouvoir expliquer l'origine de la meilleure fragmentation des copeaux en tournage lorsque le 1.4362 présente dans sa structure des gros précipités riches en niobium.

V.2 Perspectives

Les essais de résilience et de zones de fractionnement de copeaux ont été effectués sur une nuance enrichie au niobium ayant pour précipité majoritaire la phase Z ($\text{Nb}_2\text{Cr}_2\text{N}_2$) (de nombreux Nb(C,N) ont été observés). Il serait intéressant à l'aide de traitements thermiques de vérifier si les résultats sont similaires dans le cas d'une précipitation de carbonitride Nb(C,N) majoritaire.

Les essais Quick-Stop ont permis de mettre en avant l'hypothèse que les précipités diminuent l'écoulement de la matière lors de la sollicitation mécanique. Pour compléter et vérifier cette hypothèse, il serait intéressant d'effectuer des essais de torsion à chaud. Ces derniers couplés à des observations microscopiques pourraient permettre de mieux comprendre l'interaction précipité/déformation. En effet, ils pourraient montrer comment les précipités interviennent sur l'écoulement et/ou la déformation des grains. La torsion à chaud a de nombreux avantages :

- elle engendre une déformation par cisaillement, comme les essais d'usinage effectués au cours de ce travail,
- il est possible de contrôler la déformation, la vitesse de déformation et la température de l'éprouvette au cours de l'essai, à la différence des essais d'usinage.

Cependant, la torsion à chaud ne permet pas d'atteindre la déformation et la vitesse de déformation atteintes au cours des essais d'usinage.

Les essais de torsion devraient être effectués sur l'état initial 10303H des barres industrielles, mais aussi sur les états traités 10303H+TTh1 et 10303H+TTh2.

Enfin, il serait intéressant d'un point de vue industriel de continuer d'étudier l'influence de la taille des grains, et de la fraction volumique de la ferrite, afin de déterminer un optimum entre : teneur en niobium, ratio austénite/ferrite et taille de grains, pour accroître sensiblement l'usinabilité sans pour autant trop dégrader la résilience.

Chapitre VI. Annexes

VI.1 Annexe A : Calculs Thermo-Calc sur coulées industrielles avec/sans éléments mineurs

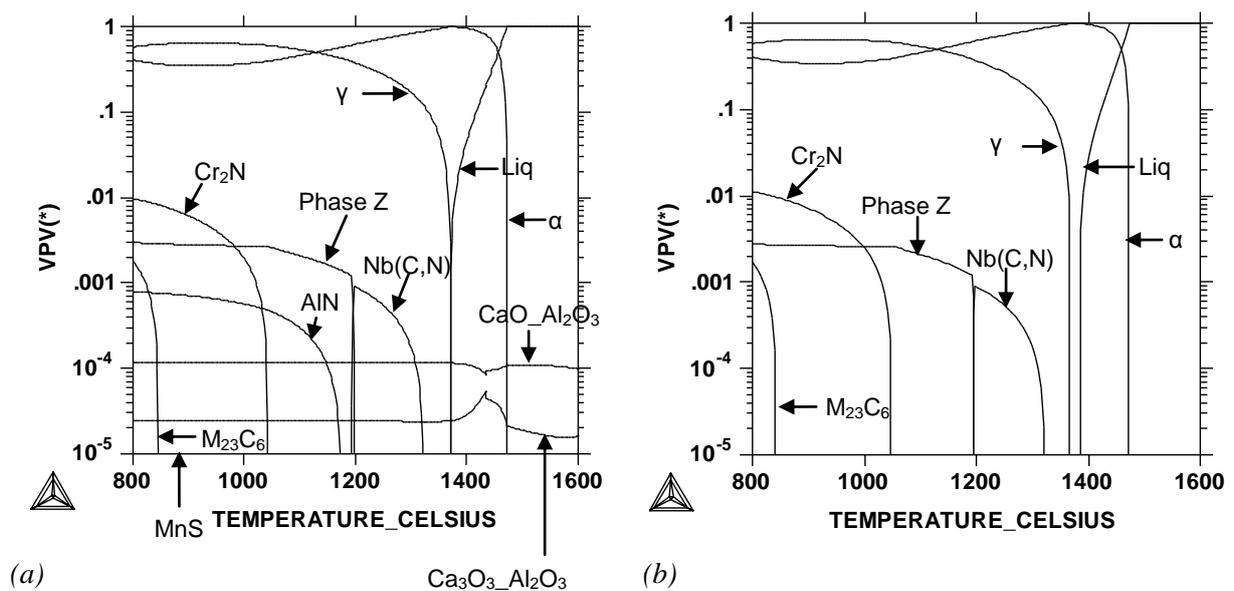


Figure VI.1 : Calculs préliminaires incluant (a) tous les éléments, y compris les éléments mineurs Al, Ca, O, P, et S. (b) Calculs prenant en compte uniquement les éléments "majeurs" en excluant ainsi Al, P, S, O, Ti. Les calculs s'effectuent sur la coulée industrielle 1.4362Nb Ø73 (n° de coulée : 951081) (pour la composition chimique se conféré au *tableau II.3* du *Chapitre II.1.1.2* (p.58)).

VI.2 Annexe B : Fissures Transversales ou Splits

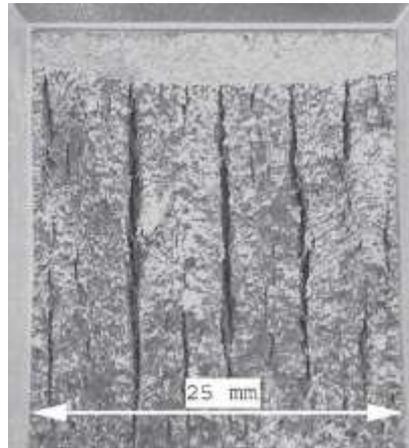


Figure VI.2 : Fractographie montrant les fissures transversales pour 1.4162 à $T=-50^{\circ}\text{C}$ [SSW06].

