



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
المدرسة الوطنية العليا للمناجم والمعادن - عمار العسكري - عنابة  
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES ET DE LA METALLURGIE  
AMAR LASKRI- ANNABA

**Département Science et Génie des Matériaux**

## **Mémoire de Fin d'Etudes**

*En vue de l'obtention du Diplôme de MASTER*

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Métallurgie

Spécialité : Ingénierie des Surfaces

Thème

**Etude expérimentale et complémentaire basée sur  
le CALPHAD de la précipitation en phase sigma  
dans un acier inoxydable austénitique stabilisé  
(316Ti)**

Présenté (e) par :  
**Meysoune Meriem**

Encadré par :  
**Dr. MOHAMED CHERIF BENOUDIA**

Jury de Soutenance

**Mohamed RETIMA**

**Professeur, ENSMM-Annaba**

**Président**

**Louiza BENDJEDDOU**

**MCB, ENSMM-Annaba**

**Examinateur Principal**

**Mohamed Cherif BENOUDIA**

**MCA, ENSMM-An naba**

**Encadreur**

**juillet 2019**

*A mes parents.....*

## REMERCIEMENTS

Je remercie d'abord **ALLAH** le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce travail.

Le travail expérimental présenté dans cette mémoire a été réalisé dans la division corrosion et durabilité des matériaux au sein du Centre de Recherche en Technologie Industrielle (**CRTI**) à Chéraga, Alger. Nous tiendrons à remercier tout particulièrement la direction de CRTI pour nous avoir permis d'effectuer ce stage dans leurs locaux.

J'adresse mon remerciement à **Dr. BENOUDIA Mohamed Cherif**, un maître de conférences A à l'Ecole Nationale des Mines et Métallurgie à Annaba(**ENSMM**) pour nous avoir dirigé dans notre travail.

mes remerciements les plus sincères à Monsieur le **PROFESSEUR RETIMA**, pour nous avoir accepté de présider ce jury.

Que **DR.BENDJEDOU** soit assuré de mes sincère reconnaissance pour avoir accepté d'être le rapporteur de ce travail, et pour l'honneur qu'il nous fait de participer à ce jury.

Nous ne seront terminés sans exprimer nos remerciements les plus vifs à tous nos enseignants d'ENSMM Annaba et à tout le personnel administratif qui nous a supporté pendant les trois années.

Finalement j'exprime mes sincères remerciements à toutes personnes ayant participé de près ou de loin au bon déroulement de ce stage et à la réalisation de ce manuscrit.

## Résumé

La précipitation de la phase sigma dans l'acier inoxydable austénitique stabilisé (316Ti) à été étudié dans ce travail expérimentalement basant sur les résultats de l'observation de la microstructure par microscopie optique et électronique à balayage après les traitement de mise en solution et de revenu à 800 et 900°C à différents temps de maintien ces résultats montre l'apparition de la phase sigma surtout à 800°C à 24h ( temps de maintien) cette précipitation est étudié aussi par la simulation avec les logiciels Mat-Calc et Thermo-calc ou on a put étudié la cinétique de précipitation de la phase sigma à 800°C et de faire expliquer ces différents stades de nucléation .

**Mot clés :** 316Ti ; traitement thermique ; précipitation ; sigma ; simulation ; Mat-Calc; Thermo-calc.

## Abstract

The precipitation of the sigma phase in stabilized austenitic stainless steel (316Ti) was studied in this work experimentally based on the results of the observation of the microstructure by optical and scanning electron microscopy after the solution and return treatment at 800 and 900°C at different holding times these results shows the appearance of the sigma phase especially at 800°C at 24h (holding time) this precipitation is also studied by simulation with the Matcalc and Thermo-calc where it was possible to study the precipitation kinetics of the sigma phase at 800°C and explain different stages of its nucleation .

**Keywords:** 316Ti; heat treatment; precipitation; sigma; simulation; Mat-Calc; Thermo-calc.

## ملخص :

تمت دراسة ترسب سيغما في الفولاذ المقاوم للصدأ الأوستنيتي المستقر (Ti316) في هذا العمل على أساس تجريبي على أساس نتائج مراقبة البنية المجهرية بواسطة المجهر الإلكتروني الضوئي والمسح الضوئي بعد معالجة المحلول و بالعودة إلى 800 و 900 درجة مئوية في أوقات احتجاز مختلفة ، توضح هذه النتائج ظهور مرحلة سيغما خاصة عند 800 درجة مئوية في 24 ساعة (وقت الانتظار) ، كما تتم دراسة هذا الترسيب عن طريق المحاكاة باستخدام برنامج Mat-Calc و Thermo Calc أو يمكننا دراسة حركية هطول الأمطار في مرحلة سيغما عند 800 درجة مئوية وشرح المراحل المختلفة لنوكليتها.

**الكلمات المفتاحية :** Ti316؛ معالجة حرارية؛ الترسيب ؛ سيغما ؛ المحاكاة؛ Mat-Calc ؛ Thermo Calc.

## Table des matières

Dédicace

Remerciement

Résumé (trois langues)

Table des Matières

Liste des tableaux

Liste des figures

<b><u>Introduction Générale</u></b> .....	<b><u>1-3</u></b>
<b><u>Chapitre 01: Synthèse Bibliographique</u></b> .....	<b><u>4-26</u></b>
<b>Partie I : Généralités sur les aciers inoxydables</b> .....	<b><u>5-13</u></b>
I. Définitions .....	5
II. Effet d'éléments d'addition .....	5
III. Les principales familles d'aciers inoxydables .....	7
Les aciers inoxydables austénitiques .....	7
IV. Système Fe-Cr-Ni .....	8
V. Différentes phases dans les aciers inoxydables.....	10
Précipitation des carbures et des nitrures .....	10
Phases intermétalliques .....	10
VI. Traitements thermiques .....	11
<b>Partie II :Modélisation et simulation</b> .....	<b><u>14-26</u></b>
I. Modélisation classique des différents stades de la précipitation.....	14
Définition de la précipitation.....	14
La théorie classique de la germination et de la croissance.....	15
La germination .....	15
La croissance .....	17
La coalescence.....	18
II. Modélisation MKJMA .....	18
Cinétique des transformations de phases -Théorie d'Avrami .....	18
Le modèle de (MKJMA).....	19
Détermination des coefficients de MKJMA et liens avec les mécanismes de précipitation.....	21
III. La Simulation.....	22
Logiciels de simulations.....	23
Présentation de la méthode CALPHAD.....	23



Phases d'équilibre .....	25
Domaines de précipitation .....	25
<b>Chapitre 02 : Techniques Expérimentales .....</b>	<b>27-40</b>
I. Composition chimique .....	28
II. Traitements thermiques .....	29
III. Caractérisations du matériau .....	30
Préparation métallographique des échantillons .....	30
Observation .....	33
Microscope optique .....	33
Microscope électronique à balayage (MEB) .....	33
IV. Modélisation de la précipitation avec MatCalc .....	34
MatCalcTM.....	34
Le traitement numérique de la croissance par MatCalc.....	38
Fraction des phases à l'équilibre .....	39
Vitesse de germination et nombres de précipités .....	39
Cinétique de la phase sigma .....	39
<b>Chapitre 03: Résultats et Discussion .....</b>	<b>41-54</b>
I. Identification de l'alliage.....	42
II. Analyse microstructurale.....	42
Microscope optique .....	42
Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	47
III. Diagramme d'équilibre pseudo-binaire.....	51
IV. Fraction des phases à l'équilibre.....	52
V. Phase de précipitation dans la phase austénitique $\gamma$ .....	53
VI. Cinétique de la phase sigma .....	54
VII. Vitesse de germination et nombres de précipités .....	55
<b>Conclusion et Perspectives.....</b>	<b>55-56</b>
<b>Références Bibliographiques .....</b>	<b>57-59</b>

## Liste Des Tableaux

Tableau I. 1: Composition chimique (% masse) des aciers inoxydables austénitiques type 316 selon la norme EN 10088-2 : 2005 [9] .....	8
Tableau I. 2: Les conditions de germination et de croissance avec les valeurs de l'indice d'Avrami associé [20].....	22
Tableau III. 2: La composition chimique de l'acier inoxydable 316Ti (% massique) .....	42
Tableau III. 3: Eléments et fraction massique des points EDAX.....	50

## Listes Des Figures

Figure I. 1: Diagramme d'équilibre pseudo binaire Fe-Cr-Ni pour 70% de Fe [2].....	9
Figure I. 2: Structure quadratique de la phase sigma : paramètres : $a=8.790$ , $c=4.558$ .....	10
Figure I. 3: Fractions molaires des phases à l'équilibre thermodynamique dans l'Alliage 316Nb, tracées en fonction de la température avec les logiciels ThermoCalc® et MatCalc® (lignes pleines et pointillées, respectivement) [12].....	13
Figure I. 4; Température d'équilibre pour une fraction $x_0$ d'élément B dans A d'une phase dans le diagramme de phase [16] .....	15
Figure I. 5: a) Schéma illustratif de l'évolution de la vitesse de germination [16]. b) Simulation de la précipitation de la phase alpha à 500°C pour Ti-6Al-4V [5].....	17
Figure I. 6: a) Diagramme temps-transformation-température (TTT) (partie inférieure de la figure) pour une transformation diffusionnelle. b) la courbe en S donne la fraction transformer correspondantes .....	20
Figure I. 7: Nombre de précipitations on fonction de temps et les différentes étapes de la précipitation associer [19] .....	21
Figure I. 8: a) Courbe en S qui présent la fraction transformée en fonction du temps. b) l'application de model MKJMA a la courbe a la fraction transformer afin d'obtenir l'indice d'Avrami .....	21
Figure I. 9: Diagramme de phases (avec réaction eutectique) et énergies libres de Gibbs.....	24
Figure I. 11: Profils de concentration lors de la croissance d'un précipité [23].....	38
Figure II. 1 : Spectromètre à étincelle FOUNDRY-MASTER Pro®.....	28
Figure II. 2: Cycle thermique de la mise en solution .....	29
Figure II. 3: Appareil attaque électrolytiques, automatiques, contrôlés par microprocesseur, Struers® LectroPol-5.....	33
Figure II. 4: Microscope optique Nikon® Eclipse LV100ND au niveau du CRTI.....	33
Figure II. 5: Dispositif expérimental de l'appareil du « MEB ZEISS® Gemini SEM 300 » .....	34
Figure II. 6: Interface de programme de simulation thermocinétique MatCalc® .....	35
Figure II. 7: Hiérarchie d'objets pour les simulations de cinétique des précipitations dans MatCalc ....	37
Figure II. 8: Quelques étapes calcul des fractions de phases à l'équilibre par le logiciel Matcalc.....	39
Figure II. 9: Quelques étapes de calcul des vitesses de germination et nombre de précipité sigma par la logiciel Matcalc.....	39

Figure II. 10: Quelques étapes de calcul de la cinétique de la phase sigma par le logiciel Matcalc ....	39
Figure II. 11: Interface de programme de simulation thermocinétique Thermo-Calc.....	40
Figure III. 1: Microstructure du veinage de l'état reçu avec le microscope optique (a) : x1000, (b) : x1500. ....	43
Figure III. 2: Microstructure de l'alliage 316Ti après traitement de mise en solution à 1140°C.....	44
Figure III. 3: Microstructure des différentes attaques utilisées : (a) revenu 800°C pendant 8h.....	44
Figure III. 4: Microstructure après traitement de revenu à 20 min (a) :800°C et (b) : 900°C.....	45
Figure III. 5: Microstructure après traitement de revenu à 8h (a) :800°C et (b) : 900°C .....	46
Figure III. 6: Microstructure (x500) du traitement de revenu à 8h (a) :800°C et (b) : 900°C .....	46
Figure III. 7: Microstructure du traitement de revenu à 24h (a) :800°C et (b) : 900°C.....	47
Figure III. 8: Microstructure du traitement de revenu à 24h (a) :800°C et (b) : 900°C.....	47
Figure III. 9: Micrographie électronique à balayage pour l'échantillon traité à 800°C pendant 72h.....	48
Figure III. 10: Micrographie électronique à balayage pour l'échantillon traité à 800°C pendant.....	49
Figure III. 11: Points d'analyse EDS .....	49
Figure III. 12: Diagramme d'équilibre pseudo-binaire du système Fe-Cr-Ni pour 70% de fer .....	52
Figure III. 13: Fraction de phase en fonction de la température à l'équilibre.....	53
Comme déjà mentionné, la ferrite $\delta$ résiduelle n'est pas stable. Dans des conditions d'équilibre (Figure II.2). Toutefois, d'après les résultats des auteurs, la composition chimique de la ferrite $\delta$ à la fin de l'équilibre thermodynamique est proche à la composition métastable (expérimentale) à température ambiante [12]. Donc on peut dire que la précipitation sigma qui apparue dans les diagrammes d'équilibre à des températures entre 800 et 900 °C vient de la ferrite résiduelle qui se trouve dans la matrice austénitique .....	
Figure III. 15: Fraction de la phase sigma en fonction du temps. ....	54
Figure III. 16: Taille moyenne de la phase sigma en fonction du temps. ....	55
Figure III. 17: Vitesse de germination et nombres de précipités en fonction du temps de la phase sigma. ....	56

# *Introduction Générale*

Les aciers inoxydables austénitiques sont largement utilisés dans l'industrie particulièrement dans les installations où des équipements sont exposés à très hautes températures. Le choix de cette famille d'aciers inoxydables est dicté par les propriétés mécaniques qu'ils offrent (ténacité, résistance au fluage, résistance à la fatigue...etc.) ainsi qu'à leur résistance à la corrosion. Cependant, ces aciers sont sujets à une fragilisation après une longue période d'exposition à hautes températures. Cette fragilisation est due à la précipitation de phases secondaires particulièrement les carbures type  $M_{23}C_6$ , la phase de laves ainsi que la phase sigma. Ces phases apparaissent dans l'intervalle de température compris entre 600 et 1000 °C. Cet intervalle de température dépend essentiellement des éléments d'addition ajoutés aux aciers. Des nuances stabilisées ont, ainsi, été développées dans le but d'améliorer la résistance de ces aciers à la corrosion. L'un des éléments utilisés pour la stabilisation est le titane.

Nous nous proposons donc d'étudier ce phénomène et nous nous intéressons dans cette étude à la précipitation de la phase sigma plus particulièrement les mécanismes et la cinétique de précipitation. C'est donc une approche qualitative en utilisant la microscopie optique et électronique à balayage, cette étude est couplée à l'utilisation de la simulation, permet de mieux comprendre les mécanismes de formation de la phase sigma.

En effet, la simulation devient un outil puissant et indispensable dans le domaine de la recherche scientifique qui permet d'étudier les transformations de phases en permettant d'accéder à des paramètres tels que la vitesse de germination, le nombre de précipités, l'évolution de la taille des grains, les énergies d'activation...etc. Depuis quelques années, le logiciel de simulation thermocinétique MatCalc<sup>TM</sup> se positionne comme un outil fiable de simulation étant donné l'efficacité des résultats de ces simulations. La large utilisation de ce logiciel est due à sa simplicité. En effet, son interface permet d'introduire les données input avec une grande facilité. Ces données vont du choix des sites de germination au choix du cycle thermique imposé en passant par les domaines de précipitation, la densité de dislocation, la forme des précipités, les modèles de croissance...etc.

Nous nous proposons, ainsi, dans ce travail d'étudier la précipitation dans un acier inoxydable austénitique type 316Ti durant un maintien à 800 et 900 °C après mise en solution à 1400 °C. Les maintiens sont réalisés avec plusieurs temps allant de 20 min jusqu'à 5 jours.

Dans le but de réaliser une étude thermodynamique et thermocinétique de la précipitation dans l'alliage sujet de ce travail, nous avons fait appel aux logiciels MatCalc<sup>TM</sup> et ThermoCalc<sup>TM</sup>.

Ainsi, ce travail est divisé en deux parties :

- Un chapitre théorique il-même divisée en deux parties. Dans la première, nous rappelons quelques informations essentielles sur les aciers inoxydables particulièrement austénitiques tandis que la deuxième partie est consacrée à l'exposé des notions de base de la modélisation en utilisant la théorie de germination – croissance et à la simulation.
- Une partie expérimentale comprenant où nous exposons toutes les techniques expérimentales que nous avons utilisées qui nous ont permis de bien mener nos investigations (analyse microstructurale, ...etc.). Dans le chapitre 3 sont regroupés tous nos résultats expérimentaux ainsi que ceux issus de la simulation. Ce chapitre est donc consacré au traitement de ces résultats et leurs interprétations.
- Une conclusion générale terminera cette étude

# Chapitre 1

## *Synthèse Bibliographique*

## **Partie I : Généralités sur les aciers inoxydables**

Nous allons dans ce chapitre reprendre des définitions de base concernant les aciers inoxydables dont les aciers inoxydables austénitiques particulièrement l'acier sujet de notre étude : le 316Ti. Une attention particulière sera donnée aux effets des différents éléments constituant cette famille d'acier ainsi qu'au comportement de l'acier inoxydable 316Ti suite à son exposition aux traitements thermiques.

### **I. Définitions**

Les aciers inoxydables sont avant tout des alliages Fer-Carbone, contenant des additions d'au moins 11 % de chrome, et d'autres éléments d'additions dont les principaux sont: le Nickel, le Molybdène[1]. Ces éléments sont partagés en:

- éléments alphas en raison de leur structure cristallographique cubique centrée comme le chrome. C'est le cas de Mo, Nb, V, Ti, Si.
- éléments gammagènes comme le nickel, à savoir C, N, Mn, Co, etc...

Lorsqu'elle est endommagée (abrasée, par exemple), elle se répare d'elle-même, car le chrome présent dans l'acier réagit rapidement avec l'oxygène et l'humidité présents dans l'environnement pour reformer la couche d'oxyde [2].

L'augmentation de la teneur en chrome au-delà du minimum de 10,5% confère à l'acier une résistance à la corrosion encore plus grande. La résistance à la corrosion peut être encore améliorée et une large gamme de propriétés peut être fournie par addition de 8% ou plus de nickel [2]. L'ajout de Molybdène ou de Titane augmente d'avantage la résistance à la corrosion (en particulier la résistance à la corrosion par piqûre) [2].

