

Chapitre 3 : Particularités des transformations de phases dans les aciers spéciaux et alliages

3.1. Formation de l'austénite lors du chauffage

Lorsque l'on chauffe un acier faiblement allié à des températures supérieures à 727°C environ, les phases stables ou métastables à basse température disparaissent au profit de la phase austénitique. Les mécanismes et les cinétiques de formation de l'austénite dépendent non seulement des phases présentes mais aussi de leur morphologie, de leur composition et de l'échelle de la microstructure.

3.1.1. Formation de l'austénite à partir d'une structure ferritique

Dans les structures entièrement ferritiques (fer pur), l'austénite se forme préférentiellement aux joints de grains. Les mécanismes de germination avait lieu aux interfaces α/α . La transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ dans le fer est une transformation massive. La température à laquelle elle a lieu n'est que très faiblement influencée par la vitesse de chauffe.

3.1.2. Formation de l'austénite à partir d'une structure composée de ferrite et carbures sphéroïdisés

Les aciers hypo-ou hypereutectoïdes présentent parfois une structure composée de carbures de forme sphéroïdale dispersés dans une matrice ferritique. Cette structure est obtenue par un revenu de maturation (par exemple maintien à 700°C pendant 10h). la formation de l'austénite au chauffage dans ce type de structure débute par la germination de la phase austénitique aux interfaces carbure/ferrite. Des observations au microscope électronique sur des échantillons trempés en cours de transformation ont montré que la germination avait lieu préférentiellement aux jonctions entre les joints de grains α/α et les carbures. La phase γ se développe alors le long de l'interface carbure/ferrite pour entourer le carbure partiellement ou complètement. La transformation est ensuite gouvernée par la cinétique de diffusion du carbone dans la couche d'austénite.

3.1.3. Formation de l'austénite à partir de la perlite lamellaire

Les aciers eutectoïdes refroidis à des vitesses modérées présentent une structure perlitique, constituée de colonies de lamelles alternées de α et Fe_3C . Chaque colonie provient d'un germe ayant donné lieu à une croissance couplée. La germination de l'austénite au chauffage dans de telles structures a lieu à l'intersection des colonies de perlite alors que la germination intérieure d'une colonie est rare. La croissance de l'austénite est ensuite essentiellement dictée par la diffusion du carbone dans

l'austénite. La vitesse de dissolution de la perlite lamellaire dépend du coefficient de diffusion de carbone dans l'austénite et de la distance caractéristique de diffusion qui est proportionnelle à l'espacement interlamellaire. La cinétique de transformation est donc fortement dépendante de la microstructure initiale.

3.1.4. Formation de l'austénite à partir d'une structure ferrito-perlitique

L'austénitisation dans les aciers hypoeutectoïdes contenant de la perlite lamellaire débute, comme pour les cas des aciers eutectoïdes, par la germination de nodules d'austénite aux interfaces entre les colonies. Il est observé que la germination peut aussi avoir lieu à l'interface entre les colonies de perlite et les grains de ferrites proeutectoïdes.

3.1.5. Homogénéisation de l'austénite

La figure 3.1 montre la formation d'austénite dans la structure perlitique d'un acier eutectoïde maintenu à 730°C. Ces micrographies optiques ont été obtenues après une trempe à l'eau et un recuit 200°C. On peut observer la germination d'un nodule à l'interface entre les colonies (Figure 3.1 (b) et (c)) et sa progression au cours du temps (Figure 3.1 (c), (d) et (e)). Il faut remarquer également la présence de carbures non dissous qui subsistent longtemps après la fin de la transformation (Figure 3.1 (e) et (f)). Cette dernière observation montre que l'homogénéisation d'une telle structure nécessite un temps de maintien plus important que celui nécessaire à la seule transformation.