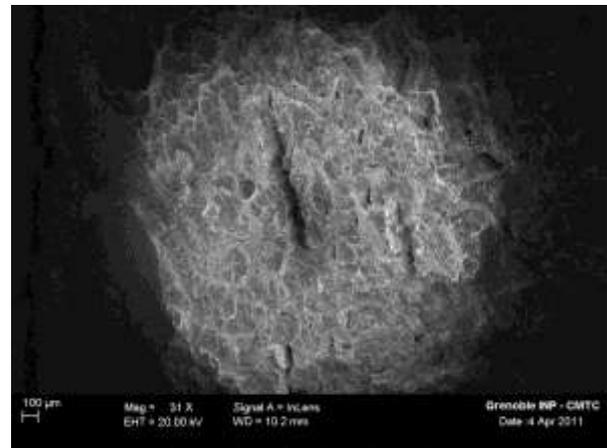
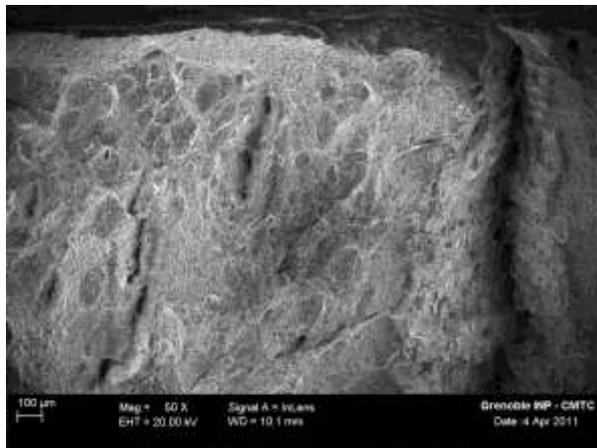
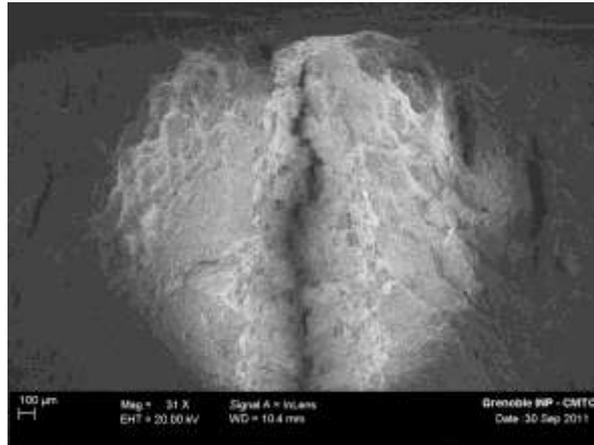


Figure VI.3 : Fractographies montrant les fissures transversales pour 1.4362 pour T=-75°C (MEB/FEG).

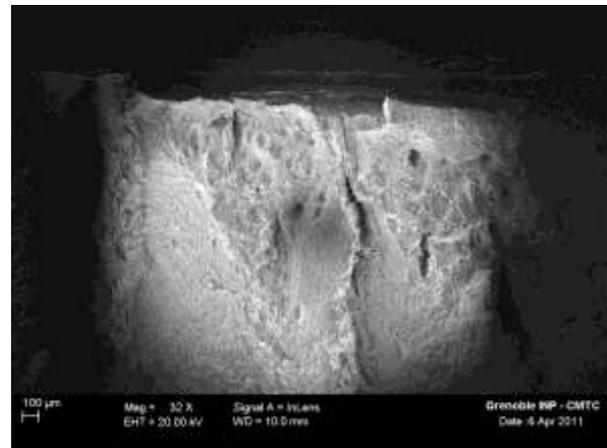
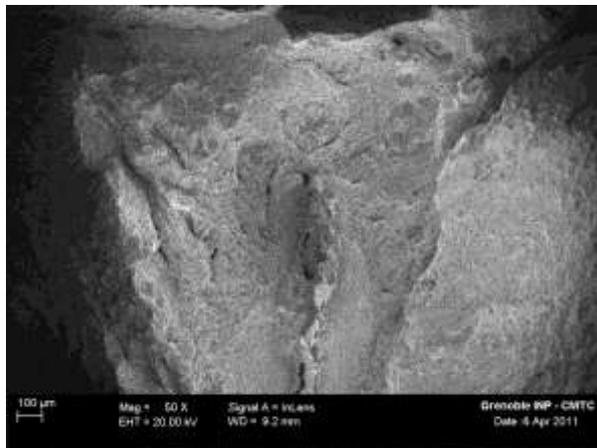
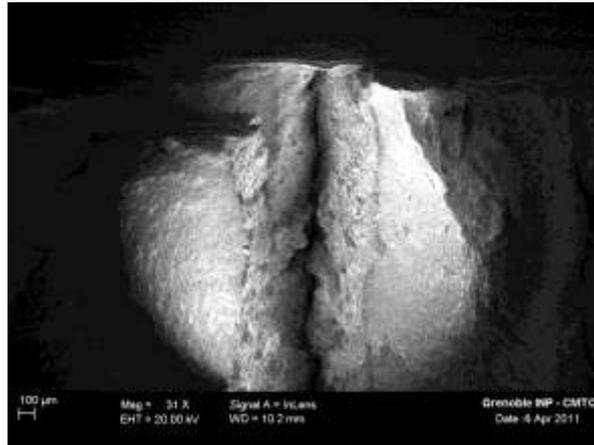


Figure VI.4 : Fractographies montrant les fissures transversales pour 1.4362Nb_Faible pour T=-75°C (MEB/FEG).