### **II. Effet d'éléments d'addition [3,4]**

Trois éléments sont essentiels pour constituer un acier inoxydable, le chrome, le fer et le nickel sans oublier le carbone qui, combiné au fer, forme l'acier et qui influence grandement la formation des carbures. Chaque élément apporte un rôle spécifique pour cet alliage.

- **Le chrome** : est un élément qui améliore la résistance à la corrosion ainsi que les propriétés mécaniques. Il a aussi comme effets :

- L'élévation de la température de fusion.
  - Formation des carbures et nitrures dont le  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$ . Cependant, son affinité pour le carbone est moins grande que celle du Mo, Ti, Nb, Ta, Zr et V.
  - Formation des composés intermétalliques dont la phase  $\sigma$ .
  - Amélioration de la trempabilité.
- **Le nickel** : est responsable de l'amélioration de la ductilité et de la ténacité du matériau, ce qui se traduit par la réduction de la fragilisation due au grossissement des grains, ainsi que d'autres effets :
    - Abaissement de la température d'austénitisation.
    - Augmentation de la résistance à la corrosion en milieu sulfurique.
    - Formation avec le molybdène, le titane et l'aluminium des précipités  $Ni_3X$  durcissant pour des teneurs au-delà de 17 %.
    - Amélioration de la trempabilité en retardant la rupture ductile/fragile.

Afin d'améliorer certaines propriétés du matériau, on ajoute en quantités minoritaire, d'autres éléments. On cite alors:

- **Le manganèse** : il est utilisé pour des raisons économiques à la place du nickel. Mais, même s'il conserve la structure austénitique, il présente des effets néfastes pour l'alliage car il diminue la résistance à la corrosion et il fragilise l'alliage en facilitant la solubilité de l'azote qui est une source de fragilisation pour le matériau.
- **Le molybdène** : est un élément qui apporte des améliorations de la résistance au fluage par durcissement structural. Aussi, il améliore la résistance à la corrosion par piqûres. De plus, il améliore le comportement mécanique en facilitant la précipitation des carbures comme  $Mo_2C$ ,  $Mo_3Fe_3C$ . Par contre, à haute température la phase et les phases de Laves précipitent facilement et provoquent, par conséquent, la diminution de la ténacité de l'alliage à la température ambiante.
- **Le Carbone** : c'est un élément gammagène qui augmente également de manière significative la résistance mécanique. Cependant, il réduit également la résistance à la corrosion intergranulaire causée par la formation de carbure, ce qui posait problème dans les premiers aciers inoxydables. Les grades modernes ne souffrent pas de corrosion intergranulaire due à leur faible teneur en carbone. Dans les aciers inoxydables ferritiques,

le carbone réduit fortement la ténacité et la résistance à la corrosion. Dans les aciers martensitiques, le carbone augmente la dureté et la résistance, mais diminue la ténacité.

- **Le tungstène** : Il est présent en tant qu'impureté dans la plupart des aciers inoxydables, bien que certaines nuances spéciales contiennent des additifs pour améliorer la corrosion par piqûre.
- **Le cérium** : c'est l'un des métaux de terres rares, et il est ajouté en petites quantités à certaines qualités de résistance à la chaleur afin d'augmenter la résistance à l'oxydation à haute température.
- **Titane, Niobium, Tantale et Zirconium** : Ils ont pour rôle principal destabiliser l'alliage en neutralisant une partie du carbone ou de l'azote à haute température pour donner des aciers à taux d'interstitiels très bas (aciers inoxydables plus résistants à la corrosion). Aussi ils :
  - Forment des carbures et carbonitride type MC dont la solubilité est très faible.
  - La température d'austénitisation doit être plus élevée en présence de carbures.

### III. Les principales familles d'aciers inoxydables [2]

Les aciers inoxydables peuvent être regroupés dans plusieurs familles en fonction de leurs microstructures à température ambiante. Ces microstructures dépendent essentiellement des éléments d'addition mais aussi des traitements thermiques et thermomécaniques que ces aciers subissent. On a ainsi les aciers inoxydables ferritiques, austénitiques, austéno-ferritiques (duplex) et martensitiques. On s'intéressera dans ce travail à l'étude de l'acier inoxydable 316Ti qui est acier inoxydable austénitique stabilisé au titane.

#### III.1. Les aciers inoxydables austénitiques

Les aciers inoxydables austénitiques sont les aciers qui conservent leur microstructure austénitique (CFC) à la température ambiante même après hypertrempe ( $M_s \leq 20 \text{ °C}$ ). Le nickel est un élément important dans ce type d'alliages car c'est un élément -gène qui stabilise la structure austénite à température ambiante. La teneur en chrome est entre 12.5-17 % et celle du nickel 6-25 % tels que leur microstructure soit totalement austénitique à haute température (1050-1150 °C). Afin de piéger le carbone et l'azote, on stabilise ces alliages par d'autres éléments tels que le titane et le niobium.

Les aciers inoxydables austénitiques présentent une résistance à la corrosion supérieure à celle des inoxydables ferritiques et martensitiques.

Parmi les types d'aciers inoxydables austénitiques, on trouve l'acier de type 316, qui est lui-même constitué de plusieurs variantes tel que montré dans le Tableau I.1 [7]. L'acier inoxydable 316Ti est la version stabilisée au titane de la nuance d'aciers inoxydables 316. L'addition de titane donne au 316Ti sa résistance à la sensibilisation, en stabilisant sa microstructure contre la précipitation de carbure de chrome, source de la sensibilisation. Cette stabilisation est le résultat d'un traitement à température intermédiaire, pendant lequel le titane réagit avec le carbone et forme du carbure de titane. Ce traitement réduit considérablement le potentiel de sensibilisation en limitant la formation de carbure de chrome [8]. C'est un alliage amagnétique, et sa soudabilité est assez bonne. Il est utilisé dans l'industrie chimique, pétrolière, gaz et automobiles [8].

*Tableau I. 1: Composition chimique (% masse) des aciers inoxydables austénitiques type 316 selon la norme EN 10088-2 : 2005 [9].*

Acier	C	Si	Mn	P <sub>max</sub>	S	N	Cr	Mo	Ni	Ti
316 (1.4401)	≤0,07	≤1,00	≤2,00	0,045	≤0,015	≤0,11	16,5 à 18,5	2,00 à 2,50	10,0 à 13,0	-
316L (1.4404)	≤0,030	≤1,00	≤2,00	0,045	≤0,015	≤0,11	16,5 à 18,5	2,00 à 2,50	10,0 à 13,0	-
316LN (1.4406)	≤0,030	≤1,00	≤2,00	0,045	≤0,015	0,12 à 0,22	16,5 à 18,5	2,00 à 2,50	10,0 à 12,5	-
316 (1.4436)	≤0,05	≤1,00	≤2,00	0,045	≤0,015	≤0,11	16,5 à 18,5	2,50 à 3,00	10,5 à 13,0	-
316L (1.4432)	≤0,030	≤1,00	≤2,00	0,045	≤0,015	≤0,11	17 à 19	2,50 à 3,00	10,5 à 13,0	-
316L (1.4435)	≤0,030	≤1,00	≤2,00	0,045	≤0,015	≤0,11	17 à 19	2,50 à 3,00	12,5 à 15,0	-
316LN (1.4429)	≤0,030	≤1,00	≤2,00	0,045	≤0,015	0,12 à 0,22	16,5 à 18,5	2,50 à 3,00	11,0 à 14,0	-
316Ti (1.4571)	≤0,08	≤1,00	≤2,00	0,045	≤0,015	-	16,5 à 18,5	2,00 à 2,50	10,5 à 13,0	5×C à 0,70

#### IV. Système Fe-Cr-Ni

Le diagramme de phase montré dans la Figure I.3 est un diagramme pseudo-binaire Fe-Cr-Ni à 70% de fer qui montre qu'entre le liquidus et le solidus, on remarque la présence d'une zone divisée en trois parties [1]:

- Un domaine où les deux phases, liquide et ferrite existent pour des concentrations de chrome allant de 16% à environ 20% on observe la présence de trois phases qui coexistent ensemble : le liquide, la ferrite et l'austénite.
- Au-delà de cette zone et pour des concentrations de chrome inférieur à 15% le matériau est constitué des phases liquides et austénite.

Pour des températures allant de 800°C jusqu'à la limite du solidus, l'alliage compte trois domaines de phases : la phase pour des grandes concentrations en chrome et la phase pour les faibles concentrations en Cr. Entre les deux domaines, il existe une zone où le matériau est biphasé.

En dessous de 800°C, une boucle interfère avec les domaines précédents et modifie la microstructure du matériau. Dans cette boucle, on remarque l'existence de la phase sigma dans le domaine mais aussi dans le domaine On assiste, aussi, à la transformation  $\rightarrow \alpha$  avec une limite de solubilité du chrome qui augmente lorsque la température diminue.

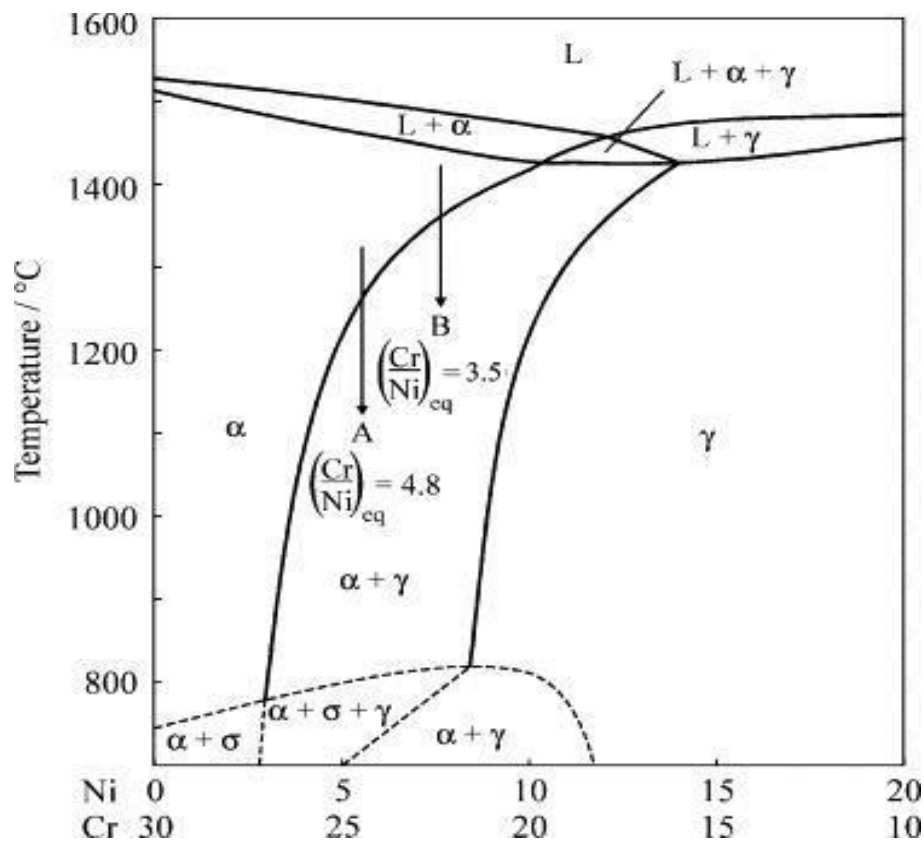


Figure I. 1: Diagramme d'équilibre pseudo binaire Fe-Cr-Ni pour 70% de Fe [2].

## V. Différentes phases dans les aciers inoxydables

Les aciers inoxydables sont constitués de la matrice et de ce qu'on appelle les constituants mineurs qui sont soit des phases interstitielles ou des phases intermétalliques. La structure des aciers inoxydables dépend aussi du fait qu'on ajoute d'autres éléments aux éléments principaux (fer, carbone, chrome et nickel) [10].

En fonction des traitements thermiques/thermomécaniques qu'ils subissent, les différents types d'aciers inoxydables peuvent être le siège de précipitation indésirable qui entraîne une détérioration du matériau. La Figure I.1 donne un aperçu général des plages de températures critiques caractéristiques pour les différents types d'aciers inoxydables [9].

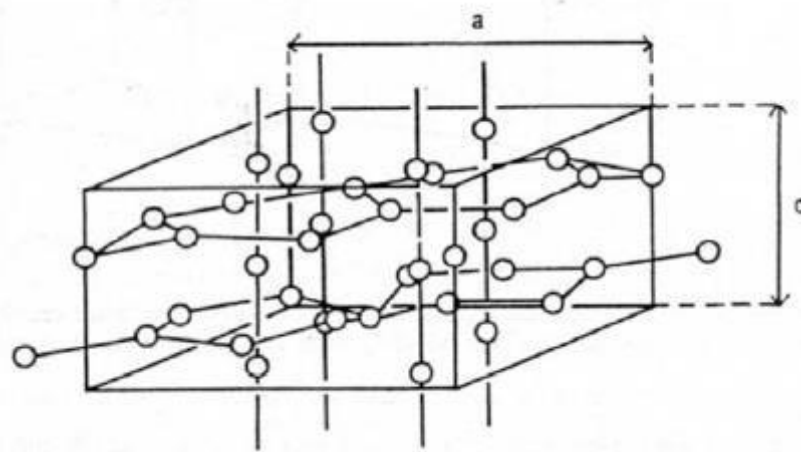


Figure I. 3: Structure quadratique de la phase sigma : paramètres :  $a=8.790$ ,  $c=4.558$ .

### Précipitation des carbures et des nitrures

Les précipitations de carbure et de nitrure dans les aciers austénitiques et duplex se produisent dans la plage de températures allant de 550 à 800 ° C. Des précipités riches en chrome se forment dans les joints de grains et peuvent provoquer une corrosion intergranulaire. Ce type de précipitation peut être réduit ou éliminé en diminuant les teneurs en carbone et en azote à des niveaux très faibles tout en stabilisant l'acier par des ajouts de titane comme dans l'alliage 316Ti.

### Phases intermétalliques

Dans la plage de température comprise entre 700 et 900 ° C, les aciers inoxydables ayant une teneur en chrome supérieure à 17%, forment des phases intermétalliques telles que la phase sigma, la phase chi et la phase de Laves. Ces phases sont souvent collectivement

appelées « phase sigma » [11] et ont toutes la caractéristique commune d'une forte teneur en chrome. Cela signifie qu'une quantité importante de la phase précipitée entraîne une diminution de la ténacité et une diminution de la résistance à certains types de corrosion.

Les phases intermétalliques se forment très facilement à partir de ferrite fortement alliée. Dans les aciers ferritiques et duplex, les phases intermétalliques se forment donc facilement mais sont en revanche relativement faciles à dissoudre lors du recuit. Dans les aciers austénitiques, ce sont les nuances fortement alliées qui sont particulièrement susceptibles de former des phases intermétalliques. Les aciers austénitiques à faible teneur en chrome et ne contenant pas de molybdène ont besoin de longs temps pour former des intermétalliques et sont donc beaucoup moins sensibles à la précipitation de ces phases.

La phase sigma ( $\sigma$ ) : est une phase intermétallique bien connue qui se forme dans le système Fe-Cr. Elle a une maille tétragonale complexe ( $P4_2/mnm$ ) avec 30 atomes par maille. Elle a un effet néfaste sur la résistance au fluage lorsqu'elle précipite au niveau des joints de grains. Cet effet devient moins important lorsqu'elle apparaît à l'intérieur des grains d'austénite [11].

La phase intermétallique sigma est non magnétique ; dure et fragilisante sa formation est associée avec la détérioration de la résistance au choc et la résistance à la corrosion elle germe entre 650 et 900 °C.

**Phase de Laves :** La phase de Laves est présente dans différentes nuances d'aciers inoxydables austénitiques. Elle est d'une maille hexagonale du groupe spatial  $P6_3/mmc$ . C'est souvent un constituant mineur. Elle précipite généralement à l'intérieur des grains sous forme de particules équiaxes, mais précipite aussi sur les joints grains. L'effet de cette phase sur la résistance au fluage est discutable. Cependant, pour les aciers inoxydables stabilisés au Nb, son effet négatif est rapporté dans la littérature [11].

**La phase chi ( $\chi$ )** la phase chi est souvent un intermétallique mineur. Elle précipite principalement dans les aciers de type 316 aux alentours de 750 °C. Elle est d'une maille cubique centrée avec un groupe d'espace  $I43m$ , avec 58 atomes par maille [11].

## VI. Traitements thermiques

La microstructure des aciers inoxydables austénitiques reste la même de la température de fusion à la température ambiante (voir Figure I.1). Donc ces derniers n'ont pas besoin

d'être durcis par le traitement thermique. Ces aciers sont mis en solution par un traitement à haute température (environ entre 1000 ° C et 1100°C) pendant un temps suffisant, ce traitement est aussi dit homogénéisation. Dans ce cas toutes les irrégularités microstructurales sont éliminées et la solubilisation totale des carbures de chrome est assurée.

Le traitement est généralement effectué sous une atmosphère contrôlée (azote ou azote + hydrogène) pour éviter toute sorte d'oxydation et garder la brillance du matériau ; aussi la pièce est bien nettoyée avant le traitement pour éliminer les impuretés collées à la surface.

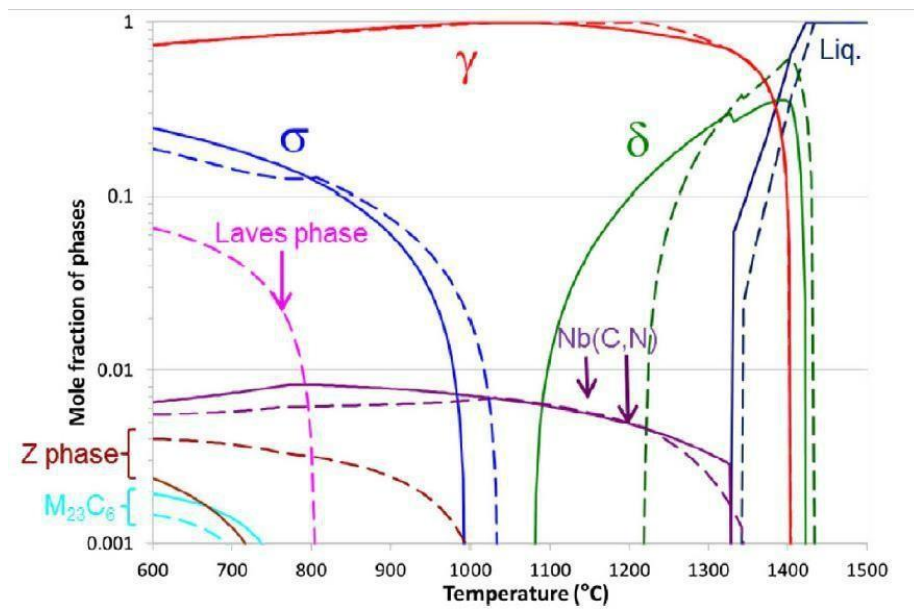
Pour garantir une mise en solution réussie, les aciers inoxydables austénitiques doivent être trempés, surtout s'il s'agit de pièces particulièrement épaisses. Le refroidissement doit être rapide pour éviter une détérioration de la composition uniforme de l'austénite dans la plage située entre 450 ° C et 900 ° C, ainsi que pour empêcher la séparation des carbures au niveau du joint de grain, provoquant une détérioration locale du chrome. Dans le cas de pièces minces, on peut injecter l'azote sous haute pression pour faire un refroidissement, bien que la trempe dans l'eau reste préférable [5].