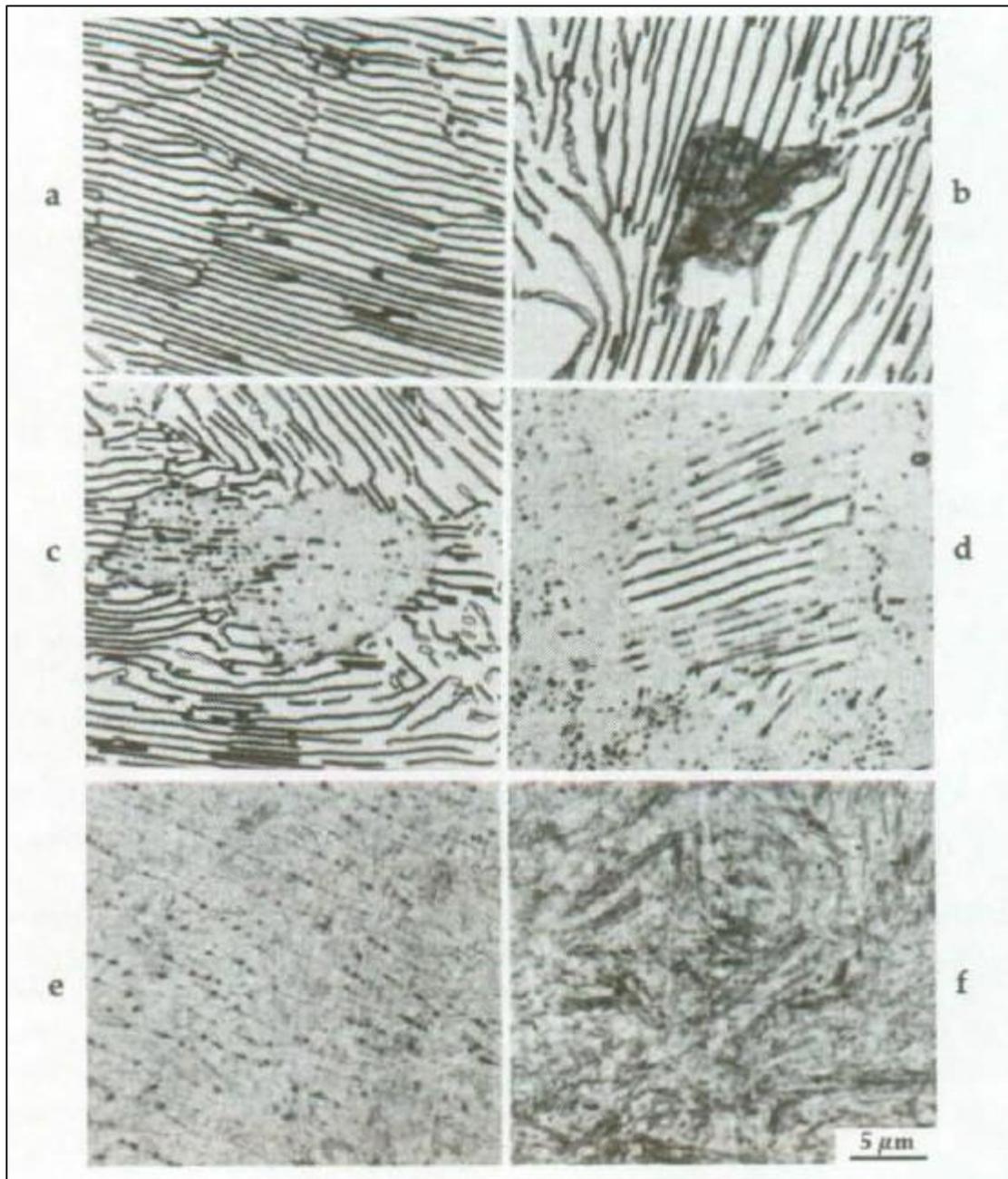


Figure 3.1 : Austénitisation d'une microstructure perlitique maintenue à 730C° puis trempée à l'eau après 20s (a), 25s (b), 26s (c), 30s (d), 60s (e), et 300s (f).