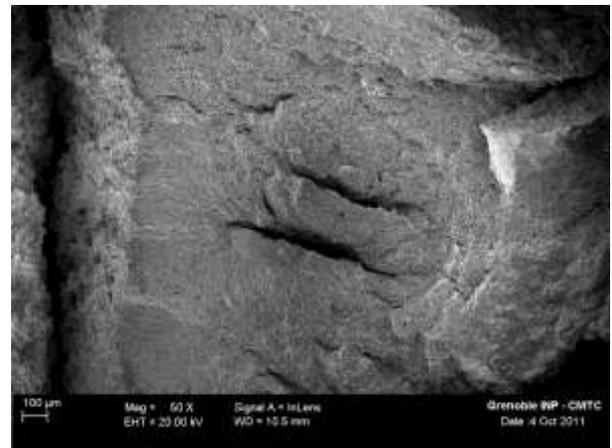
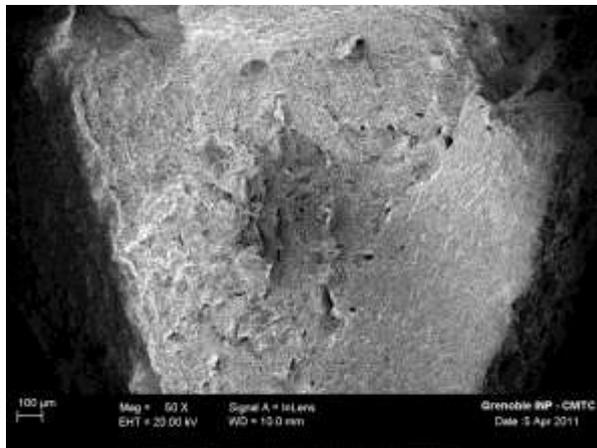


Figure VI.5: Fractographies montrant les fissures transversales pour 1.4362Nb_Moyen T=-75°C (MEB/FEG).

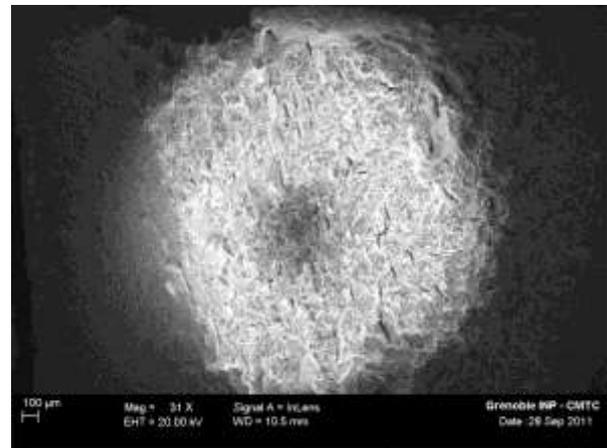
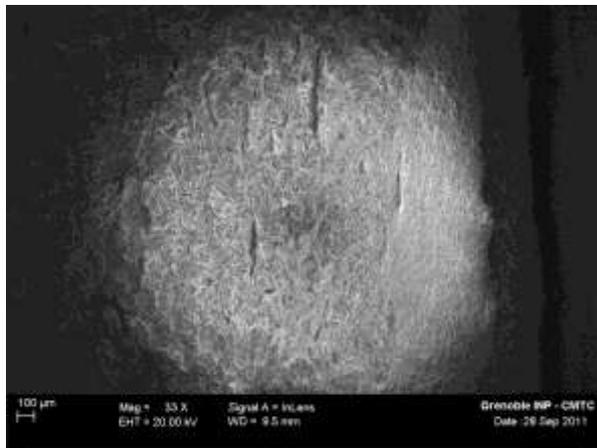
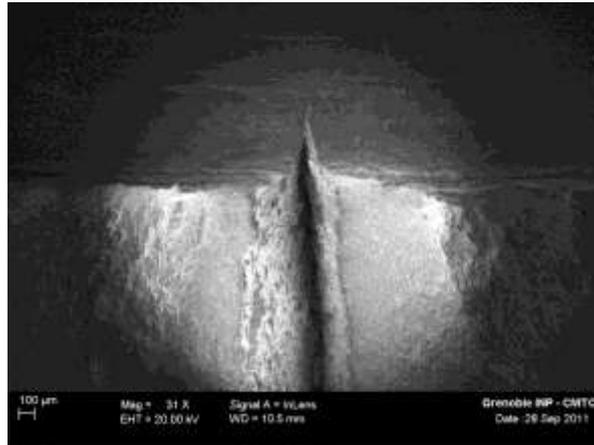


Figure VI.6: Fractographies montrant les fissures transversales pour 1.4362Nb_Fort T=-75°C (MEB/FEG).

VI.3 Annexe C : Précipitation inattendue dans les copeaux de la barre industrielle 1.4362 10303H Ø73+TTh1 (Chapitre IV.5.2.2 (p.173))

VI.3.1 Détermination de la nature de la précipitation inattendue

Lors de l'étude microstructurale des copeaux de 1.4362 10303H Ø73+TTh1, il a été observé une précipitation inattendue (voir *Figure VI.7*) : présence de précipités et d'une troisième phase aux interfaces α/γ . Cette dernière se distingue de la ferrite et de l'austénite par un faciès d'attaque différent. Afin de déterminer la composition et l'origine de cette précipitation aux interfaces austénite/ferrite, des observations et des analyses ont été effectuées à l'aide du MEB/FEG. Les pointés EDS ne permettent pas d'identifier cette troisième phase, car elle est principalement composée de chrome et de fer, tout comme la matrice. Les précipités quant à eux semblent être riches en chrome. La première hypothèse est la formation de nitrures de chrome engendrant la formation d'austénite secondaire, ce qui pourrait expliquer la difficulté pour faire la différence entre la matrice et cette troisième phase, et la diminution de la teneur en ferrite des copeaux après les essais Quick-Stop (voir *Tableau VI.1*).



Figure VI.7 : Observation au MEB de la précipitation inattendue dans un copeau de 1.4362 10303H Ø73+TTh1. Le copeau provient d'un essai Quick-Stop avec une avance $f=0,4\text{mm/tr}$.

Barre industrielle	Traitement thermique	% α (volume) avant essai	% α (volume) après essai Quick-Stop
1.4362 Ø73	10303H	45,8	42,5 (f=0,4mm/tr)
	10303H+TTh1	46,5	36,9 (f=0,45mm/tr)

Tableau VI.1 : Evolution de la teneur en ferrite en fonction du traitement thermique et de la sollicitation mécanique. La fraction volumique de ferrite de 1.4362 10303H Ø73+TTh1 diminue au cours l'essai Quick-Stop.