Le traitement de revenu va faire précipiter les phases secondaires pour le retour en équilibre. Ces phases précipitent en fonction du temps et de la température ; les fractions de précipitations sont montrées dans la figure I.3.

- **Travaux de Perron *et al.***

Des études ont été menées pour étudier ces différentes phases ; Perron et al [12], ont réalisé une étude de simulation montrant les différentes phases en équilibre thermodynamique dans l'acier 316 Nb (Figure I.3).

Dans cette figure on remarque bien l'évolution des fractions des phases en fonction de la température. La fraction de la phase sigma augmente lorsque la température diminue de 1000 °C jusqu'à 600°C mais nous n'avons pas d'information sur son évolution en-dessous de 600 °C car le diagramme proposé par Perron et al. est arrêté à cette température.



**Figure I. 4:** Fractions molaires des phases à l'équilibre thermodynamique dans l'Alliage 316Nb, tracées en fonction de la température avec les logiciels ThermoCalc® et MatCalc® (lignes pleines et pointillées, respectivement) [12].

## **Partie II : Modélisation et Simulation**

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les aciers inoxydables austénitiques et plus particulièrement le 316Ti sont sujets au phénomène de précipitation s'ils sont traités thermiquement. Dans le but d'essayer de comprendre les mécanismes de cette précipitation, la simulation se présente comme un outil puissant qui ne cesse de prendre de l'importance. Cependant, avant de nous intéresser à la simulation, nous allons rappeler quelques notions relatives au phénomène de la précipitation.

### **I. Modélisation classique des différents stades de la précipitation**

#### **Définition de la précipitation**

La précipitation peut être décrite par la succession de trois étapes : germination, croissance et coalescence. Pendant la germination, une augmentation du nombre de précipités à lieu du fait d'une sursaturation importante de la solution solide. Pendant l'étape de croissance, le rayon des particules formées lors de la germination augmente, alors que le nombre de précipités reste constant. Enfin, lorsque la sursaturation s'approche de zéro, la seule force motrice qui permet au système d'évoluer est la diminution de la surface totale des précipités [13]. Ce mécanisme se traduit par la croissance des plus gros précipités aux dépens des plus petits : c'est la coalescence. Elle se traduit par une diminution du nombre de précipités. En réalité, ces trois étapes peuvent intervenir simultanément et doivent être traitées ensemble pour modéliser les cinétiques de précipitation. Pour cela, il existe plusieurs méthodes qui permettent de simuler ces cinétiques, à différentes échelles [13,14].

Pour déclencher une réaction de précipitation, il faut passer par les trois étapes suivantes [14] :

- Premièrement : un traitement d'homogénéisation pour éliminer toute ségrégation dans l'alliage et arriver à un système homogène.
- Deuxièmement : une trempe rapide pour obtenir une seule phase hors équilibre. Cette phase est dite solution solide sursaturée, puisqu'elle contient plus de soluté que la solution solide d'équilibre à cette température ; en plus une autre sursaturation en lacunes peut être provoquée.

- Troisièmement : un vieillissement à une température choisie dans le domaine biphasé, ce qui provoque un retour à l'équilibre par l'apparition d'une ou plusieurs phases.

L'une des approches qui permettent de décrire la précipitation d'une nouvelle phase à partir d'une solution solide sursaturée est la théorie classique de la germination – croissance.

### La théorie classique de la germination et de la croissance

Cette théorie propose une description simple du phénomène de la précipitation. Elle considère que la précipitation passe par trois étapes [15] :

#### La germination

Une chute rapide de la température de  $T_1$  vers  $T_2$  (avec  $T_2 < T_m$   $T_E$  étant la température à partir de laquelle la phase  $\alpha$  se transforme en  $\beta$  dans les conditions d'équilibre) tel qu'illustré dans la Figure 1 permet de maintenir une phase  $\alpha$  sursaturée (hors équilibre avec une teneur en soluté  $X_0$ ). Un maintien ultérieur à la température  $T_2$  permettra alors à cette phase sursaturée de revenir à son état d'équilibre (avec une teneur en soluté  $X_e$ ) en faisant précipiter la phase  $\beta$ .  $T = T_E - T_2$  et  $X = X_0 - X_e$  sont des facteurs principaux dans la force motrice pour la précipitation (germination et croissance) de la phase  $\beta$ . Cette force motrice étant la diminution de l'enthalpie libre entre l'état initial et l'état final [14]. La Figure I.4 illustre bien la partie précédant :

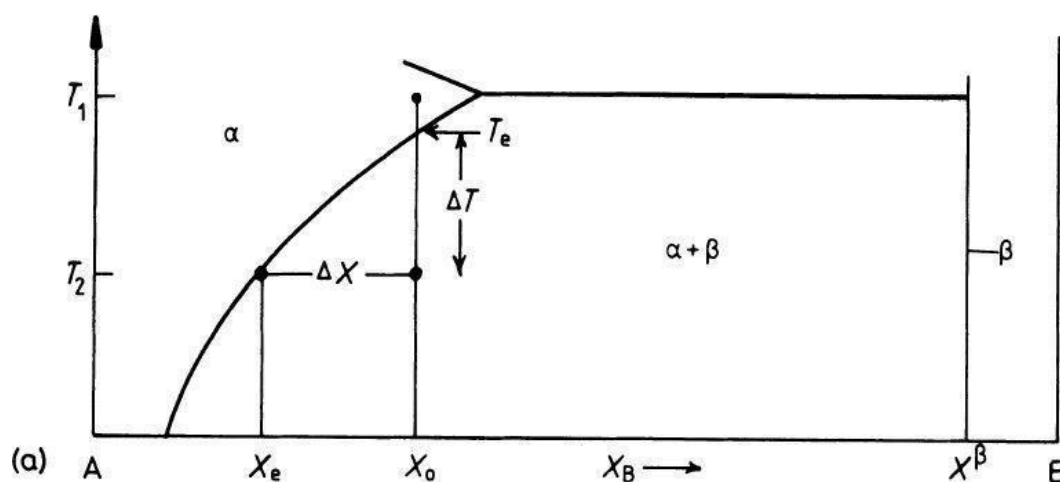


Figure I. 5; Température d'équilibre pour une fraction  $x_0$  d'élément B dans A d'une phase dans le diagramme de phase [16].

Plusieurs types de germination sont rencontrés pendant le phénomène de précipitation. Parmi lesquels on cite les germinations homogène et hétérogène.

#### **a. Germination homogène**

Le premier type qui se développe au sein du grain. Les germes apparaissent de façon aléatoire dans le système. Pour ce type de germination, la sursaturation doit être très importante.

Si on considère l'influence des paramètres temps et température sur la germination, on peut noter qu'à température constante, c'est-à-dire pour une certaine valeur de l'écart  $\Delta T = T_E - T_2$ , la vitesse de germination (c'est-à-dire le nombre de germes atteignant la taille critique pendant l'unité de temps) décroît avec le temps par suite de l'appauvrissement de la solution en élément soluté (diminution de la sursaturation due à la consommation de soluté par les germes déjà développés). Cette décroissance est généralement rapide [13].

#### **b. Germination hétérogène**

Ce deuxième type correspond à la germination dans les défauts (par exemple les joints des grains compte tenu du désordre qui y règne) qui permettent facilement le rassemblement d'une grande quantité d'atomes de soluté et la formation facile d'amas de taille critique ; on parle alors de germination hétérogène. Une transformation hétérogène, au contraire, implique la présence de deux régions distinctes dont l'une est transformée et l'autre non [13]. En effet, la germination s'opère de préférence, et en premier lieu, toujours sur des hétérogénéités de la phase mère qui abaissent l'enthalpie libre de formation des germes. Ces hétérogénéités peuvent être des impuretés, des inclusions, des dislocations, des surfaces ou des joints de grains [15].

#### **c. Evolution de la vitesse de germination**

La vitesse de germination nous donne l'information sur l'évolution du nombre de germes de la nouvelle phase. Elle exprime le nombre de germe par unité de volume et par unité de temps. L'expression de la vitesse de germination est un produit de deux équations exponentielles (Figure I.5), l'une correspondant à la croissance de la vitesse et l'autre correspondant la décroissance de la vitesse de germination. Selon [13] elle peut être écrite :

$$I = N \frac{TK_b}{V_h} \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{TK_b}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{TK_b}\right). \quad (\text{I.1})$$

Où :

$N_v$  : est le nombre de sites de germination par unité de volume.

$\Delta G_m$  : est l'énergie d'activation pour la migration des atomes à travers l'interface.

$k_b$  : est la constante de Boltzmann  $h$  : est la constante de Planck.

La Figure I.5.b est une superposition des graphes d'évolution du nombre de précipités par unité de volume (en noire) et de la vitesse de germination en fonction de temps et par unité de volume (en bleu). D'après cette figure, on remarque que la vitesse de germination a une forme gaussienne et que le nombre de précipités augmente jusqu'à atteindre une valeur constante. L'instant où le nombre de précipités devient constant correspond au moment où la vitesse de germination s'annule (fin de la germination).

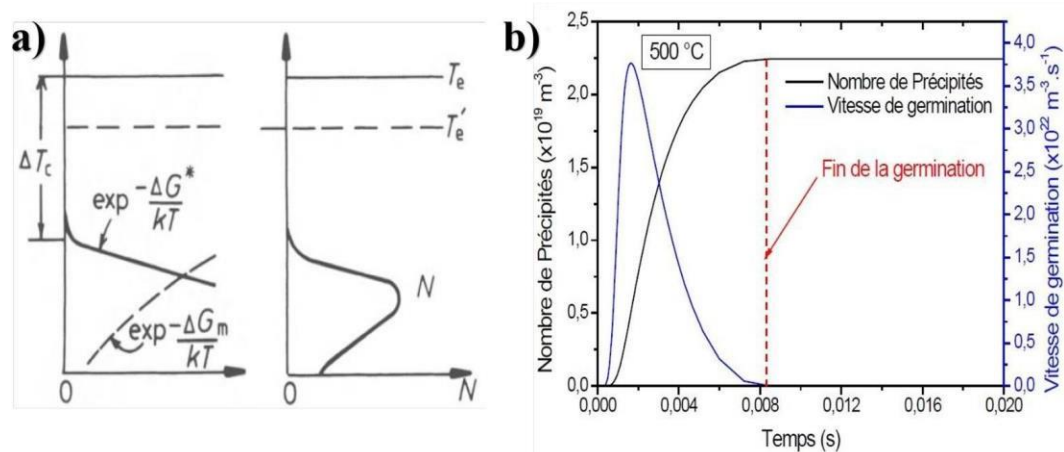


Figure I. 6:a) Schéma illustratif de l'évolution de la vitesse de germination [16]. b) Simulation de la précipitation de la phase alpha à 500°C pour Ti-6Al-4V [5].

### La croissance

Après la formation d'un germe stable, la croissance de la nouvelle phase se fait par l'ajout d'atomes ou de molécules à l'interface qui délimite la phase mère de la phase en formation. Il se produit un flux d'atomes ou de molécules de la phase mère vers la phase en développement, cette dernière phase à une composition différente de celle de la phase mère [13].

Au début du phénomène la quantité d'atomes qui traversent l'interface par unité de temps est faible car l'aire de l'interface est limitée et parce que la distance sur laquelle la

diffusion doit se produire est voisine de zéro, c'est donc la traversée de l'interface qui est la plus lente. Mais lorsque les cristaux sont plus gros, c'est l'inverse qui est vrai : le flux de diffusion diminue progressivement parce que la disparition continue du soluté de la solution solide réduit le gradient de concentration qui est la force motrice de la diffusion tandis que le flux total à travers l'interface augmente avec l'aire de ce dernier. La vitesse de croissance dépend alors de la vitesse à laquelle les atomes sont apportés vers ou éloignés de l'interface par diffusion (croissance commandée par la diffusion dans la phase mère [13]).

### **La coalescence**

A la fin de la croissance, la force motrice disponible pour faire croître les précipités par un apport de soluté de la matrice devient très faible. Les précipités vont alors coalescer pour minimiser leur énergie de surface, les petits précipités auront une solubilité plus importante que les gros. Ainsi, Ils vont se dissoudre, alors que les gros précipités vont croître [13].

En résumé la théorie de la germination et croissance tient compte du fait qu'une barrière d'énergie doit être franchie afin que les embryons puissent se stabiliser. Cette barrière d'énergie est le

compromis existant entre une énergie de volume qui stimule la germination et une énergie de la création de l'interface qui retarde celle-ci.

## **II. Modélisation MKJMA**

Afin de quantifier la fraction transformée, nous faisons, généralement, appel au modèle proposé par Mirkin-Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (MKJMA). L'équation de MKJMA est vérifiée expérimentalement dans de nombreux cas [17,18] bien que les processus mis en jeu durant les transformations de phase soient généralement complexes. Elle permet, aussi, de mieux cerner les mécanismes mis en jeu [13].

L'objectif consiste ici à exploiter les cinétiques globales afin de pouvoir relier leurs paramètres descriptifs ( $n$ ,  $k$ ) aux mécanismes de transformations impliqués.

### **Cinétique des transformations de phases -Théorie d'Avrami**

La cinétique de transformation de phases (solide-solide) qui procède par un mécanisme de germination-croissance obéit généralement à une loi de transformation proposée par

Mirkin-Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami qui propose une équation permettant de calculer le degré d'avancement de la transformation de phase en fonction du temps.

Le développement d'une nouvelle phase  $\beta$  au sein d'une phase  $\alpha$  préexistante est imaginé de la manière suivante. Initialement, des germes, qui constituent un élément de la phase  $\beta$ , apparaissent au sein de la phase mère  $\alpha$ . Dans la deuxième étape, les germes croissent aux dépens de la phase  $\alpha$  et contribuent à l'avancement de la transformation.

### **Le modèle de (MKJMA)**

La croissance de la phase nouvelle s'effectue librement durant les premiers temps de la transformation. Ce comportement se modifie à un certain taux de conversion, lorsque les phases en croissance entrent en contact les unes avec les autres. En tenant compte de cette caractéristique et en se basant sur les lois de germination et de croissance, on obtient une équation générale qui donne le degré d'avancement de la transformation de phase en fonction du temps de transformation.

L'équation (II.2) de (MKJMA) est du type [18,13]:

$$y(t) = 1 - \exp(-k(t - \tau))^n \quad (\text{I. 2})$$

Où :

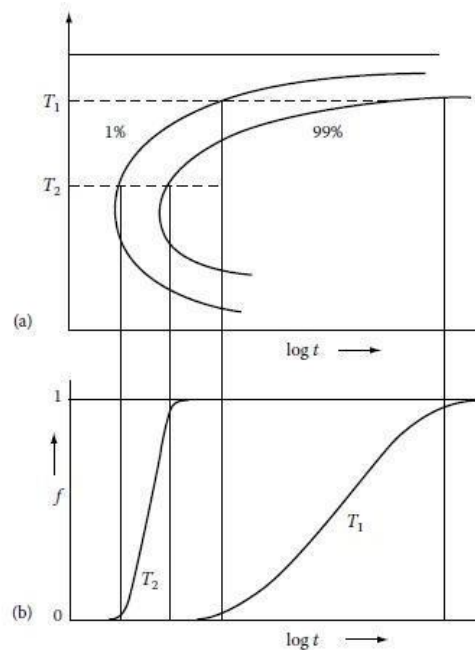
- $y(t)$ : degré de transformation d'une phase.
- $t$ : temps de maintien isotherme (en secondes)
- $k$ : constante de vitesse dépendant essentiellement de la température.
- $n$ : indice d'Avrami.
- $\tau$ : le temps d'incubation (correspondant au début de la transformation).

Plusieurs paramètres influencent le degré d'avancement de la transformation et permettent sa détermination, parmi lesquels : les vitesses de germination et de croissance, le nombre et la distribution des sites de germination et l'empiètement entre les précipités adjacents. Notons aussi que l'indice d'Avrami  $n$  varie de 1 à 4 suivant le type de transformation, et que la constante de vitesse  $k$  est fonction des processus de germination et de croissance qui sont fortement dépendants de la température. Connaissant  $k$  en fonction de la température, on calcule le temps nécessaire pour atteindre à une température donnée un

taux de conversion déterminé (1, 50, 90% ...). Notons par ailleurs que la transformation de phase est d'autant plus rapide lorsque la constante de vitesse  $k$  est grande.

Les différentes étapes d'une transformation de phase peuvent être schématisées comme suit (Figure I.6) :

Le temps d'incubation correspondant au temps nécessaire pour que la transformation débute, suivi de la germination pendant laquelle le nombre de germes stables augmente en fonction du temps de maintien. Le nombre de germes stables atteint une valeur maximale qui reste constante pendant une durée bien déterminée (cette phase correspond à la croissance) puis diminue en fonction du temps. On assiste dans cette dernière partie à la coalescence des précipités.



**Figure I. 7:** a) Diagramme temps-transformation-température (TTT) (partie inférieure de la figure) pour une transformation diffusionnelle. b) la courbe en S donne la fraction transformer correspondantes en fonction du temps de recuit (isotherme) ont également été données pour les températures  $T_1$  et  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ), respectivement (partie supérieure de la figure); notez qu'à la température la plus élevée ( $T_1$ ) la transformation progresse moins vite qu'à la température la plus basse ( $T_2$ ).