3.2. Influence des éléments d'addition sur la stabilité de l'austénite surfusionnée, diagrammes TTT et TRC

Les éléments d'alliage, pour autant qu'ils soient en solution dans l'austénite, provoquent des modifications des courbes constituant les diagrammes TTT. Ils agissent bien entendu sur les asymptotes des courbes (températures d'équilibre) et sur la température du point Ms. Ils décalent aussi les courbes, mais pour certains d'entre eux, ils modifient la forme des diagrammes. Pour décrire ces phénomènes, nous devons encore distinguer les éléments d'alliage en fonction de leur pouvoir carburigène.

- **Éléments d'alliage non carburigènes, tels Mn, Si, Ni, Cu**

Ils décalent simplement les courbes vers de plus longues durées (donc vers la droite des diagrammes TTT). Seul fait exception à cette règle, le cobalt qui provoque un effet opposé. Par ailleurs, la cémentite, qui précipitera alors, pourra, dans certains cas, être substituée (Fe, Mn)₃C, (Fe, Ni)₃C. La figure 20 donne des exemples de l'action ces éléments.

- **Éléments d'alliage carburigènes tels Cr, Mo, V, W, Ti**

Ils décalent eux aussi les courbes vers les plus longues durées mais, par ailleurs, ils interviennent dans le processus de précipitation du carbone ; on assiste, en leur présence, dans le domaine où se forment la perlite (domaine supérieur), à la réaction :



éventuellement précédée dans les aciers hypereutectoïdes par la précipitation de ce même carbure, qui n'est plus alors Fe₃C, mais un (ou plusieurs) carbure(s) contenant le (ou les) élément(s) carburigène(s). Par contre, dans le domaine bainitique, le carbone continue de précipiter sous la forme de cémentite plus ou moins substituée. Ainsi donc les cinétiques de transformation sont contrôlées, dans les deux domaines, par des processus différents et il n'est donc pas anormal de constater que les domaines de transformation qui leur correspondent perdent leur continuité et, pour des fortes teneurs en éléments carburigènes, se dissocient totalement. La figure 3.2 décrit de telles situations. On voit que, par suite de cette différenciation, l'action des éléments carburigènes sur la position des courbes par rapport à l'axe des abscisses peut être d'une ampleur inégale sur chacun des deux domaines de transformation (supérieur et bainitique).

Chapitre 3: Particularités des transformations de phases dans les aciers spéciaux et alliages