Pour vérifier cette hypothèse, des copeaux d'essais Quick-Stop sont analysés à l'aide de la micro-sonde. Les mesures ont été effectuées sur des précipités en dehors du copeau, zone qui au cours des essais subit aussi une augmentation de la température. Les analyses ont été menées dans cette zone pour éviter d'avoir des problèmes de mesures, qui peuvent être dues à une microstructure déformée et fine dans le copeau. Les résultats des cartographies-X mettent en avant que les précipités sont riches en chrome et en carbone (voir *Figure VI.8*). Ils ne peuvent donc pas être des nitrures de chrome, contredisant ainsi la première hypothèse. Les pointés d'analyses révèlent une teneur massique en chrome de 67,5% et en carbone de 5,8%, avec un peu de molybdène (2,0%), l'azote n'a pas été détecté, confirmant ainsi que les précipités formés sont des carbures de chrome $M_{23}C_6$ (voir *Tableau VI.2*). La troisième phase montre quant à elle une teneur en chrome plus faible que celle de l'austénite et une teneur en nickel supérieure à celle de la ferrite (profil à la micro-sonde, cartographie X), ce qui pourrait confirmer la présence d'austénite secondaire (voir *Figure VI.8 et VI.9*). De plus Ramirez et al, montrent dans leur article que l'austénite secondaire se différencie de l'austénite, car elle a une teneur en chrome et en molybdène inférieure (de même pour l'azote mais ce dernier n'a pas été analysé) [RLB03], ce qui est en accord avec les pointés d'analyses (voir *Tableau VI.2*). Or, il a été vu par plusieurs auteurs que la formation de carbures de chrome pouvait engendrer la formation d'austénite secondaire, confirmant ainsi les observations [SD82, LWL95, LCC99].

En conclusion, la précipitation inattendue observée dans les copeaux des barres industrielles de 1.4362 10303H Ø73+TTh1 est composée de : carbures de chrome qui engendrent la précipitation d'austénite secondaire.

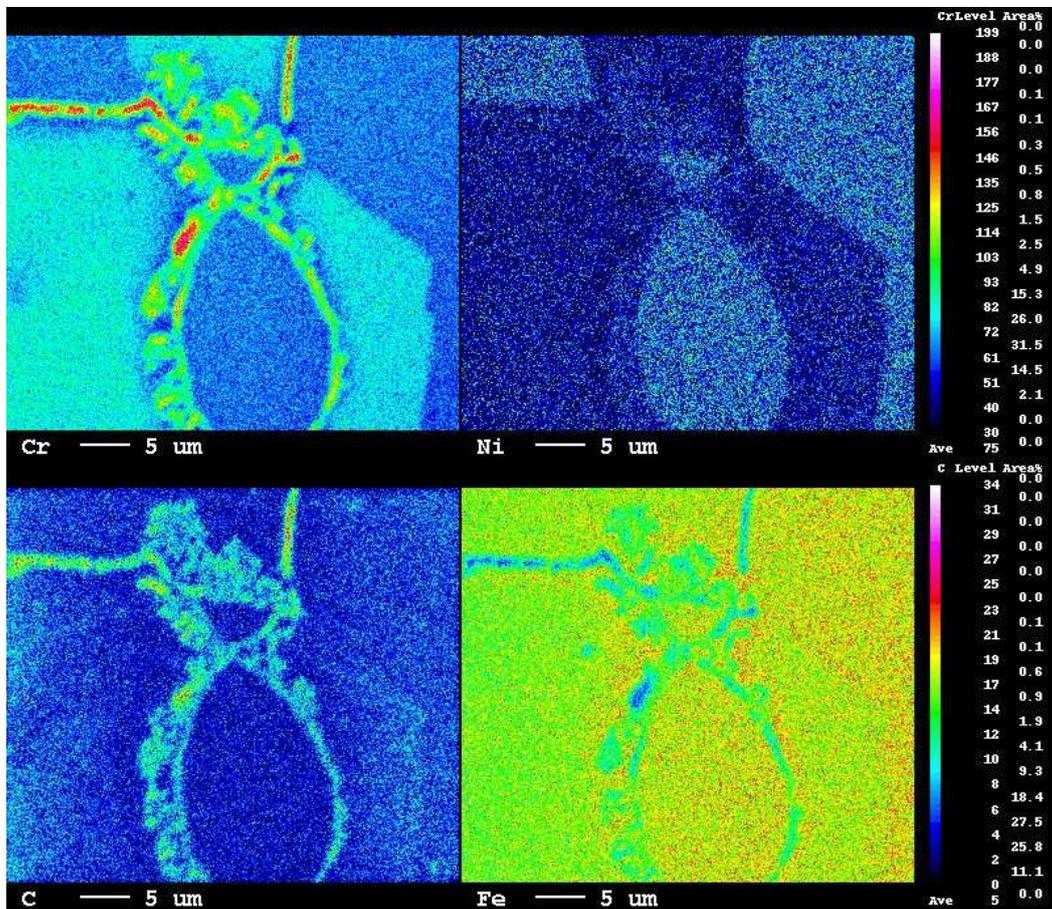
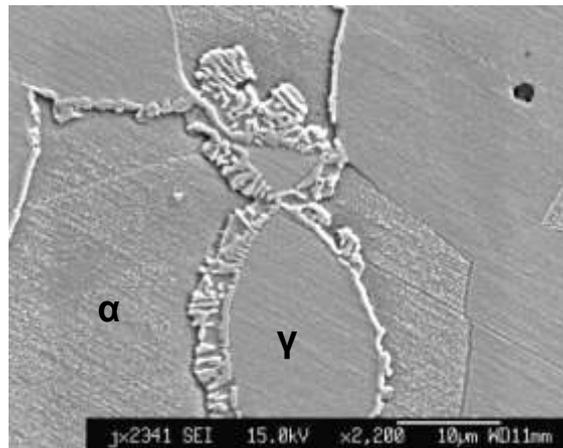


Figure VI.8 : Cartographies X des éléments chrome, nickel, carbone et fer sur les précipités et la troisième phase observés sur un copeau de la barre industrielle 1.4362 10303H Ø73+TTh1. Les précipités sont riches en chrome et en carbone, laissant supposer une précipitation de carbures de chrome. Les mesures ont été menées sur des précipités en dehors du copeau.