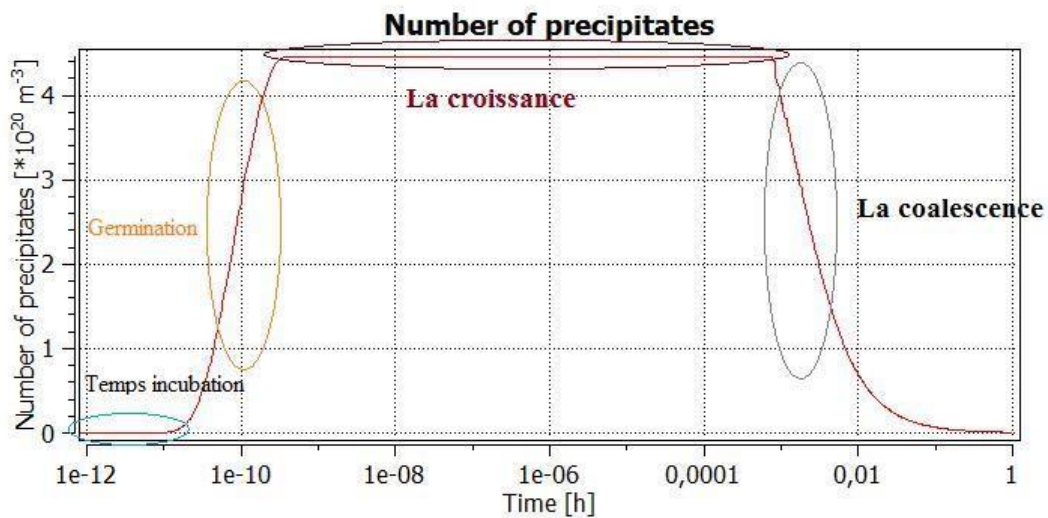


Figure 1. 8: Nombre de précipitations on fonction de temps et les différentes étapes de la précipitation associer [19].

### Détermination des coefficients de MKJMA et liens avec les mécanismes de précipitation

La multiplicité des mécanismes de transformation et les différentes morphologies des phases existantes devraient logiquement conduire à différentes valeurs du coefficient  $n$  en fonction de la température. En premier lieu, il est donc nécessaire de déterminer les coefficients  $n$  et  $k$  dans les domaines de température pour lesquels un seul mécanisme de transformation est prédominant. Il sera intéressant par la suite d'essayer de corrélérer les valeurs de  $n$  obtenues aux évolutions microstructurales effectivement observées expérimentalement.

Le développement de l'équation (I.2) de MKJMA conduit à l'équation (I.3) [13] :

$$\ln(\ln(1-\sigma)) = n \ln(k) + n \ln(t - \tau) \quad (\text{I.3})$$

Déterminer les valeurs respectives des coefficients  $n$  et  $k$ . L'équation de MKJMA est vérifiée si  $Y = f(X)$  présente une forme linéaire de pente  $n$  (Figure I.8).

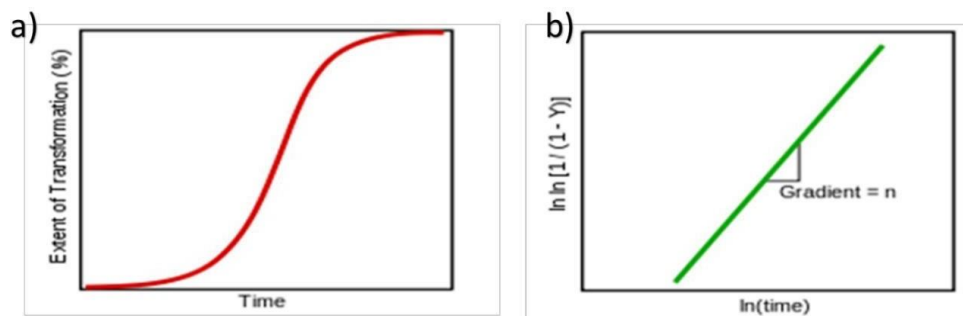


Figure 1. 9: a) Courbe en S qui présent la fraction transformée en fonction du temps. b) l'application de model MKJMA a la courbe a la fraction transformer afin d'obtenir l'indice d'Avrami.

Quelques valeurs de l'indice d'Avrami sont données dans le Tableau I.2 [14].

Tableau I. 2: Les conditions de germination et de croissance avec les valeurs de l'indice d'Avrami associé [20].

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

### III. La Simulation

La simulation est un outil de travail très utile et précieux dans le développement des différents domaines. Elle permet d'apprendre et de tester le comportement des propriétés de système étudié. La simulation fournit un outil d'analyse rapide, sûr et à faible coût. Il offre également des avantages qui peuvent être atteints avec de nombreuses configurations de système différentes. La simulation peut être utilisée dans divers secteurs comme l'économie, l'industrie, la médecine, la recherche scientifique ...etc.

La modélisation consiste à mettre au point un ensemble d'équations ou de règles pour décrire un phénomène, les variables présentes ou les conditions appliquées au système. La modélisation est une partie important qui précède la simulation.

L'un des principaux avantages des simulateurs est qu'ils sont en mesure de fournir aux utilisateurs un retour d'informations pratiques lors de la fabrication de systèmes (ou matériaux) réels. Cela permet au concepteur de déterminer l'exactitude et les propriétés de matériaux avant la construction physique. Par conséquent, l'utilisateur peut explorer les avantages des

alliages alternatifs et examiner les alliages dans des conditions diverses afin de suivre son comportement et prévoir, par exemple, les phénomènes néfastes afin de les éviter pendant la phase de construction. Par conséquent, le coût global de la construction du système diminue de manière significative.

### **Logiciels de simulations**

Dans le monde de la recherche scientifique la simulation peut être utilisée dans plusieurs domaines, la physique, mécanique, ondes acoustiques ...etc. En métallurgie la simulation est réalisée à l'aide de logiciels qui utilisent les modèles mathématiques afin de prédire le comportement et l'évolution d'un système donné. Les logiciels qui sont utilisés pour étudier les différents matériaux et alliages sont nombreux. Parmi eux on trouve MatCalc<sup>TM</sup> et THERMOCALC<sup>TM</sup> qui sont essentiellement utilisés dans la simulation des changements de phase. Ces deux logiciels utilisant la méthode de calcul CALPHAD.

### **Présentation de la méthode CALPHAD**

La caractérisation thermodynamique d'un système se ramène à l'étude de fonctions potentielles des différentes phases de ce système. L'enthalpie libre  $G$  (ou énergie libre de Gibbs) est la fonction thermodynamique la plus importante en thermochimie puisque c'est celle qui joue le rôle de potentiel lorsque la pression ( $P$ ), la température ( $T$ ) et la composition (nombre de moles pour  $c$  chaque constituant  $i$ ) sont les variables de contrôle du système.

La détermination des équilibres entre phases se fait par minimisation de l'enthalpie libre du système polyphasé comme l'illustre la figure **I.9**. À la température  $T$ , la solution solide primaire  $\alpha$  est stable de 0 at. % B jusqu'à la composition  $x_1$ . Puis, les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  sont en équilibre jusqu'à  $x_2$ . Au-delà de  $x_2$ , la solution solide primaire  $\beta$  est stable. Ces domaines de stabilité sont dus à la minimisation de l'enthalpie libre du système sur le domaine de composition à la température  $T$ . Ainsi dans chacune des zones riches en A ou B, c'est respectivement l'enthalpie libre de la phase  $\alpha$  ou  $\beta$  qui est la plus faible ce qui correspond à la stabilité de la solution solide primaire concernée. Dans la zone centrale, la minimisation de l'enthalpie libre  $G$  conduit à établir la tangente commune aux deux fonctions enthalpiques. Les deux points de tangence délimitent l'intervalle de composition pour lequel l'équilibre entre  $\alpha$  et  $\beta$  est observé.

La notion du Force motrice –ou Driving force per mole component– (DGM),  $\delta$ , est importante pour comprendre la relation entre la stabilité d’une phase et son enthalpie libre. La DGM est l’affinité qu’a une espèce chimique de réagir face à un processus interne. D’après la deuxième loi de la thermodynamique, ce processus interne tend à s’approcher de l’équilibre. Pour une phase, la DGM est la distance la plus courte entre la surface de l’énergie libre de la phase et le plan qui joint les potentiels chimiques des composants du système à l’état d’équilibre. Ce plan est appelé plan des tangentes communes car c’est le plan tangent aux surfaces des énergies libres de Gibbs des phases stables. La DGM d’une phase stable est nulle. Pour une phase instable, celle-ci est d’autant plus négative que la phase est instable. Ce concept est illustré sur la figure I.9, pour laquelle on considère un système binaire A–B incluant une réaction eutectique

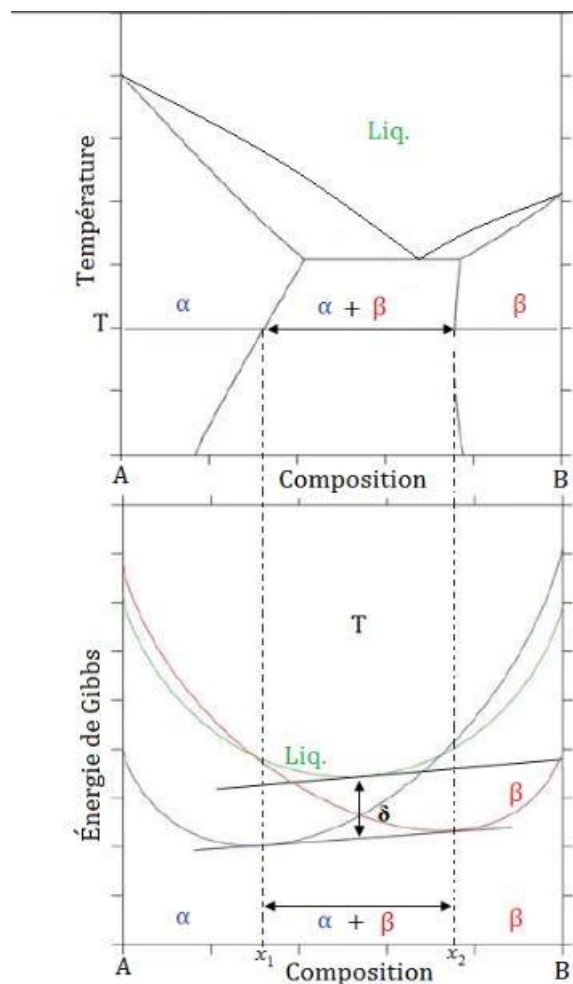


Figure I. 10: Diagramme de phases (avec réaction eutectique) et énergies libres de Gibbs.

## Phases d'équilibre

Les phases d'équilibre des simulations de cinétique des précipitations jouent un rôle important dans la gestion des propriétés de nucléation du précipité. Selon le modèle de nucléation choisi, ces phases contiennent toujours la composition chimique choisie (ou calculée) du noyau précipité.

Ces phases sont appelées phases mères de précipitation et sont initialisées avec un indicateur de phase " fixe " 1) et un montant de phase mis à zéro. Ce réglage du drapeau de phase permet de calculer la composition chimique appropriée pour le noyau d'ortho- ou para équilibré. Ces réglages garantissent également que les phases parentales précipitées ne participent à aucun type de calcul d'équilibre ou d'évaluation des bilans massiques, puisqu'elles ont une fraction de phase nulle et, par conséquent, ne contiennent aucune masse réelle. Néanmoins, ils sont très étroitement liés aux précipités et ne doivent pas être suspendus, mis en sommeil ou modifiés d'une autre manière.

Remarque importante : Les phases mères du précipité contiennent toutes les informations nécessaires pour évaluer le taux de nucléation du précipité. Cela inclut la composition du noyau, mais aussi la force d'entraînement chimique, les potentiels chimiques ou les fractions de site de sous-réseau. Les propriétés de la phase mère du précipité peuvent être évaluées en plus des variables correspondantes pour la nucléation prévues pour la phase du précipité.

Dans le groupe des phases d'équilibre de la figure, **I.9** les phases nommées A et B sont des phases qui sont rattachées aux deux domaines de précipitation. Les phases nommées a, b et c sont des phases parentales précipitées. La phase c#01 est un ensemble de composition, qui est une phase avec la même description de phase et les mêmes paramètres thermodynamiques que la phase c, cependant, elle a habituellement différents constituants majeurs définis. Puisque cette phase est le premier ensemble de composition de la phase c, l'index 1 est donné après le signe '#' pour indiquer les ensembles de composition. Dans tous les autres aspects, cette phase se comporte comme toute autre phase d'équilibre.

## Domaines de précipitation

Un domaine de précipitation représente un conteneur dans lequel les précipités peuvent se germer et croître. La propriété la plus importante d'un domaine de précipitation est la phase

matricielle thermodynamique attachée. Le type de phase d'équilibre détermine de façon unique les propriétés thermodynamiques du domaine des précipitations. Par exemple, dans le cas de l'acier, le domaine des précipitations de 'ferrite' est généralement lié à la phase BCC\_A2. Dans les alliages d'Al ou de Ni, le domaine des précipitations est généralement lié à la phase FCC\_A1.

Dans la figure **I.9** chacun des deux domaines de précipitation I et II est lié à une seule phase d'équilibre A ou B. Ceci est indiqué par de fines lignes solides reliant les domaines de précipitation aux phases matricielles. Notez qu'il n'est pas possible que deux domaines de précipitation partagent la même phase matricielle, puisque l'objet phase d'équilibre possède plusieurs des propriétés du domaine de précipitation.

Dans la simulation de la cinétique des précipitations, l'un des domaines de précipitation existants est rendu actif. Les précipités existants sont automatiquement affectés à ce domaine. En pratique, il s'agit d'une représentation de la situation dans laquelle le domaine des précipitations agit comme un élément de volume représentatif. Les précipités disponibles ne peuvent donc se trouver qu'à l'intérieur de cette RVE, ou ne pas exister du tout 2).

Il n'est pas possible qu'un précipité partage plusieurs domaines de précipitation. Il est toutefois possible qu'un précipité se germe dans un domaine de précipitation et continue de croître dans un autre après que le domaine actif a été transféré d'un domaine de précipitation à l'autre. Cette situation correspond, par exemple, à des cas où la phase matricielle de la RVE change en raison d'une transformation de phase matricielle au cours d'un traitement thermique complexe.

# Chapitre

## 2

### *Techniques Expérimentales*

Pour pouvoir faire l'étude souhaitée de notre matériau nous sommes passés par un certain nombre de techniques expérimentales, qui nous ont permis d'obtenir des résultats à interpréter. Dans cette partie nous présentons, en détail, ces techniques et les matériaux utilisés pour la réalisation de ce travail. Notre travail consiste à étudier l'effet des traitements thermiques sur la précipitation de nouvelles phases intermétalliques ou à base de carbone dans l'acier inoxydable austénitique 316 Ti passant par les techniques suivantes :

## I. Composition chimique

L'analyse chimique a été réalisée sur une plaque de l'échantillon 316Ti à l'état de réception avec un spectromètre à étincelle. Le spectromètre est de type FOUNDRY-MASTER Pro® (Figure II.1).

FOUNDRY-MASTER Pro® est un spectromètre de laboratoire permettant de déterminer la composition chimique des matériaux. L'échantillon métallique à analyser est placé sur le support d'étincelage et serré par une pince de maintien. L'échantillon est brûlé en surface par un arc électrique. A la décharge, une zone de la surface de l'échantillon fond et s'évapore sous l'action de la brûlure. L'énergie élevée contenue dans l'étincelle génère un plasma. Ce plasma émet de la lumière dont le spectre est analysé et mesuré grâce à des dispositifs à couplage de charge (DCC, puces à semi-conducteur sensibles à la lumière). Une zone du spectre mesuré peut être attribuée à chaque élément. L'instrument est commandé par des touches grâce à un logiciel fourni qui affiche le résultat de l'analyse sur l'écran du PC connecté. Des certificats peuvent être facilement établis et imprimés.



*Figure II. 1 : Spectromètre à étincelle FOUNDRY-MASTER Pro®*

## II. Traitements thermiques

Les traitements thermiques réalisés dans ce travail sont donnés dans ce qui suit :

### - Traitement thermique de mise en solution (homogénéisation)

Ce traitement consiste à maintenir un alliage dans le domaine de solution solide afin de faire diffuser les éléments de soluté et assurer une bonne homogénéisation. Ensuite, ce traitement est suivi d'une trempe (à l'air, à l'eau, à l'azote ...etc.) pour figer la microstructure de haute température.

Dans le cas de notre étude, nous avons traité notre acier inoxydable comme suit (Figure :

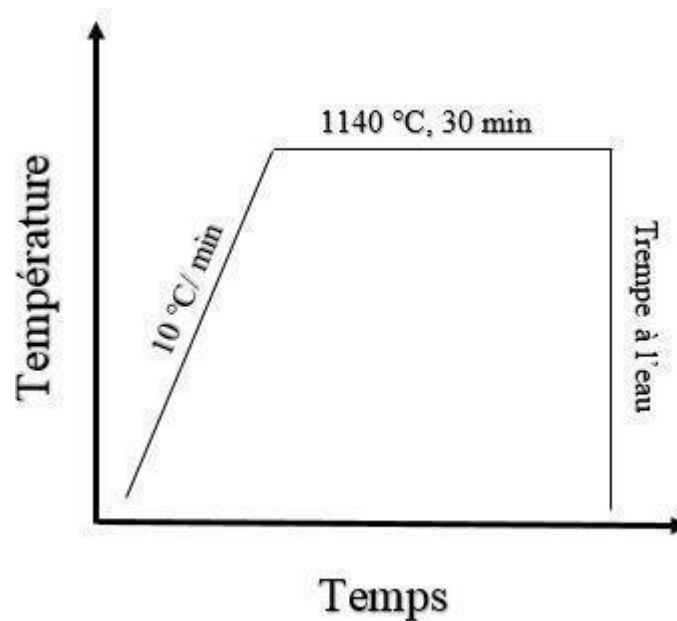


Figure II. 2: Cycle thermique de la mise en solution.

- Un chauffage de la température ambiante jusqu'à 1140°C avec une vitesse de 10°C/min, permettant une diffusion plus facile des éléments du soluté.
- Un maintien de 30 min à la température 1140°C pour assurer une bonne homogénéisation.
- Une trempe dans l'eau pour maintenir notre échantillon dans l'état métastable souhaité et figé la structure.

#### - **Traitement de revenu (vieillessement)**

Il a pour but de faire précipiter des phases décrites par le diagramme de phase, et de faire revenir le matériau à l'état d'équilibre.

Dans notre étude, nous avons opté pour deux température de revenu afin de faire apparaître des précipités dans notre acier inoxydable 316Ti ; 800 et 900°C. Ce traitement a été réalisé avec des temps de maintien différents pour pouvoir étudier l'évolution de la précipitation en fonction du temps.

### **III. Caractérisation du matériau**

Pour pouvoir étudier le matériau et effectuer l'analyse microstructurale, celui-ci doit passer par plusieurs étapes afin qu'il soit prêt pour cette caractérisation. Ces étapes sont importantes et spécifiques pour chaque étude.

#### **Préparation métallographique des échantillons**

- **Découpage des échantillons**

Pour pouvoir facilement manipuler et aussi traiter les échantillons thermiquement, nous les avons découpés à partir des tôles reçues. Le découpage a été réalisé en deux étapes : En premier lieu on procède à un découpage de la tôle par une tronçonneuse de type Struers® Discotom-6 avec un disque spécial pour les aciers inoxydables de la marque Struers® 40A25 pour le tronçonnage des métaux ferreux moyennement durs (Hv 300-450). Ce premier découpage nous a permis d'obtenir des barrettes qui ont été utilisées dans le traitement de mise en solution.

Après avoir récupéré la barrette du four, nous l'avons découpé en petits échantillons d'environ 1 cm<sup>2</sup> pour pouvoir réaliser les traitements de revenu, donc pour ne pas perdre de la matière nous avons utilisé une micro-tronçonneuse de type Struers® Accutom-5 (Figure III.4.a) conçue pour le découpage de précision grâce à son réglage numérique et aussi la fine épaisseur de son disque de type Struers® 10S15 qui est d'une épaisseur de 0.5 mm.

- **Enrobage des échantillons**

Une fois découpés, les échantillons ont été enrobés à chaud afin de faciliter leur manipulation ultérieure particulièrement lors du polissage. L'enrobage a été effectué sur une

enrobeuse type Struers® Labopress-1; l'opération consiste à faire fondre une résine spéciale de type Struers® LevoFast à 180 °C pendant quelques minutes avec une force de pression de 25KN. A la fin de l'opération, on obtient des échantillons de forme cylindrique de 3 cm de diamètre. Les échantillons ont été enrobés du côté de l'épaisseur pour pouvoir étudier la microstructure et la précipitation en volume.

- **Polissage**

Pour notre étude microstructurale, l'échantillon nécessite une préparation de la surface jusqu'à atteindre un état miroir en passant par :

- Le dégrossissage : dans cette étape on fait polir notre échantillon sur des papiers abrasifs revêtus de carbure de silicium de granulométrie allant du plus gros vers le plus fin (800-4000). Le passage d'un papier à un autre nécessite un changement de l'orientation de l'échantillon de 90° pour éliminer les stries du papier précédent.
- La finition : cette étape est, par contre, faite sur un drap en feutre lubrifié avec une substance d'alumine (poudre de granulométrie 0.3  $\mu\text{m}$  + l'eau) ; avec une vitesse de rotation du disque et une pression exercée faible afin d'obtenir l'état miroir appelé « poli spéculaire ».
- Nettoyage: la dernière étape consiste à bien nettoyer la surface de tous les résidus d'alumine et de poussière qui reste collés. Le nettoyage se fait par un rinçage avec l'eau et l'éthanol, et dans un bain d'ultrasons pendant quelques minutes.

- **Attaque chimique**

L'attaque est un procédé chimique ou électrolytique utilisé juste après le polissage. Son but étant de révéler la microstructure de notre alliage. En effet, l'attaque améliore le contraste des phases afin de révéler leur microstructure. Elle agit sur les différentes phases ou les propriétés optiques d'un matériau au niveau des joints de grains, des phases ou des surfaces des grains. L'examen au microscope est alors possible avec éventuellement l'utilisation complémentaire de filtres optiques. La préparation préalable à l'attaque doit être adaptée à l'analyse souhaitée [23].

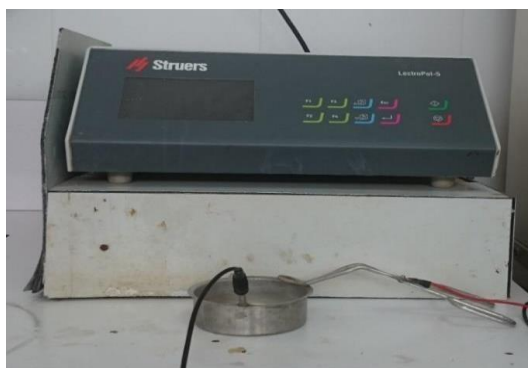
Nous avons utilisé deux types d'attaques dans ce travail : l'attaque chimique et l'attaque électrolytique :

- **Attaque chimique** : L'attaque chimique implique l'immersion complète de l'échantillon préparé dans un réactif d'attaque. L'attaque permet un examen microscopique à des grossissements allant jusqu'à 1500 fois (microscopie optique) voire plus (microscopie électronique).
- **Attaque électrolytique** : L'attaque électrolytique nécessite un échantillon conducteur homogène.

L'échantillon dans cette technique est considéré comme anode et est plongé dans le bain électrolytique qui va interagir avec l'échantillon pour arracher la matière. Notons, par ailleurs, les difficultés que nous avons rencontrées pour révéler la microstructure du matériau sujet de cette étude.

En effet, l'acier inoxydable austénitique 316Ti était insensible aux attaques généralement utilisées pour les aciers inoxydables (Glyceregia et KOH 10N) [24]. Nous avons, donc, opté pour des attaques plus agressives.

L'attaque électrolytique a été réalisée sur l'appareil Struers® LectroPol-5 (Figure III.6) avec une solution d'acide sulfurique (10 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 100 ml de H<sub>2</sub>O) sous une tension de 4V pendant quelques secondes. La structure des échantillons a été bien révélée. Cependant, cette attaque n'a pas fonctionné sur tous les échantillons car sur quelques-uns, la microstructure n'était pas bien attaquée surtout au niveau des joints de grains. Une autre attaque a été, donc, utilisée mais cette fois-ci, il s'agit d'une attaque chimique « Beraha reagent » composée de 0.35g de K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 10 ml HCL et 40 ml H<sub>2</sub>O pendant quelques secondes. Cette attaque a bien révélé la microstructure, sauf que les macles ne sont pas attaquées. Afin d'obtenir une microstructure avec un contraste de couleur très prononcé entre les précipités et la matrice, nous avons modifié la normalité de la solution électrolytique KOH en la doublant. Nous avons, ainsi, utilisé une solution KOH 20N (56 g de KOH dans 50 ml de H<sub>2</sub>O) avec une tension de 7V pendant quelques secondes. Les résultats étaient satisfaisants et c'est, donc, cette solution d'attaque qu'on a utilisée pour la suite de l'analyse microstructurale.

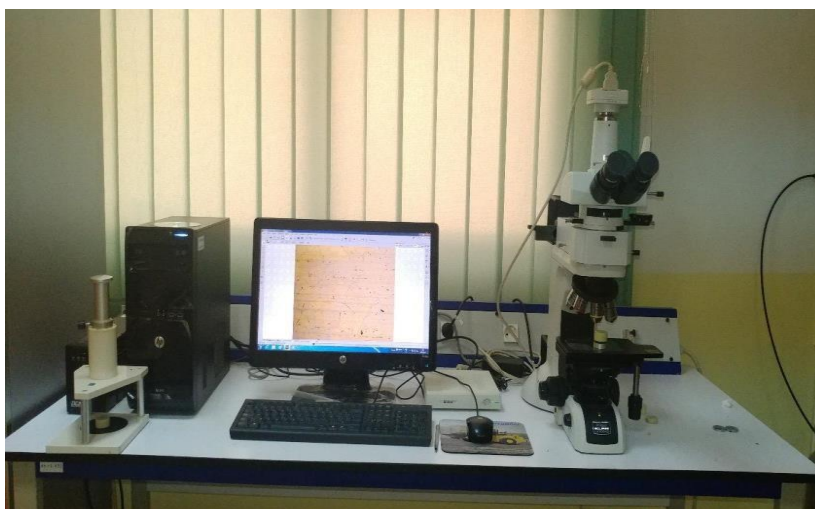


*Figure II. 3: Appareil attaque électrolytiques, automatiques, contrôlés par microprocesseur, Struers® LectroPol-5.*

## **Observation**

### **Microscope optique**

L'étude métallographique a été faite sur un microscope optique de type Nikon® Eclipse LV100ND (Figure II.4), pour des grossissements allant de  $\times 50$  à  $\times 1500$ . Ce microscope est équipé d'une caméra de type Nikon® DS-Fi2. Nous avons réalisé l'observation métallographique au Centre de Recherche en Technologies Industriel (CRTI).



*Figure II. 4: Microscope optique Nikon® Eclipse LV100ND au niveau du CRTI.*

### **Microscope électronique à balayage (MEB)**

Nous avons réalisé l'analyse par microscopie électronique à balayage au CRTI. L'appareil utilisé est de type « ZEISS® Gemini SEM 300 » (Figure II.5). La tension varie de

0.5 à 30 kV. Pour observer la morphologie et la structure de notre alliage, nous avons travaillé avec le mode des électrons secondaires (SEI).



*Figure II. 5: Dispositif expérimental de l'appareil du « MEB ZEISS® Gemini SEM 300 ».*

## **IV. Simulation de la précipitation**

### **MatCalc™**

On a utilisé ce logiciel pour faire les calculs thermodynamiques et thermocinétiques pour notre alliage 316Ti. Par contre pour le tracé du diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fe-Cr-Ni à 70% massique Fe, on a utilisé le logiciel ThermoCalc™.

Le choix de ce logiciel pour tracer les diagrammes d'équilibre, est dû au fait qu'il utilise des boucles de calculs qui convergent automatiquement pour proposer la solution optimale. Tandis que dans MatCalc™, le calcul se fait de manière manuelle (détermination d'un point sur la ligne de solubilité à une température donnée et calcul de cette limite de solubilité en fonction de la fraction massique de l'élément soluté). La Figure représente un schéma illustratif de l'interface du logiciel MatCalc™.

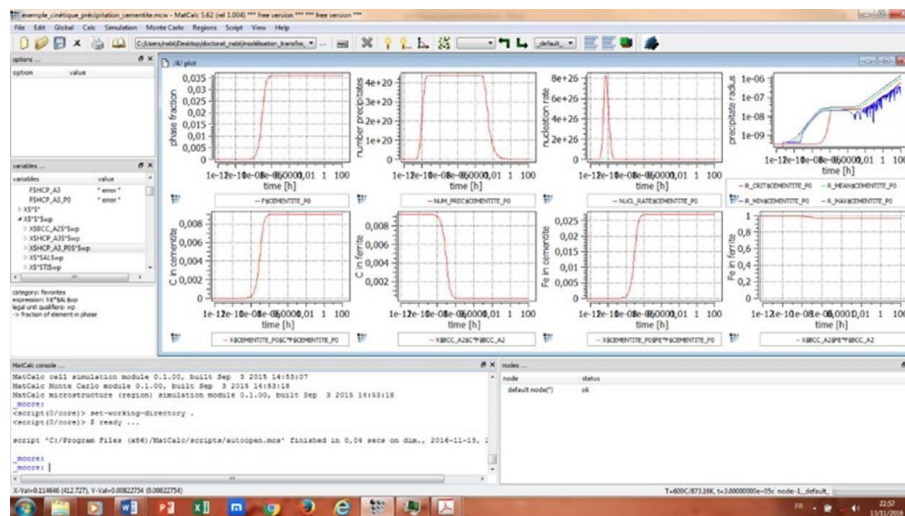


Figure II. 6: Interface de programme de simulation thermocinétique MatCalc®.

MatCalc<sup>TM</sup> est un logiciel dont le but est de simuler des processus thermocinétiques dans les alliages métalliques. La mise en données consiste à définir la composition chimique de l'alliage ainsi que les phases (matrice et phases susceptibles de se former) et les bases de données thermodynamique et de diffusion selon l'alliage sujet de l'étude. Les phases précipitent à partir d'une matrice dont les paramètres microstructuraux ont été définis comme conditions initiales lors de la simulation. Les sites de germination doivent être connus, et sont généralement déterminés à partir d'observations microstructurales.

La différence d'enthalpie libre (force motrice pour la germination) et la composition des germes, sont entre autres calculées pour chaque précipité à l'aide d'une base de données thermodynamique et cinétique.

MatCalc<sup>TM</sup> utilise la théorie de germination – croissance pour simuler l'évolution des précipités. Il possède un modèle numérique de distribution par classe [17] permettant de classer les précipités de même rayon et de même composition à des intervalles de temps différents. Dans l'approche de la cinétique de précipitation mise en œuvre dans MatCalc<sup>TM</sup>, l'évolution de la microstructure du système est simulée dans le cadre du modèle de Kampmann-Wagner [17]. Les précipités, de taille et de composition chimique, égales sont regroupés en classes, pour lesquelles l'évolution de la taille et de la composition est calculée selon les équations de vitesse dérivées du principe de l'extremum thermodynamique. La germination de nouveaux précipités est prise en compte à chaque pas de temps sur la base d'une extension à plusieurs composants de la théorie de la germination – croissance classique [21, 19,22].

## Caractéristiques

- Équilibre de phase contraint et non contraint.
- Cinétique des précipitations.
- Diffusion à longue portée.
- Diffusion et précipitation simultanées.
- Métropole en treillis et Monte-Carlo cinétique.
- Micro-ségrégation et formation de précipités primaires.
- Évolution de la microstructure (densité de dislocation, granulométrie, ...)
- Excédent de postes vacants et piégeage des postes vacants.
- Modélisation dynamique et statique de la limite d'élasticité.
- Propriétés thermo physiques (densité, dilatation thermique...)

## Applications typiques

- Traitements thermiques pour l'ingénierie des précipitations
  - Traitement thermomécanique
  - Simulation métallurgique en continu
  - Prévision de la stabilité micro structurelle

## Modélisation de la courbe de débit basée sur des paramètres d'état

Les simulations de précipitations dans MatCalc sont contrôlées par les algorithmes de calcul cinétique du module mc\_core. Le fondement de la structure de l'objet est donné par la mise en place du système d'équilibre thermodynamique, qui définit la ou les phases matricielles thermodynamiques possibles ainsi que les phases mères du ou des précipités.

En se basant sur la sélection des phases d'équilibre, l'utilisateur définit les domaines de précipitation, qui sont les conteneurs pour les précipités, ainsi que les objets des phases de précipité. Chaque précipité doit être créé manuellement par l'utilisateur, sur la base d'une phase mère de précipité particulière, à laquelle le précipité reste connecté. La figure suivante illustre ces interconnexions.

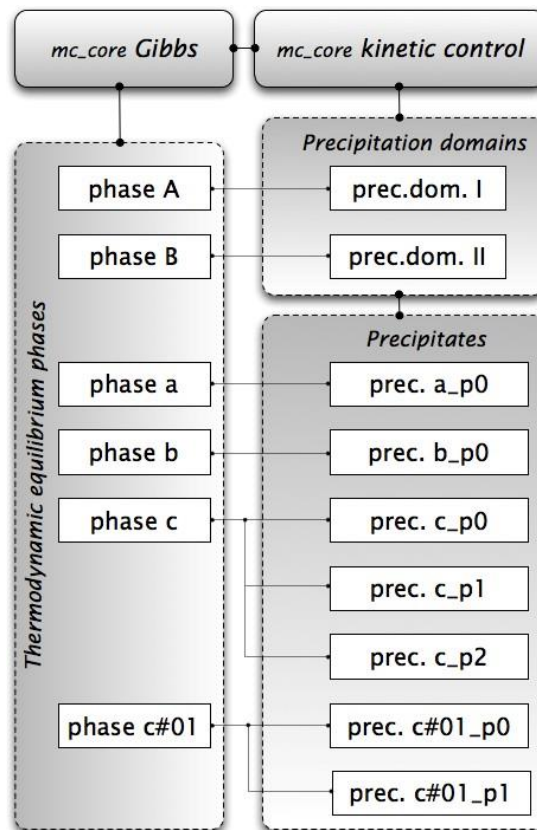


Figure II. 7: Hiérarchie d'objets pour les simulations de cinétique des précipitations dans MatCalc.

La figure II.7 montre les deux principaux objets de contrôle de gestion pour les calculs dans la ligne du haut, reliés par une ligne pour indiquer le lien direct entre les deux. Le premier objet est la Classe 'Gibbs' depuis le module 'mc\_core', qui est la classe qui gère les calculs thermodynamiques, l'évaluation des potentiels chimiques et des forces motrices, etc. et les objets en phase. La deuxième classe est la classe 'contrôle cinétique', également dans le module 'mc\_core' de MatCalc. Cette classe est responsable de toutes les simulations cinétiques liées à la fonctionnalité cinétique des précipitations. Il gère les fonctions du domaine des précipitations et le lien entre la phase mère et les objets de la phase de précipitation.

En dessous de la classe 'Gibbs', directement liée à cet objet, se trouvent les phases d'équilibre. C'est la liste des phases telles qu'elles sont créées lorsque l'utilisateur lit la base de données thermodynamique. Dans les simulations de cinétique des précipitations, ces phases agissent comme des objets parents des phases de précipitation. Ce lien est indiqué par les lignes entre les phases d'équilibre et les précipités.

Le dernier groupe d'objets concerne les domaines de précipitation. Ceux-ci sont liés à la classe 'contrôle cinétique', qui traite tous les calculs cinétiques et relie enfin les précipités aux domaines de précipitation correspondants.

### Le traitement numérique de la croissance par MatCalc

La figure II-8 représente le profil de concentration autour d'un précipité dans le cas où les concentrations à l'équilibre local varient pendant la croissance du précipité et que les profils de concentration sont pris en compte de part et d'autre du précipité [23].

$C_{i,\beta}$ , est la concentration à l'interface en atomes B dans le précipité  $\beta$ ,  $C_{i,\alpha}$  la concentration à l'interface en atomes B dans la matrice  $\alpha$ ,  $C_0$  la concentration globale en atomes B de la matrice  $\alpha$ ,  $v$  la vitesse de l'interface et  $J$  le flux d'atomes B.