Phase	Si	Fe	Cr	Mo	Cu	Ni	Mn
Austénite	0,37	74,2	21,5	0,08	0,27	3,5	1,24
	0,39	73,1	21,6	0,17	0,43	3,7	1,19
	0,40	72,8	21,6	0,21	0,53	3,6	1,31
	moyenne	0,38	73,4	21,6	0,16	0,41	3,6
<hr/>							
Ferrite	0,50	70,6	26,7	0,31	0,30	1,8	1,05
	0,45	70,8	26,4	0,34	0,41	2,1	1,26
	0,50	71,0	26,9	0,38	0,57	1,9	1,15
	moyenne	0,48	70,8	26,7	0,34	0,43	1,9
<hr/>							
Zones déchromées	0,52	79,1	19,0	0,28	0,27	1,5	0,95
	0,60	79,9	18,3	0,13	0,00	1,3	1,03
	0,59	78,3	19,1	0,13	0,34	2,3	0,96
	0,52	76,6	15,3	0,17	0,32	3,5	1,24
	0,64	80,5	16,7	0,04	0,42	1,9	0,98
	0,51	79,2	16,7	0,08	0,35	3,1	1,17
	0,66	80,7	16,2	0,03	0,20	1,7	0,90
	0,62	80,9	16,5	0,16	0,00	1,8	0,96
	Moyenne	0,58	79,4	17,2	0,13	0,24	2,1
<hr/>							
Carbure	C	Cr	Fe	Mo			
	5,8	67,5	21,5	2,0			

Tableau VI.2 : Analyses chimiques de l'austénite, de la ferrite, de la troisième phase (zone déchromée) et des carbures de chrome, effectuées à la microsonde lors de l'étude sur la précipitation inattendue observée dans les copeaux de la barre industrielle de 1.4362 10303H Ø73+TTh1 après des essais Quick-Stop.

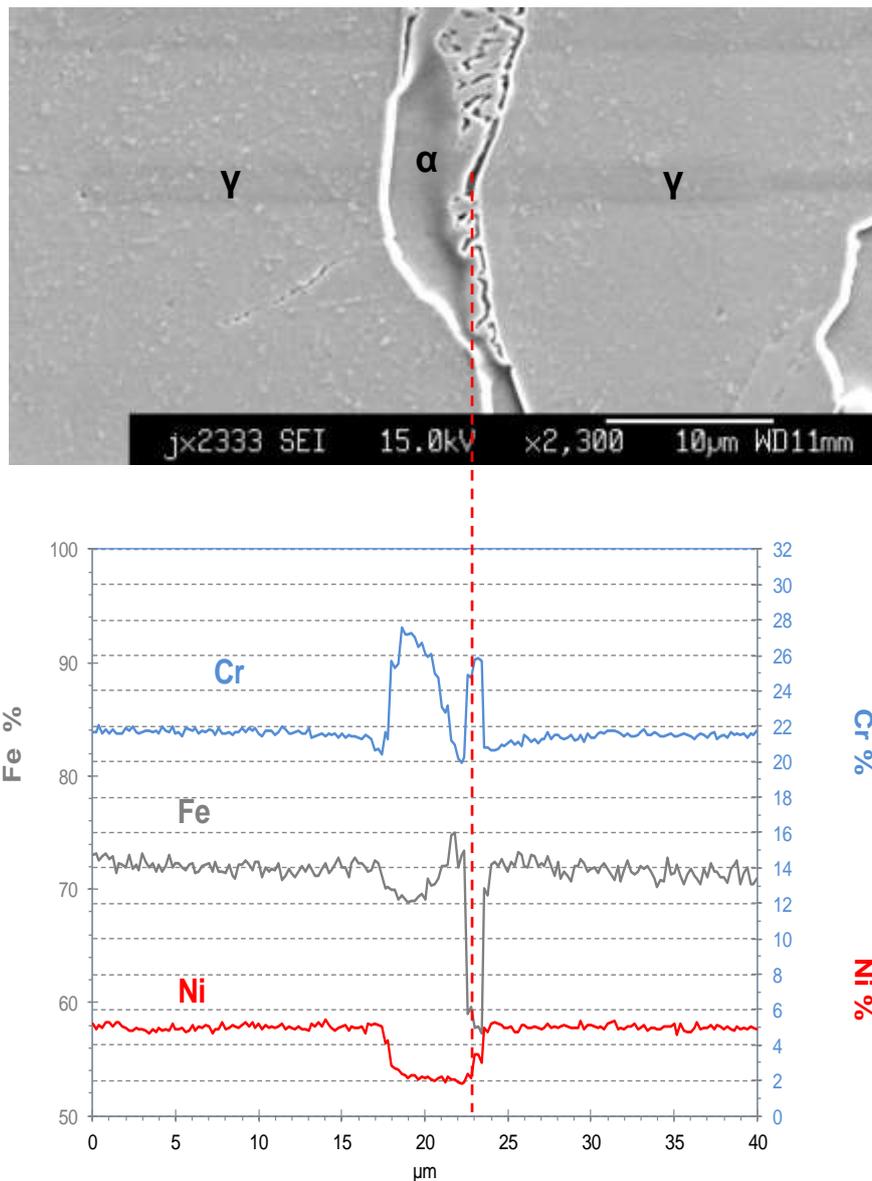


Figure VI.9 : Profils à la micro-sonde pour les éléments chrome, fer et nickel, effectués sur un copeau de la barre industrielle 1.4362 10303H Ø73+TTh1. Les mesures ont été menées sur des précipités en dehors du copeau.