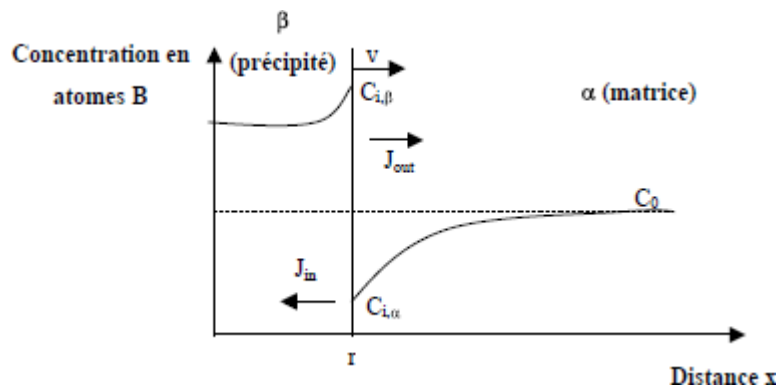


Figure I. 11: Profils de concentration lors de la croissance d'un précipité [23].

La relation entre la vitesse de l'interface et les compositions locales à l'interface est donnée par la conservation de la masse [23] :

$$j_{i,in} - j_{i,out} = v (C_{i,\beta}) - (C_{i,\alpha}) \quad (\text{II.1})$$

## Fraction des phases à l'équilibre

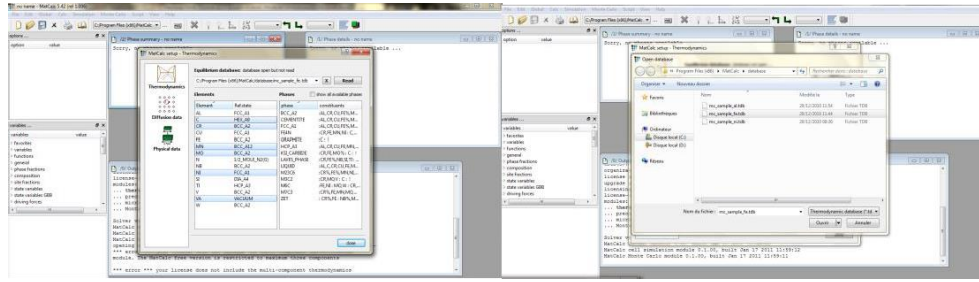


Figure II. 8: Quelques étapes calcul des fractions de phases à l'équilibre par le logiciel Matcalc

## Vitesse de germination et nombres de précipités

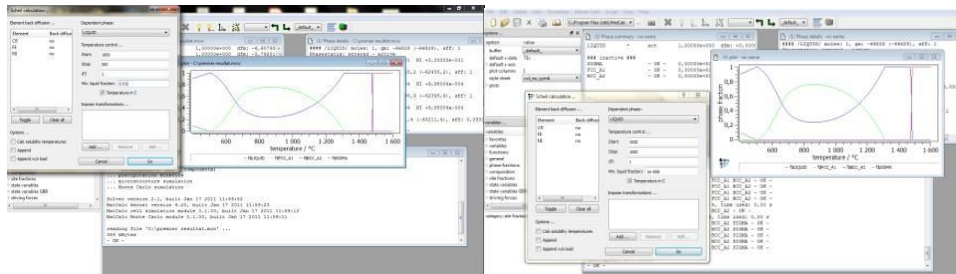


Figure II. 9: Quelques étapes de calcul des vitesses de germination et nombre de précipité sigma par la logiciel Matcalc

## Cinétique de la phase sigma

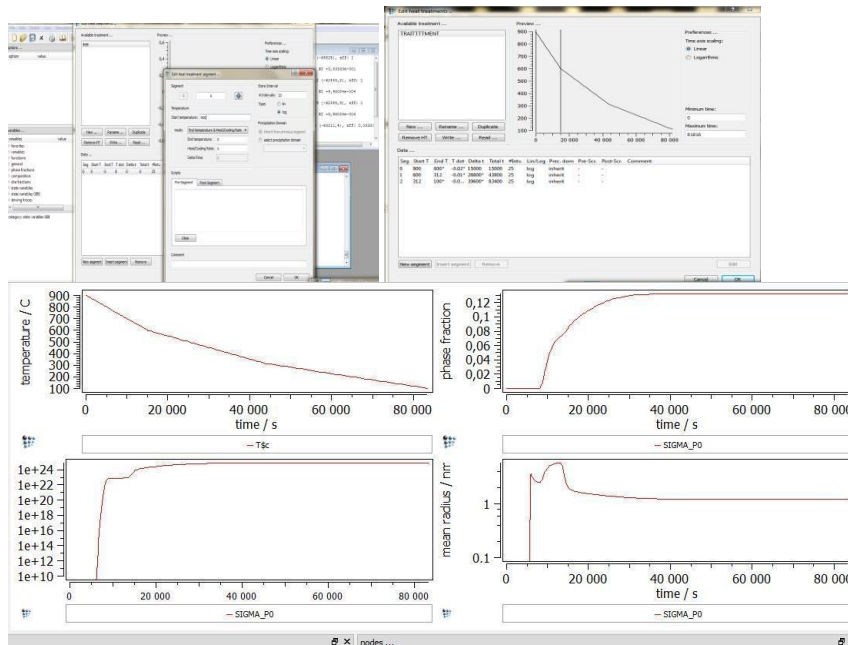


Figure II. 10: Quelques étapes de calcul de la cinétique de la phase sigma par le logiciel Matcalc.

**ThermoCalc<sup>TM</sup>** : Thermo–Calc [Sundman et al., 1985] est un logiciel puissant et flexible pour une variété de calculs thermodynamiques et de diagrammes de phases basés sur une puissante minimisation de l'énergie libre de Gibbs  $G$ [25]. Il a gagné la réputation d'être l'un des meilleurs logiciels pour ces calculs. Le logiciel Thermo–Calc a été initialement développé par les Suédois en 1981 notamment par le professeur Bo Sundman de l'Institut Royal de Technologie de Stockholm en Suède ou Royal Institute of Technology in Stockholm– (KTH). Dans tous les continents du monde (sauf l'antarctique) un grand nombre de chercheurs l'utilise (plusieurs centaines). Il est conçu pour l'optimisation des solutions multi constituées pouvant contenir jusqu'à 20 éléments. Les solutions peuvent être métalliques, aqueuses, des sels fondus, des amorphes ou des gaz

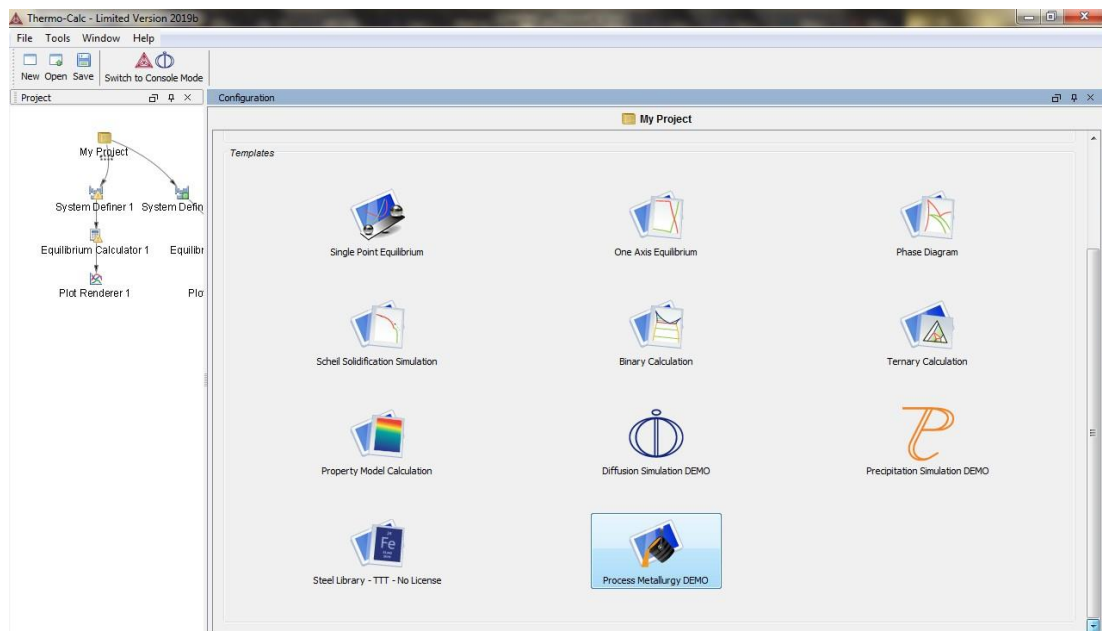


Figure II. 11: Interface de programme de simulation thermocinétique ThermoCalc.

# Chapitre

# 3

## *Résultats & Discussion*

## I. Identification de l'alliage

Le matériau utilisé dans ce travail est l'acier inoxydable 316Ti dont la composition chimique est donnée dans le Tableau **III.1**.

*Tableau III. 1: La composition chimique de l'acier inoxydable 316Ti (% massique).*

<b>Eléments</b>	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Ti	Si
<b>Fraction massique</b>	Balance	17.5	10.6	2.06	1.15	0.402	0.271
<b>Eléments</b>	Cu	C	W	Co	V	N	
<b>Fraction massique</b>	0.22	0.135	0.128	0.112	0.0861	0.003	

Cette composition chimique correspond à la composition nominale rapportée dans la littérature [8].

## II. Analyse microstructurale

### Microscope optique

#### a. Microstructure de l'état de réception

La microstructure de notre alliage à l'état de réception est illustrée dans la Figure **III.1**. On observe dans cette figure ce qui suit : La présence de particules d'un aspect jaunâtre. La nature de ces particules sera étudiée, ultérieurement, avec plus de détails. La microstructure en veinage dans laquelle on remarque la présence de lignes sous forme de sillons qui traversent tout l'échantillon. Il est probable que ces sillons soient le résultat de la déformation à chaud qu'a subi notre alliage lors de l'élaboration ou d'une transformation microstructurale. En effet, il se pourrait que des particules plus dures que notre alliage et qui se trouvaient sur le rouleau du laminoir soient passées sur l'alliage et aient causé les sillons

observés. Ou bien c'est de la ferrite comme ils ont dit dans la littérature résiduelle ont également été observés dans cet état. En effet, la ferrite peut précipiter pendant la solidification. dans la plupart des aciers inoxydables austénitiques, la dissolution complète de cette ferrite peut être très difficile, malgré le soin apporté à la thermomécanique. et recuit de la solution qui s'ensuit [12].

On remarque, aussi, la présence de grains d'austénite allongés. Cette microstructure est typique d'un acier inoxydable austénitique déformé suivant le sens du laminage donné par la flèche orange sur la figure III.1(b).

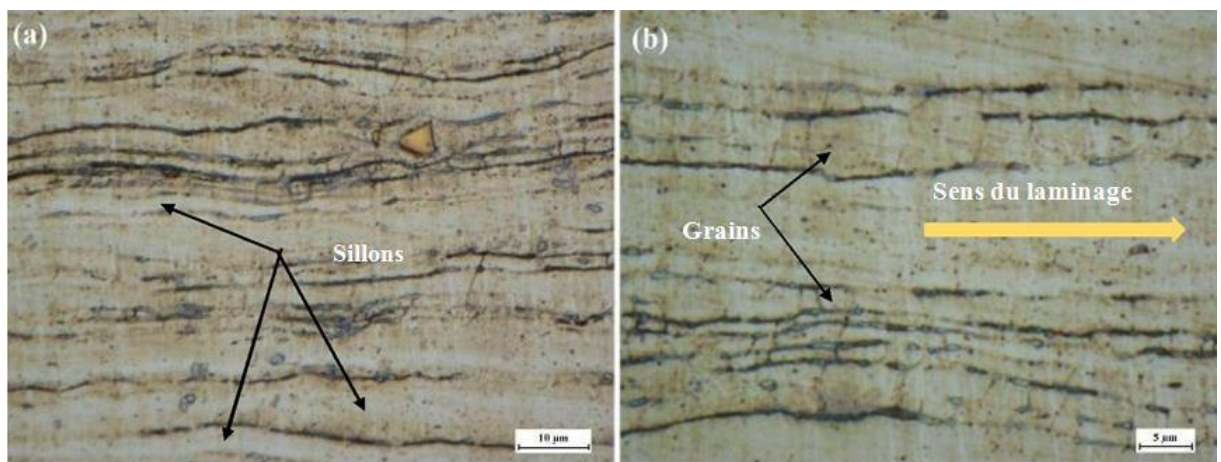
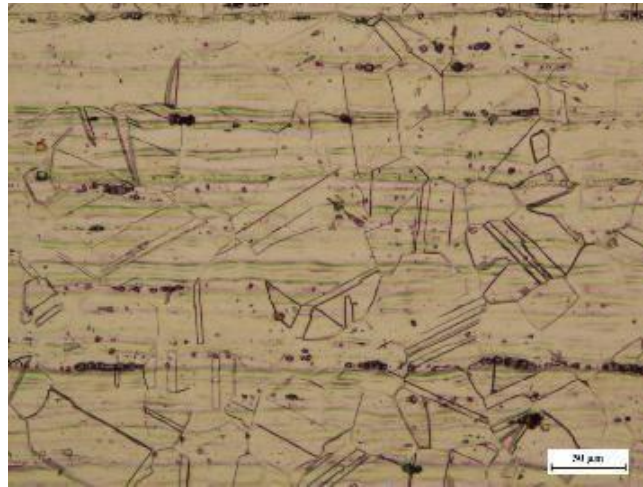


Figure III. 1: Microstructure du veinage de l'état reçu avec le microscope optique (a) : x1000, (b) : x1500.

### b. Microstructure de l'alliage après traitement de mise en solution

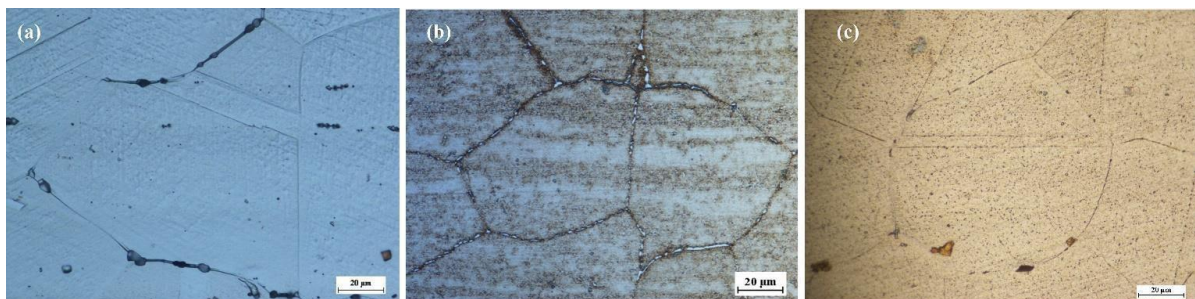
D'après la figure III.2, on observe une microstructure de grains équiaxes maclés (macles de transformation) de différentes tailles. On remarque toujours la présence des particules jaunâtres, ainsi que la microstructure en veinage et ce malgré la mise en solution à 1140°C. Nous observons, aussi l'apparition de particules noires de forme circulaire alignées suivant la direction de laminage. Ce même phénomène a été rapporté par [26] sur un superalliage à base de Ni 718.



*Figure III. 2: Microstructure de l'alliage 316Ti après traitement de mise en solution à 1140°C.*

### c. Microstructures obtenues par les différentes attaques chimiques électrolytiques utilisées

Tel que mentionné dans le chapitre 2, on a utilisé plusieurs attaques, celle de l'acide sulfurique figure III.3 (a) qui montre bien le contraste des macles mais moins celui des joints de grains. Une autre attaque a été utilisée (Beraha reagent) dans la figure III.3 (b) qui permet de bien révéler les précipités avec un contraste de couleurs et de bien révéler les joints de grains mais une attaque qui ne révèle pas les macles. Pour la suite du travail, on a opté pour l'attaque avec KOH (figure III.3 (c)) qui permet d'avoir un contraste de couleur significatif entre les précipités et la matrices et d'avoir le maximum d'information sur la microstructure.

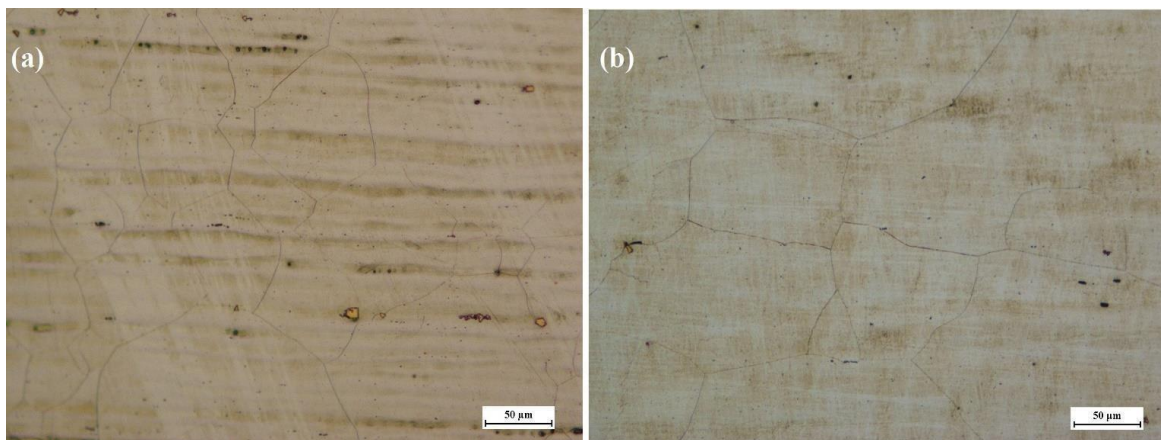


*Figure III. 3: Microstructure des différentes attaques utilisées : (a) revenu 800°C pendant 8h attaqué avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (b) revenu 800°C pendant 72h attaqué avec Beraha reagent et (c) revenu 900°C pendant 72h attaqué avec KOH.*

#### d. Microstructures obtenues après les traitements de revenu à 800 et 900 °C

- **Revenu pendant 20 min**

La figure **III.4** (a) et (b) représente la microstructure après traitement de revenu pendant 20 min à 800 et 900 °C respectivement. Ces microstructures sont semblables à celles observées pour les échantillons mis en solution. Nous remarquons, cependant, l'absence de précipitation au niveau des joints de grains.