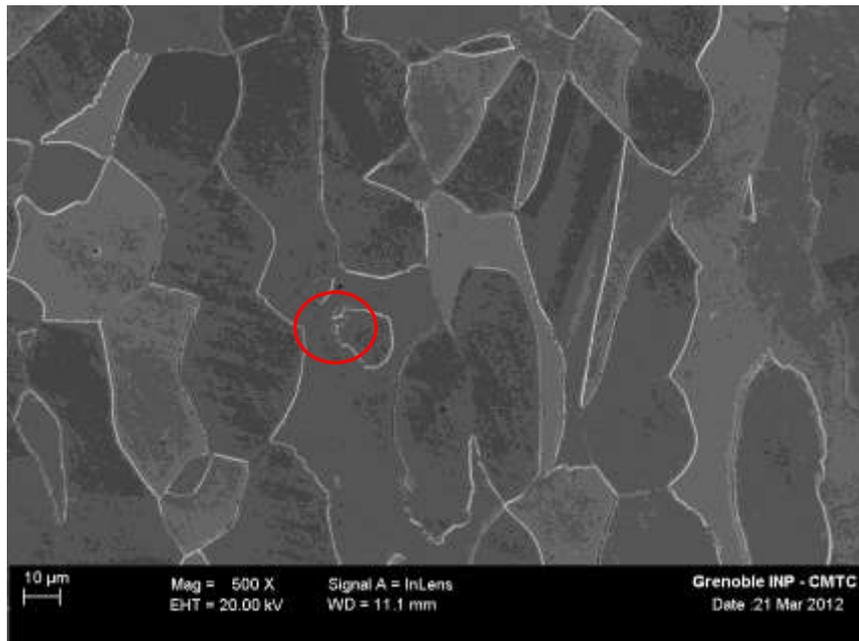
VI.3.2 Origine de la précipitation inattendue

La première idée sur la provenance de ces précipités est que la trempe après le traitement supplémentaire TTh1 n'a pas été suffisamment rapide. Afin de le vérifier deux échantillons de faibles dimensions des barres industrielles 1.4362 10303H Ø73 subissent un traitement thermique supplémentaire TTh1, l'un avec une trempe eau (TE) et l'autre avec un refroidissement air (RA). La trempe eau n'engendre pas la formation de ces précipités, contrairement au refroidissement air. Cependant ce dernier amène à une densité de

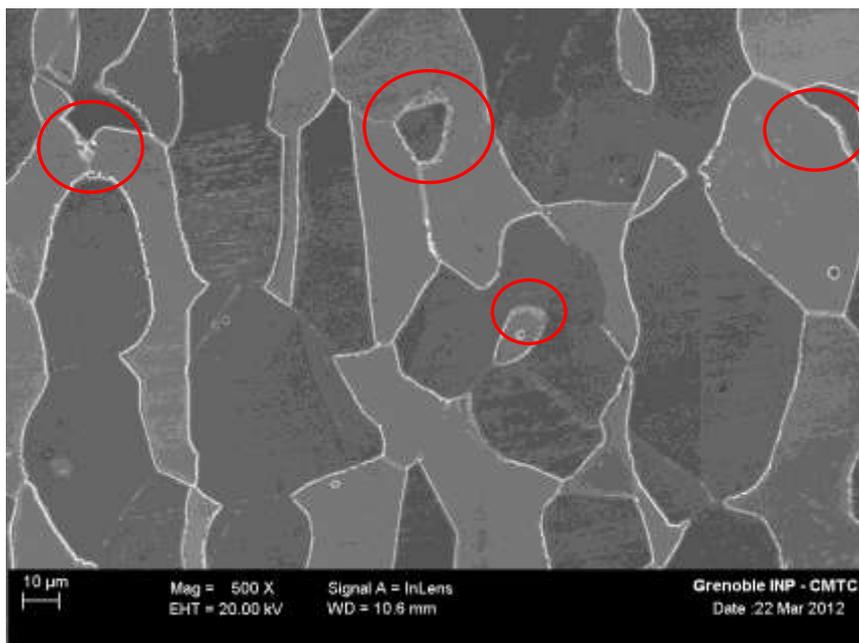
précipités inférieure à celle observée dans le copeau. La vitesse de trempe ne permet donc pas d'expliquer cette forte précipitation.

La deuxième idée sur leur origine est qu'ils se forment au cours de l'essai Quick-Stop (ce qui irait dans le même sens que les mesures d'aimantation du *tableau VI.1*), le traitement thermique TTh1 ayant abaissé leur température de formation. Pour le vérifier des essais ont été menés à différentes vitesses de coupe sur la barre industrielle 1.4362 10303H Ø73 pour atteindre une température suffisamment élevée pour engendrer cette précipitation. La vitesse maximale atteinte est de 500m/min, soit 2,5 fois supérieures aux essais Quick-Stop. Les copeaux observés ne présentent pas de carbures, ne permettant pas de valider cette hypothèse. De plus Lee et al. montrent une formation de ces précipités après un traitement de mise en solution de 1050°C 1h et un vieillissement à 800°C et 900°C pendant un temps variable avant une trempe eau [LCC99]. Afin de le vérifier, des cubes de 1cm³ sont prélevés dans les échantillons qui ont subi une trempe eau et un refroidissement air à la fin du TTh1. Ces cubes sont plongés dans un bain de sel à 800°C pendant 1min, 5min, 15min et 60min suivi d'une trempe eau.

Les microstructures obtenues pour les échantillons TE_800_1 et RA_800_1 (soit 1.4362 10303H Ø73+TTh1 suivi d'une trempe eau + un recuit à 800°C pendant 1min suivi d'une trempe eau, et 1.4362 10303H Ø73+TTh1 suivit d'un refroidissement air + un recuit à 800°C pendant 1min suivi d'une trempe eau), montrent une faible précipitation pour les deux échantillons. Cependant si le traitement s'effectue pendant 5min, des différences sont observables entre les deux échantillons. En effet, comme il est possible de le voir sur la *figure VI.10*, la précipitation des carbures de chrome et de l'austénite secondaire est plus importante pour l'échantillon TE_800_5 que pour RA_800_5. Le refroidissement air après le TTh1, contrairement à la tempe eau après le TTh1, permet d'homogénéiser le chrome superflu par diffusion et/ou par une précipitation (voir *Figure VI.10*), diminuant ainsi la quantité de chrome superflu dans la ferrite aux joints d'interphases. De ce fait, la quantité de chrome disponible pour la précipitation au cours du deuxième traitement thermique est diminuée, expliquant ainsi la plus faible quantité de précipités observée pour RA_800_5.



10303H+TTh1(RA) suivit de 800°C pendant 5min avec une trempe eau (RA_800_5)



10303H+TTh1(TE) suivit de 800°C pendant 5min avec une trempe eau (TE_800_5)

Figure VI.10 : Observations au MEB/FEG (sens long) des cubes 1.4362 RA_800_5 et TE_800_5 (avec RA : refroidissement air, et TE : trempe eau). Un plus grand nombre de précipités est visible après le traitement TE_800_5. L'austénite apparaît en gris foncé et la ferrite en gris clair. Les précipités et l'austénite secondaire sont repérés par des cercles rouges.

En parallèle de ces observations, des calculs de cinétiques ont été effectués à l'aide du logiciel Dictra. Dictra a permis de calculer l'évolution de la teneur en chrome dans la ferrite et dans l'austénite au cours du traitement thermique supplémentaire TTh1 qui semble être responsable d'une déstabilisation du matériau. Pour la température de 1200°C le duplex est composé majoritairement de ferrite à l'équilibre, alors qu'à la fin du traitement TTh1 elle est minoritaire. Or d'après le calcul Dictra, au cours du refroidissement de 2°C/min et du maintien à 1030°C pendant 30min (TTh1), la croissance de la phase austénitique engendre un enrichissement en chrome du bord des grains ferritiques (voir *Figure VI.11*). Aux interphases la ferrite est sursaturée en chrome, donc lors du deuxième traitement thermique à 800°C le chrome superflu va précipiter le long des joints d'interphases α/γ avec le carbone de l'austénite (voir *Figure VI.12(a-b)*). La ferrite va fournir au précipité le chrome nécessaire à sa croissance. De ce fait, ce dernier va grossir dans la ferrite (voir *Figure VI.12(c-d)*). La déplétion en chrome due à la croissance des précipités va accroître la force motrice de la transformation de la ferrite en austénite secondaire (voir *Figure VI.12(d-e)*) [LCC99].

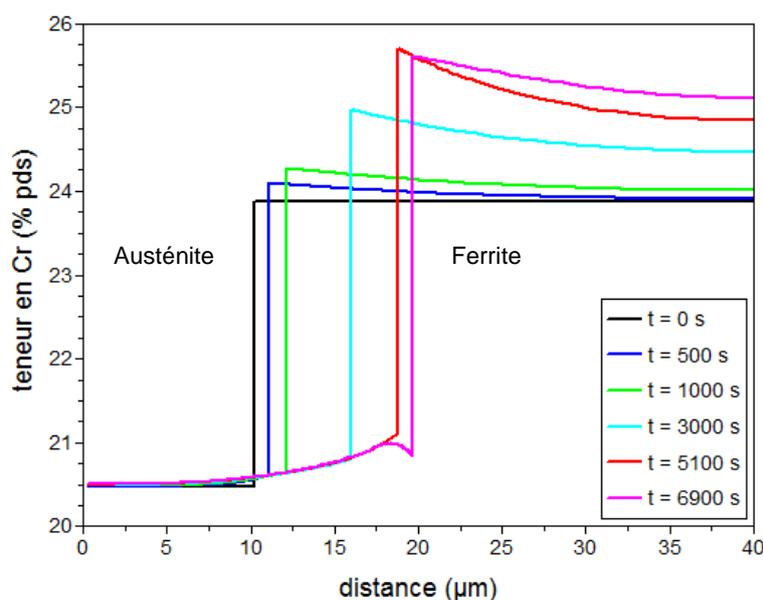


Figure VI.11 : Evolution de la teneur en chrome dans l'austénite et la ferrite au cours du traitement thermique supplémentaire TTh1, déterminée à l'aide du logiciel de calcul Dictra pour plusieurs temps : t=0s correspond à l'état d'équilibre déterminé par Thermo-Calc à 1200°C, t=500, 1000 et 3000s correspondent à l'évolution du chrome au cours du refroidissement four de 2°C/min, t=5100s correspond à l'évolution du chrome à la fin du refroidissement four et t=6900s correspond à l'évolution du chrome à la fin du palier 1030°C 30min du traitement thermique TTh1 juste avant la trempe à l'eau. Il peut être observé un enrichissement en chrome du bord de la phase ferritique au cours du traitement thermique.

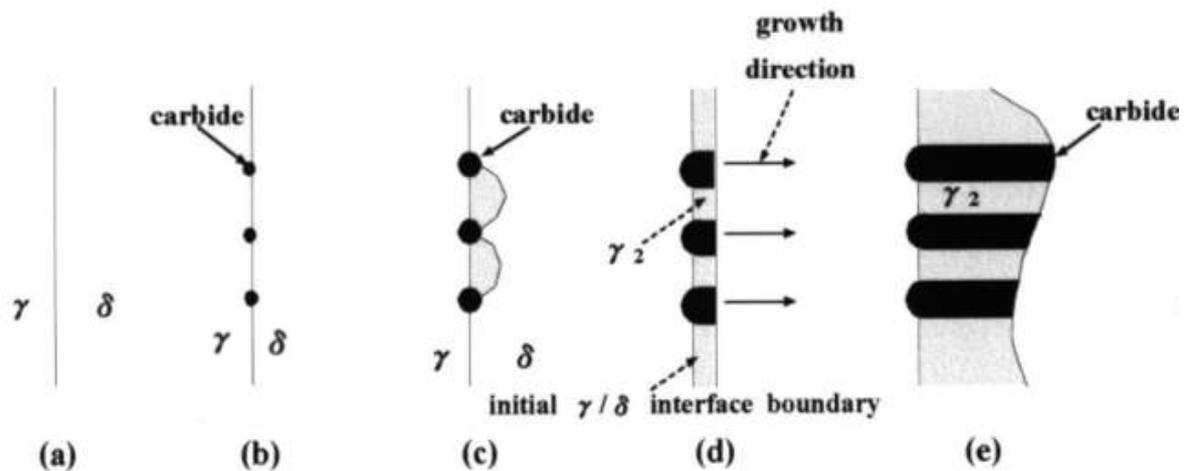


Figure VI.12 : Représentation du mécanisme de la formation des carbures de chrome engendrant la formation d'austénite secondaire dans un acier inoxydable austéno-ferritique duplex [LCC99].