*Figure III. 4: Microstructure après traitement de revenu à 20 min (a) :800°C et (b) : 900°C.*

- **Revenu pendant 8h**

Dans la figure **III.5**, l'alliage exhibe la même microstructure que les précédents traitements avec en plus la présence de points discontinus le long des joints de grains. De plus, nous remarquons une différence notable entre la taille des grains obtenus après revenu à 800 °C et ceux obtenus après revenu à 900 °C.

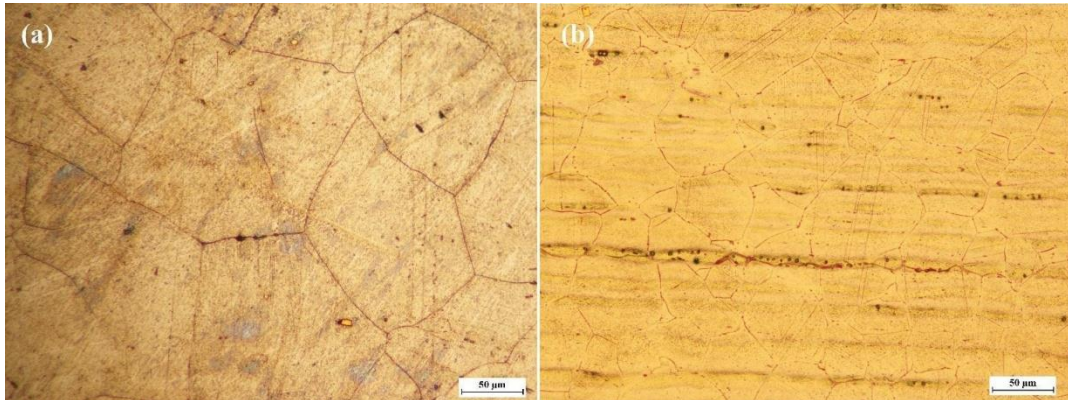


Figure III. 5: Microstructure après traitement de revenu à 8h (a) : 800°C et (b) : 900°C.

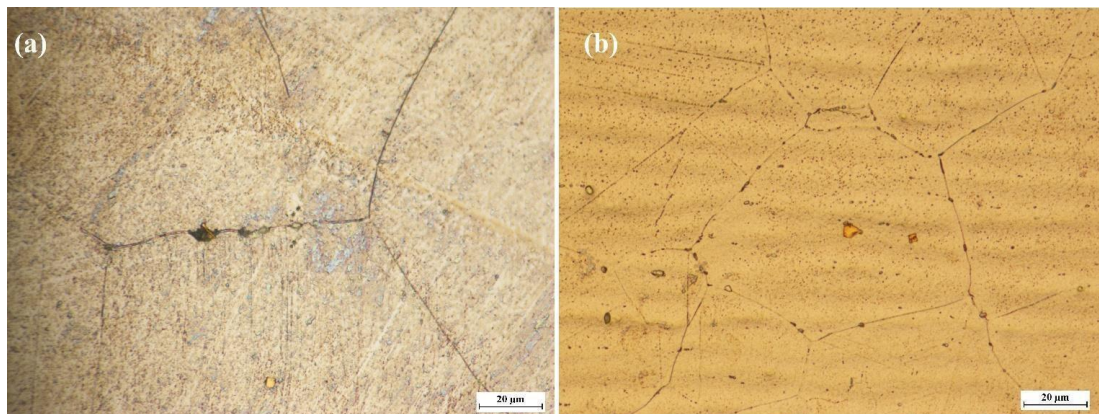


Figure III. 6: Microstructure (x500) du traitement de revenu à 8h (a) : 800°C et (b) : 900°C.

- **Revenu pendant 24h**

Dans la figure III.7, on observe toujours la présence des sillons et des particules jaunâtres comme dans les microstructures précédentes. Sauf que, la précipitation sur les joints de grains est plus importante, un zoom va nous permettre de mieux les observer (figure III.8). Sur cette dernière, on observe bien la forte présence des précipités d'aspect noirâtre sous forme de points discontinus ou allongés le long des joints de grains et aussi sur les joints triples. On remarque, aussi, que l'angle entre les joints est de  $120^\circ$  ce qui signifie que les grains sont équiaxes. On suppose que ces particules sont les carbures de chromes et de phase sigma, on peut

alors supposer que les particules de carbures de Chrome servent de sites favorables pour la formation de la phase sigma puisque selon le diagramme TTT, les carbures de Chrome apparaissent bien avant la phase sigma.

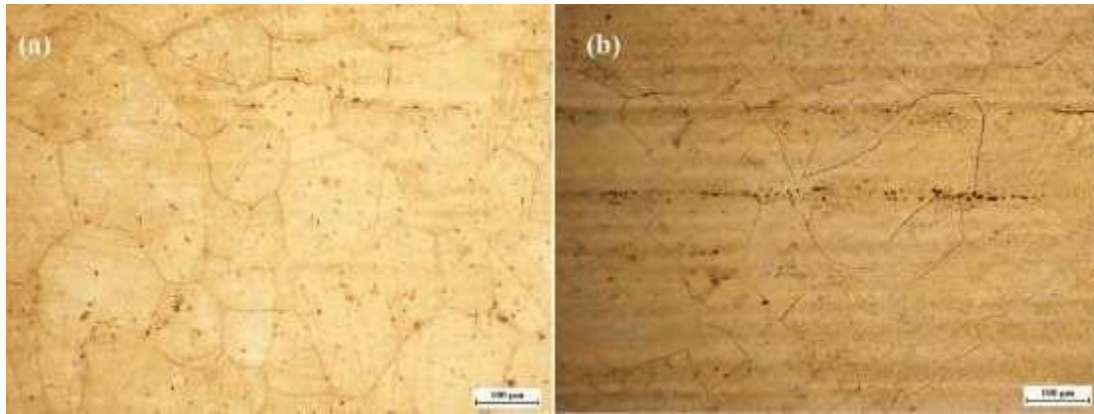


Figure III. 7: Microstructure du traitement de revenu à 24h (a) : 800°C et (b) : 900°C.

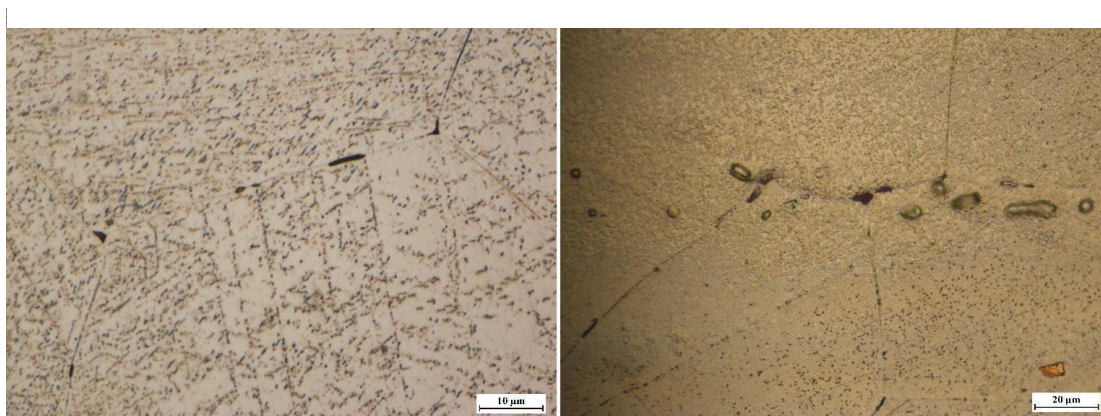


Figure III. 8: Microstructure du traitement de revenu à 24h (a) : 800°C et (b) : 900°C.

### Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Dans la figure ci-dessous, on remarque une forte présence de précipités noirâtres discontinus sur les joints de grains. Les joints triples forment un angle de  $120^\circ$  entre les différents grains. On remarque aussi la présence des sillons qui traversent l'échantillon mais ne traversent pas les joints de grains, une analyse EDS de profil (figure III.9) montre qu'il n'y a pas un changement de compositions entre les différentes régions analysées, car la concentration des éléments montré par les différentes couleurs reste la même tout au long de l'analyse.

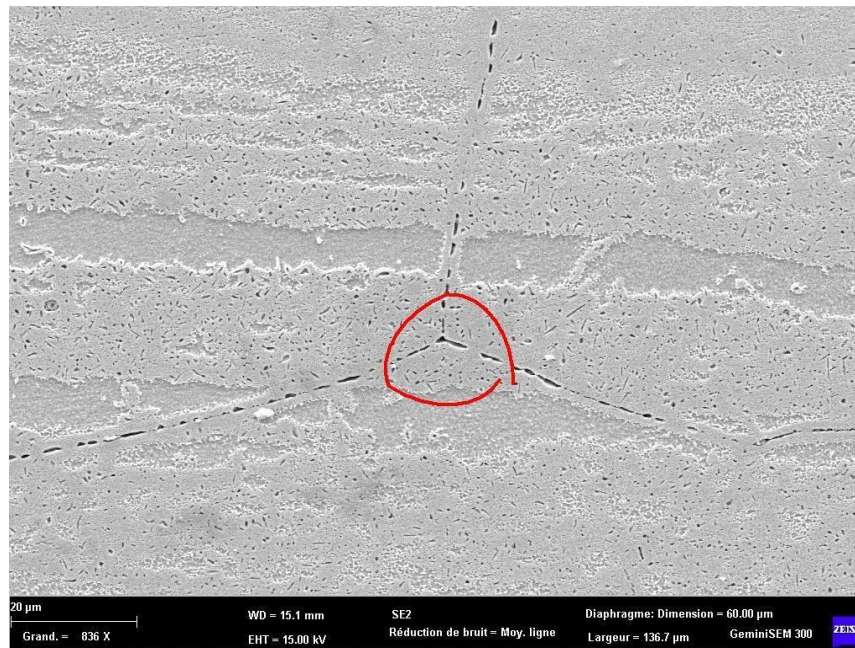


Figure III. 9: Micrographie électronique à balayage pour l'échantillon traité à 800°C pendant 72h.

- **Micrographie électronique à balayage des précipités**

La Figure III.10 ci-dessus est une micrographie dans laquelle on observe que les précipités apparaissent spécialement sur les joints de grains et sur les joints triples et on remarque bien qu'ils sont discontinus (figure (a)). Ces précipités ont une forme allongée le long des joints de grain (figure (b)). Une analyse EDS (Tableau III.2) sur ces phases fait apparaître une certaine tendance. En effet, à l'intérieur des précipités il y a un enrichissement relatif en chrome et un appauvrissement en nickel par rapport aux zones se trouvant entre les précipités. .donc on a une formation de carbure  $Cr_{23}C_6$  et de précipité sigma selon les constats mises dans l'observation métallographique.

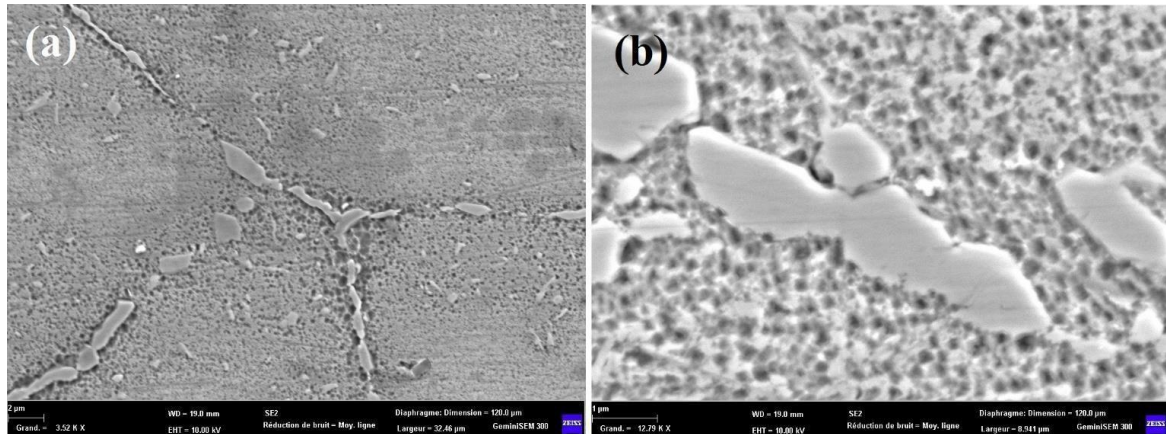


Figure III. 10: Micrographie électronique à balayage pour l'échantillon traité à 800°C pendant 72h. (a) : vue générale (b) : zoom au niveau du joint de grain.

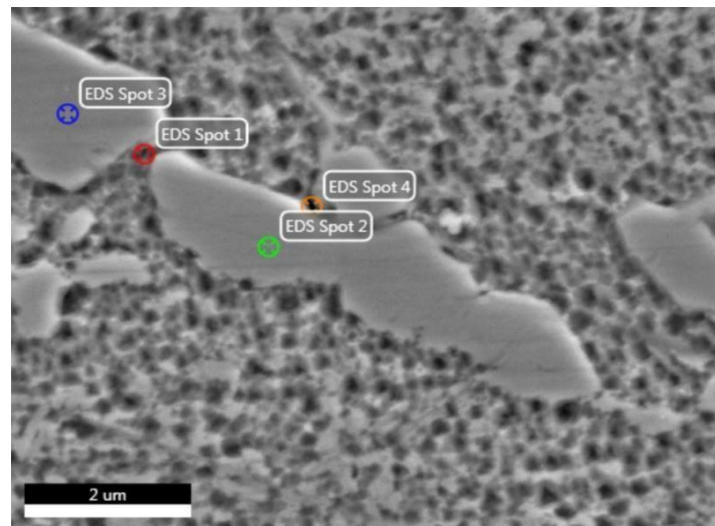


Figure III. 11: Points d'analyse EDS.

**Tableau III. 2:** Eléments et fraction massique des points EDAX.

Éléments Points	Fe (% massique).	Ni (% massique).	Cr (% massique).	Mo (% massique).
Point 1	20,7	15,2	37,4	9,8
Point 2	22,2	9,5	43,5	13,0
Point 3	22,1	8,5	45,0	13.,5
Point 4	21.6	11.2	38.5	12.6

□ **Micrographie électronique à balayage des particules jaunâtre:**

Nous avons zoomé sur les particules jaunâtres observées par le microscope optique afin de déterminer leur nature. Une analyse EDS a montré que ces particules sont composées essentiellement de titane et d'azote. C'est donc fort probable que ce soit des nitrures de titane. L'analyse ponctuelle effectuée au niveau de ces particules a révélé que ces dernières sont composées de titane et d'azote à fractions atomiques presque identiques. On peut, donc, suggérer que ces particules sont des nitrures de titane primaire type TiN.

**Tableau.III.3:** Résultats d'analyse "EDS" (% atomique).

Eléments Points	N	Ti
% atomique	53.8	46,2

Donc on peut dire que la formation de nitrures de titan crée un gradient de concentration en Azote durant la précipitation discontinue des nitrures. L'existence de ce gradient de concentration en Azote est due à la grande différence entre le coefficient de diffusion de l'Azote et celui du Chrome dans l'austénite. La réaction qui décrit La formation de la phase sigma dans l'austénite est probablement l'une des deux possibilités Suivantes :

Austénite pauvre en Azote => phase sigma

Austénite pauvre en Azote => ferrite ( $\gamma \text{ N} \Rightarrow \alpha$ ) et par la suite : la ferrite  $\delta \longrightarrow \sigma + \gamma_2$

### III. Diagramme d'équilibre pseudo-binaire

A l'aide d'une composition chimique initiale et d'une base de données thermodynamiques appropriées, Thermo-Calc et Mat-Calc qu'on peut utiliser pour créer des diagrammes de propriétés : pour une représentation graphique de la fraction molaire des phases à l'état thermodynamique. l'équilibre en fonction de la température. La propriété calculée pour l'acier 316Ti est présenté dans les deux diagrammes suivants

D'après ces diagrammes tracés par TC et MCmodes de solidification :

$L \longrightarrow L+\delta \longrightarrow L+\delta+\gamma$

La figure ci-dessous (Figure **III.12**), représente le diagramme d'équilibre pseudo-binaire à 70% de fer calculé à partir de la base de données thermodynamique TCFE7 : CR, FE, NI du logiciel ThermoCalc™.

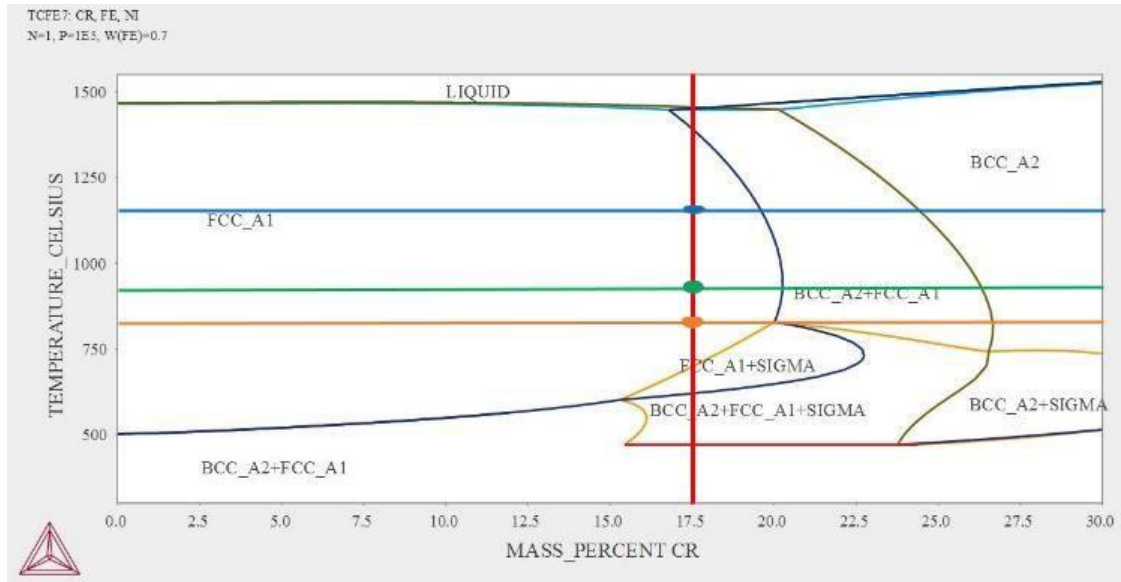


Figure III. 12: Diagramme d'équilibre pseudo-binaire du système Fe-Cr-Ni pour 70% de fer.