Cependant entre le traitement thermique supplémentaire TTh1 et l'essai Quick-Stop les tubes ne subissent pas de traitement thermique. Or d'après les observations, pour que les carbures de chrome précipitent il est nécessaire d'avoir un deuxième traitement. Lors de l'essai Quick-Stop le copeau peut atteindre des températures de l'ordre de 1000°C dans la bande de cisaillement adiabatique [DWCD11]. Cette montée en température peut être responsable de la précipitation, malgré un temps de maintien court. Par ailleurs, il a été observé sur les cubes, qu'il est possible de former des carbures de chrome pour des temps d'une minute. De plus, il faut ajouter que l'essai Quick-stop engendre une déformation qui peut servir de complément énergétique pour favoriser la précipitation.

La formation de carbures de chrome n'est pas observée dans les copeaux des barres industrielles de 1.4362Nb 10303H Ø73+TTh1 après les essais Quick-Stop, ce qui peut s'expliquer par le fait que cette nuance est composée de deux types de précipités :

- Nb(C,N) qui consomment une partie/totalité du carbone disponible dans la matrice
- phase Z ($\text{Nb}_2\text{Cr}_2\text{N}_2$), qui comme expliqué précédemment peut retarder la formation de carbures de chrome en piégeant le carbone entre la matrice et le précipité, à l'aide des dislocations entourant le précipité [UKM92].

En conclusion, le traitement thermique supplémentaire TTh1 déstabilise le bord de la ferrite de la nuance 1.4362 par un enrichissement en chrome lors du refroidissement contrôlé au four et du maintien à 1030°C pendant 30min. La remontée en température lors de la formation du copeau lors d'un essai de tournage (par exemple un essai Quick-Stop), engendre une précipitation de carbures de chrome qui entraîne une transformation de la ferrite en austénite secondaire. Ce phénomène n'est pas observé pour la nuance 1.4362Nb

car les précipités à base de niobium ralentissent/empêchent la diffusion du carbone nécessaire à la précipitation.

Par ailleurs, l'influence (s'il y en a une) de la précipitation inattendue sur le fractionnement des copeaux n'a pas été déterminée.

VI.4 Références

[DWCD11] C. Z. Duan, M. J. Wang, Y. J. Cai, and T. Dou. Microcosmic mechanism of material softening and fracture in primary shear zone during high speed machining of hardened steel. *Materials Science and Technology*, 27:625–630, 2011.

[LCC99] Kwang Min Lee, Hoon Sung Cho, and Dap Chun Choi. Effect of isothermal treatment of saf 2205 duplex stainless steel on migration of delta/gamma interface boundary and growth of austenite. *Journal of Alloys and Compounds*, 285:156 – 161, 1999.

[LWL95] J.K.L. Lai, K.W. Wong, and D.J. Li. Effect of solution treatment on the transformation behaviour of cold-rolled duplex stainless steels. *Materials Science and Engineering: A*, 203:356 – 364, 1995.

[RLB03] A. J. Ramirez, J. C. Lippold, and S. D. Brandi. The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34(8):1575–1597, AUG 2003.

[SD82] H D Solomon and T M Jr Devine. Duplex stainless steels—a tale of two phases. In *Duplex Stainless Steels*, 1982.

[SSW06] Henrik Sieurin, Rolf Sandström, and Elin Westin. Fracture toughness of the lean duplex stainless steel Idx 2101. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37:2975–2981, 2006.

[UKM92] H. Uno, A. Kimura, and T. Misawa. Effect of nb on intergranular precipitation behavior of cr carbides in n-bearing austenitic stainless steels. *Corrosion*, 48(6):467–474, 1992.

ABSTRACT

Stainless steels are used in some industries requiring mechanical properties and corrosion resistance. Lean duplex have higher corrosion resistance and mechanical properties than the austenitic stainless steels. However, their machinability is below that of the corresponding austenitic stainless steels. To improve it, some elements can be added in the grade, like niobium. The aim of this study is to increase machinability of lean duplex grades without degrading their other properties. Different contents of niobium were tested in a 1.4362 to understand how this element affects the microstructure, the toughness and the pitting corrosion resistance. With these results optimum niobium content is defined. Turning and toughness experiments were done on industrial 1.4362 grades with and without niobium and with different heats treatments in order to understand how niobium can influence these properties.

Keywords: Stainless steels, Duplex, Niobium, Toughness, Machinability, Chip Breaking Zone and Quick-Stop

RESUME

Les aciers inoxydables sont employés dans des secteurs d'activités pour lesquels les caractéristiques mécaniques et la résistance à la corrosion sont primordiales. Les nuances austéno-ferritiques sans molybdène (lean-duplex), ont une résistance à la corrosion et des propriétés mécaniques supérieures aux aciers inoxydables austénitiques. Cependant, leur usinabilité est inférieure à celle de leur homologue austénitique. Pour améliorer cette propriété des éléments peuvent être ajoutés dans les nuances, tel que le niobium. L'objectif de cette étude est d'améliorer l'usinabilité des lean-duplex sans dégrader les autres propriétés. Différentes teneurs en niobium ont été ajoutées dans un 1.4362 pour comprendre comment cet élément affecte la microstructure, la résilience, et la résistance à la corrosion par piqûres. Ces résultats vont permettre de définir une teneur en niobium optimale. Pour finir, des essais d'usinabilité et de résilience ont été effectués sur des coulées industrielles de 1.4362 avec et sans niobium après divers traitements thermiques pour comprendre l'influence d'un ajout de niobium sur ces deux propriétés.

Mots-clés : Aciers inoxydables, Duplex, Niobium, Résilience, Usinabilité, Zone de Fractionnement de Copeaux et Quick-Stop