La ligne continue rouge représente la position de l'alliage utilisé dans cette étude (17,5% Cr, 10,6 Ni). On remarque qu'à 1140 °C, notre alliage est totalement monophasé FCC austénitique (pointeau). Notons, par ailleurs, qu'à 800 et 900 °C (lignes orange et verte respectivement), l'acier conserve la microstructure monophasée austénitique à l'équilibre.

Ce calcul effectué avec ThermoCalc™ est similaire aux résultats obtenus dans la littérature [2].

#### IV. Fraction des phases à l'équilibre

La figure III.13 représente les fractions des phases présentes à l'équilibre en fonction de la température. On remarque bien sur cette figure que la solidification commence 1450°C. A partir de cette température, la fraction du liquide diminue tandis que celle de la ferrite augmente. A 1400°C, l'austénite commence à apparaître et sa fraction augmente avec la diminution de la température et on remarque aussi qu'en même temps, la fraction de la ferrite delta diminue jusqu'à ce qu'elle disparaisse à 1190°C. On note aussi sur cette figure

l'existence de la phase sigma et la phase de laves qui commence à apparaître aux environs de 900°C. En dessous de 600 °C, on assiste à l'apparition de la phase  $\alpha$ . Soulignons, enfin, que les résultats de ce calcul sont semblables à ceux rapportés par Perron *et al*[12].

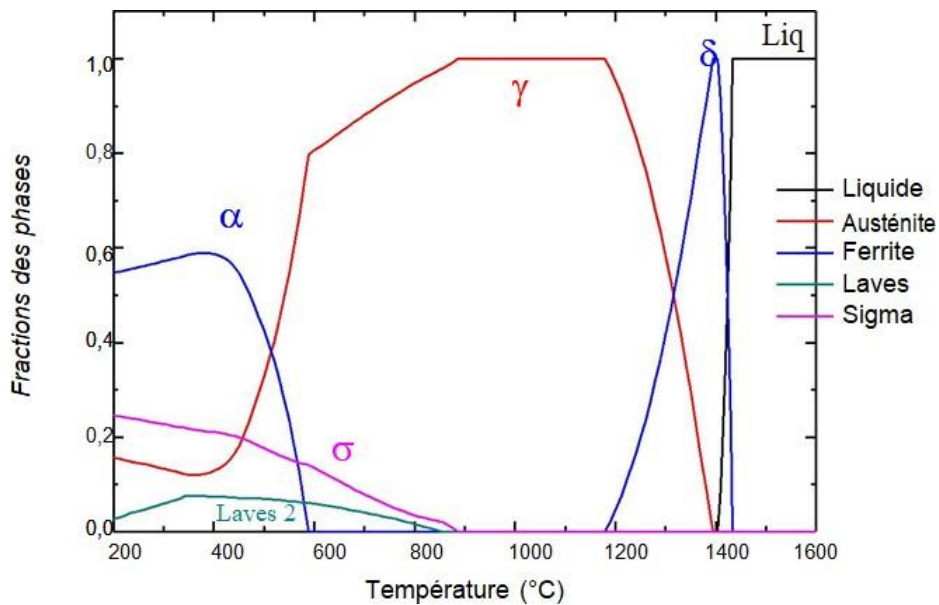


Figure III. 13: Fraction de phase en fonction de la température à l'équilibre.

Nous signalons, toutefois, que la phase sigma, selon ce calcul, continue d'exister et sa fraction augmente jusqu'à 200°C. Cette constatation n'est pas vérifiée sur le diagramme pseudo-binaire présenté dans la première partie de ce chapitre. En effet, selon ce diagramme, la phase n'existerait pas en dessous de 400 °C environ. Cette différence peut être attribuée au degré de précision de la base de données thermodynamiques des logiciels MatCalc<sup>TM</sup> et ThermoCalc<sup>TM</sup>.

## V. Phase de précipitation dans la phase austénitique $\gamma$

Dans les simulations thermodynamiques, la phase  $\sigma$  était la précipitation attendue au-dessous des conditions d'équilibre ( $\sigma_{\text{éq.}}$ ) dans la matrice  $\gamma$ -austénitique (Figure III. 14).

Comme déjà mentionné, la ferrite  $\delta$  résiduelle n'est pas stable. Dans des conditions d'équilibre (Figure II.14). Toutefois, d'après les résultats des auteurs, la composition chimique de la ferrite  $\delta$  à la fin de l'équilibre thermodynamique est proche à la composition métastable (expérimentale) à température ambiante [12]. Donc on peut dire que la

précipitation sigma qui apparue dans les diagrammes d'équilibre à des températures entre 800 et 900 °C vient de la ferrite résiduelle qui se trouve dans la matrice austénitique.

La précipitation directe de sigma dans la l'austénite est généralement très lent et peut prendre des milliers d'heures[6]. ceci est attribué principalement à trois facteurs[27] :

- l'insolubilité de C et de N avec de la phase sigma , ce qui pourrait entraîner une augmentation précoce de la concentration de C et de N dans la phase sigma. et la précipitation des carbures et des nitrures ;
- la diffusion très lente d'éléments de substitution dans l'austénite ; et finalement l'incohérence entre sigma et l'austénite, ce qui empêche la germination de la première.

## VI. Cinétique de la phase sigma

Compte tenu de base de données thermique et de diagramme TTT de notre alliage présenté dans le premier chapitre et des résultats expérimentaux, on remarque que la cinétique de précipitation est plus rapide à 800. La simulation dans cette température montre bien l'existence et l'évolution de la phase sigma tel que montré dans la figure III.15 Cette figure montre que la fraction de la phase sigma en fonction du temps a une forme en S obéissant, par conséquent, au modèle de MKJMA. Et que cette fraction à tendance à se stabiliser à partir de 30000 s (environ 10h). Comme nous avons trouvé dans l'expérimental le nombre de phase sigma augmente avec le temps de maintien.

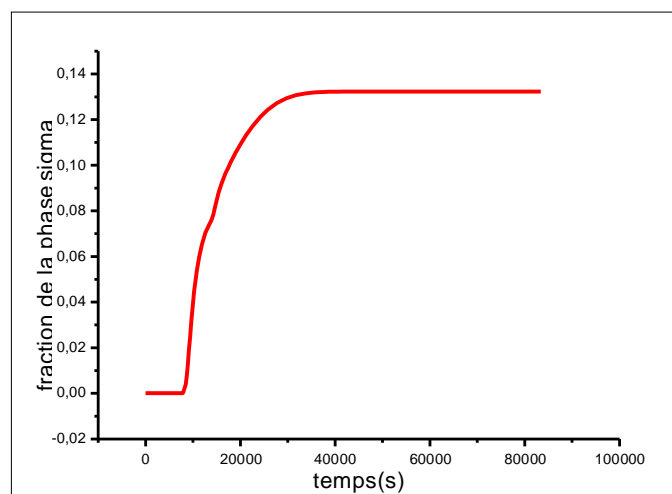
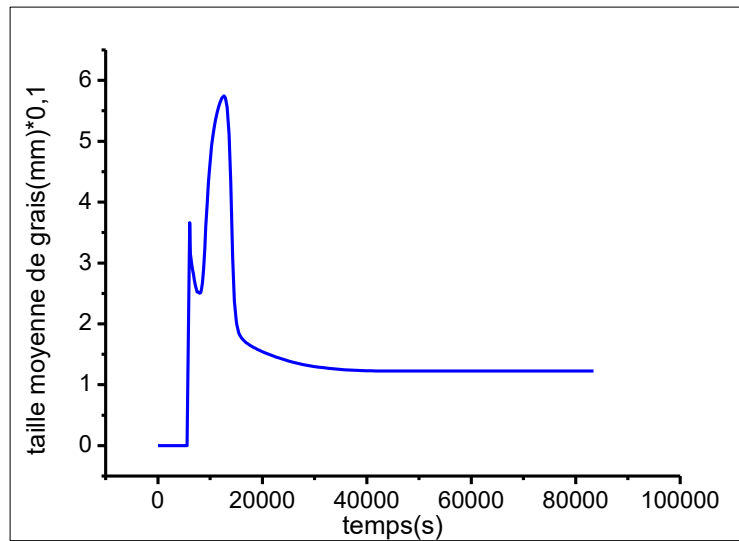


Figure III. 15: Fraction de la phase sigma en fonction du temps.



*Figure III. 16: Taille moyenne de la phase sigma en fonction du temps.*

La figure ci-dessus présente taille moyenne de la phase sigma en fonction du temps. de de revenus on remarque que la courbe est sous forme sinusoïdale ou on enregistre deux pics l'un est 0.365mm à 12455.0773(S) environ 3 jours et le maximum est 0.57mm à 18002(s) après il se stabilise à 30000(s) à 0.1195mm

## VII. Vitesse de germination et nombres de précipités

Les évolutions de la vitesse de germination ainsi que le nombre de précipités en fonction du temps de maintien sont données dans la Figure III.17. Cette dernière illustre bien les différentes étapes de la précipitation (germination, croissance et coalescence).

La vitesse de germination est sous forme d'une cloche passant par un maximum correspondant au point d'inflexion sur la courbe donnant le nombre de précipités en fonction du temps de maintien. Ce nombre devient constant lorsque la vitesse de germination est nulle, Cette partie peut correspondre au premier stade de la transformation à savoir la précipitation des premiers germes de la phase sigma où l'on assiste à l'apparition de précipités dont le nombre est très élevé et la taille petite.

Le stade de croissance accompagne d'abord la germination et on assiste, ainsi, simultanément à l'augmentation de la taille des particules ayant déjà été formées et à la formation de nouvelles particules. Dans cette partie la vitesse de précipitation décroît lorsque le temps de maintien augmente. Cette partie peut correspondre au deuxième stade de la transformation où on assiste à une compétition entre les premiers germes qui ont déjà précipité et qui dans ce stade tendent à croître et les nouveaux germes qui précipitent. Le nombre de précipités qui apparaissent est faible par rapport au premier stade.

Le dernier stade de la précipitation est celui lié à la coalescence des grains. Dans cette partie la vitesse de précipitation est nulle. Cette partie peut correspondre au dernier stade de la transformation à savoir la coalescence où les grands grains croissent au détriment des plus petits qui sont éliminés. Et on a une diminution du nombre de précipités.

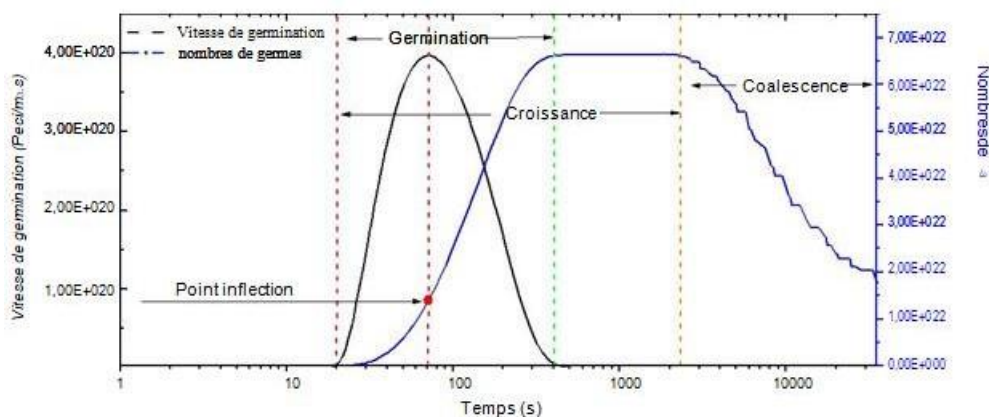


Figure III. 17: Vitesse de germination et nombres de précipités en fonction du temps de la phase sigma.

# *Conclusion & Perspectives*

Les précipitations de la phase intermétallique sigma dans l'acier inoxydable austénitique 316Ti a été étudié par une étude expérimental : traitements thermique , observation métallographique et par microscope électronique à balayage et avec une étude de simulation des précipité sigma durant les traitements thermique de cette nuance par les logicielsMAT-CALC et THERMO-CALC Les principales conclusions peuvent être tirées :

- La caractérisation par microscopie optique et électronique nous a permis avec succès la description morphologique, des phases présentes dans le matériau étudié ; à cet effet, nous pouvons dire que la précipitation a été observée principalement au joints de grains.
- La simulation avec MatCalc<sup>TM</sup> pour déterminé la fraction des phases qui se trouvé dans notre alliage à l'équilibre et qui a bien illustré leur domaine de présence par rapport à la température.
- Un calcul de cinétique effectué avec MatCalc<sup>TM</sup> sur la précipitation de la phase sigma dans l'acier 316Ti à 900°C, a bien montré l'évolution de cette dernière en fonction de la température et on a bien déterminé les trois stades de germination, croissance et coalescences.
- La source de précipité sigma peut être de la matrice austénitique ou bien de la ferrite résiduelle

Les perspectives éventuelles à envisager serait d'approfondir les travaux entamés sur la cinétique de précipitation des différentes phases présente dans le matériau en exploitant d'avantage les résultats obtenus par la métallographie. En faisant varier la température de la mise en solution et d'envisagé d'autres températures de revenus, ces travaux permettront d'une part de suivre l'évolution des paramètres de cinétique de transformation relatif au modèle de MKJMA et d'autre part, de maîtriser la compréhension des mécanismes qui gouvernent la transformation. De plus , il est proposé de faire une autre étude sur le comportement mécanique et électrochimique à différents conditions thermique ainsi qu'une étude comparative de la composition chimique de précipité sigma qui vient de l'austénite et de la ferrite.

# *Références Bibliographiques*

## Références Bibliographiques

- [1] R. Badji, “Influence des traitements thermiques à haute température sur l’évolution de la texture et de la microstructure des soudures d’acier inoxydable duplex 2205,” 2008.
- [2] G. Murray, C. V. White, and W. Weise, *introduction to engineering materials*. CRC Press, 2007.
- [3] C. Parrens, “Cyclage thermomécanique d’un acier inoxydable austénitique a haut température,” Université de Toulouse, 2017.
- [4] M. Durand-Charre, *La microstructures des aciers et des fontes*. SIRPE Editeur, Paris, 2003.
- [5] M. Boniardi and A. Casaroli, *Stainless Steels*. Gruppo Lucefin Research & Development, 2014.
- [6] Weiss B, Stickler R. Metall Trans 1972; 3:851.
- [7] N. Bouquet, “Etude de la formation des joints soudés par diffusion : Application aux échangeurs de chaleur compacts Jury,” l’Université de Bourgogne, 2014.
- [8] A. Uns and S. Afnor, “Aciers inoxydables Alliage 316Ti,” p. 31635, 2012.
- [9] O. Oyj, *Handbook of stainless steel*. Outokumpu, 2013.
- [10] N. Kherrouba, “précipitation de la phase sigma et des carbures de chrome dans les soudures d’acier inoxydable,” Ecole nationale polytechnique d’Alger, 2006.
- [11] A. F. Padilha and P. R. Rios, “Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels,” *ISIJInternational*, vol. 42, no. 4, pp. 325–337, 2002.
- [12] A. Perron *et al.*, “Understanding sigma-phase precipitation in a stabilized austenitic stainless steel (316Nb) through complementary CALPHAD-based and experimental investigations,” *Acta Materialia*, vol. 79, pp. 16–29, 2014.
- [13] J. Smith, William F.; Hashemi, *Fundamentals of Materials Science*. 2001.
- [14] J. W. Christian, *The theory of transformations in metals and alloys*. 2002.
- [15] L.Cormier, “Nucleation et croissance : quelques résultats récents,” *Institut de Minéralogie etPhysique des Milieux Condensés Université Pierre et Marie Curie – CNRS, Paris, France*.

- [16] D. A. Porter and K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys SECOND*. 1992.
- [17] S. Mauriès, “Caractérisation et modélisation de la séquence de précipitation de carbures au cours du traitement thermique d’aciers martensitiques alliés,” 2008.
- [18] M. Djama *et al.*, “Correlation Between the Pitting Potential Evolution and  $\sigma$  Phase Precipitation Kinetics in the 2205 Duplex Stainless Steel,” *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 27, no. 8, pp. 3911–3919, 2018.
- [19] “MatCalc.” [Online]. Available: <https://www.matcalc.at/>. [Accessed: 15-Jun-2019].
- [20] N. Kherrouba, “Étude expérimentale et modélisation des cinétiques de transformation de phase dans un alliage de titane To cite this version: Etude expérimentale et modélisation des cinétiques de transformation de phase dans un alliage de titane,” 2018.
- [21] B. S. S. Prasad, V. B. Rajkumar, and K. C. H. Kumar, “Numerical simulation of precipitate evolution in ferritic – martensitic power plant steels CALPHAD : Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry Numerical simulation of precipitate evolution in ferritic – martensitic power plant steels,” *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, vol. 36, no. April 2018, pp. 1–7, 2012.
- [22] “ThermoCalc.” [Online]. Available: <https://www.thermocalc.com/>. [Accessed: 15-Jun-2019].
- [23] “Attaque électrolytique -CompétenceStruers.com.” [Online]. Available: [www.struers.com/fr-FR/Knowledge/Etching#etching-how-to](http://www.struers.com/fr-FR/Knowledge/Etching#etching-how-to).
- [24] W. F. Gale and T. C. Totemeir, “Smithells Metals Reference Book.” 2004.
- [25] “L’alloy design par le calcul thermodynamique avec Thermo-Calc - MetalBlog.” [Online]. Available: <https://metalblog.ctif.com/2018/07/23/lalloy-design-par-le-calcul-thermodynamique-avec-thermocalc/>. [Accessed: 24-Jun-2019].
- [26] H. Sidhom, “Influence des traitements thermiques et mecaniquessur les aciers austénitiques stabilisé au titane,” Paris Sud, 1983.

Villanueva DME, Junior FCP, Plaut RL, Padilha AF. *Mater Sci Technol* 2006;22:1098.