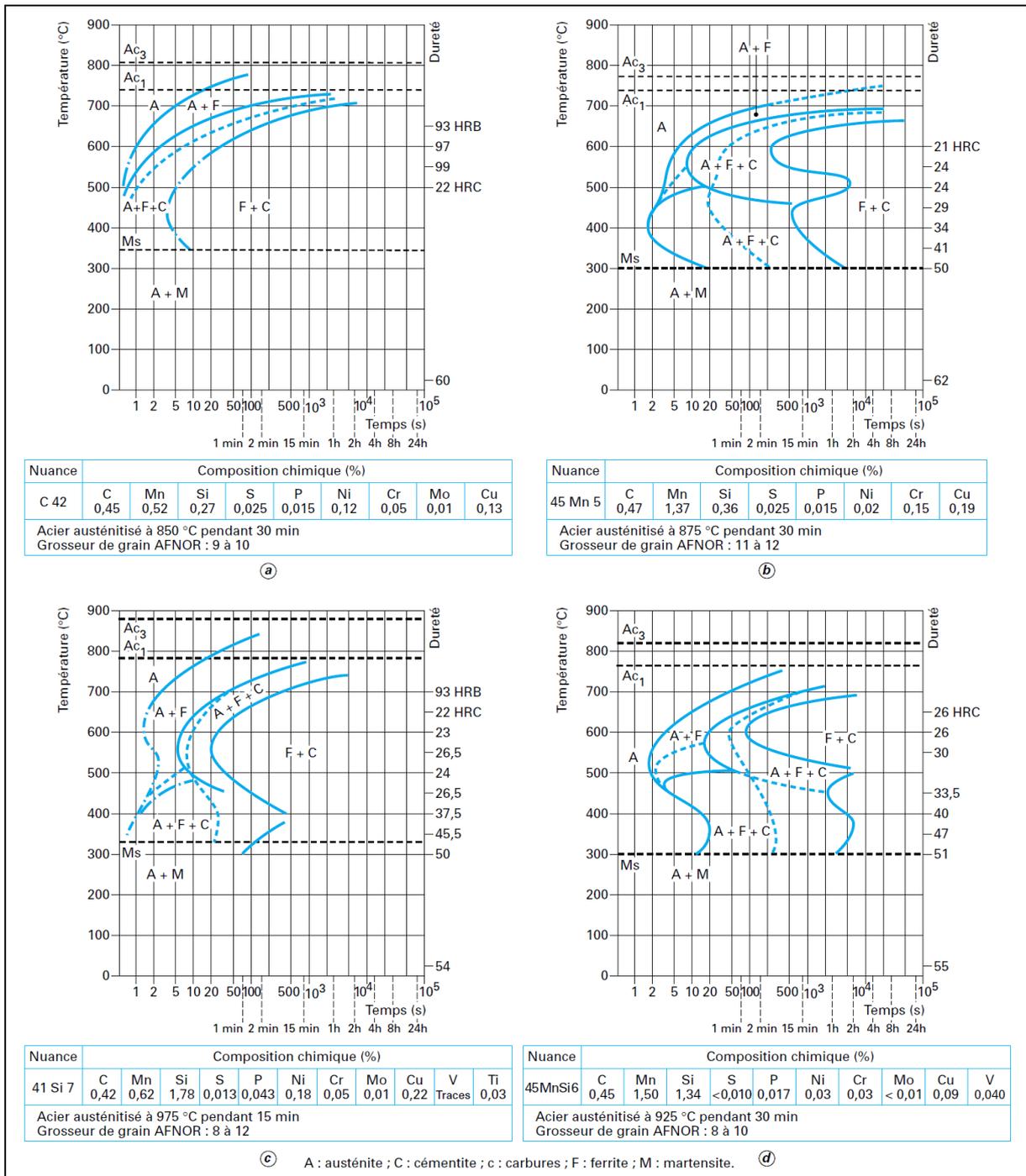


Figure 3.2 : Diagrammes TTT de divers aciers contenant différentes proportions d'éléments d'alliage non carburigènes

Cette intervention des éléments carburigènes sur le processus de précipitation du carbone provoque l'apparition de précipités aux formes nouvelles. Les **carbures fibreux** qui sont constitués de carbures d'éléments carburigènes tels Cr_2C_3 , Mo_2C , VC , W_2C , TiC , sont des fibres beaucoup plus fines que les lamelles de cémentite qui précipiteraient à la même température. Elles apparaissent lorsque la transformation se produit lentement aux plus hautes températures du domaine supérieur. Les **carbures fins**, alignés en files parallèles dans la ferrite, se forment à la faveur du développement des grains de ferrite si l'acier contient un élément carburigène tel que la solubilité de son carbure dans l'austénite soit limitée.

En ce qui concerne l'influence de tous les éléments d'alliage sur la position des courbes du diagramme TTT par rapport à l'axe des temps, on peut ajouter qu'en général elle est attribuée aux perturbations que ces éléments d'alliage, qui sont tous en solution solide de substitution dans l'austénite, apportent au réseau du fer. Ces perturbations retarderaient la germination et la croissance des phases.

Ce qui a été dit de l'influence des éléments d'alliage sur les courbes des diagrammes TTT s'applique aux diagrammes TRC. Les asymptotes, Ac_3 et Ac_1 et le point Ms subissent les mêmes variations et, par rapport à l'axe des temps, les courbes se déplacent d'une manière comparable. C'est ainsi que :

- Tous les éléments d'alliage, à l'exception du Co, décalent les courbes vers la droite ; le cobalt les décalant vers la gauche ;
- Les éléments carburigènes font apparaître une discontinuité, voire une séparation entre le domaine supérieur (ferrite + perlite ou carbure + perlite) et le domaine bainitique.

Les figures **3.3** et **3.4** donnent des exemples de l'action des éléments d'alliage, la première pour les éléments non carburigènes, la seconde pour les éléments carburigènes.

Chapitre 3: Particularités des transformations de phases dans les aciers spéciaux et alliages

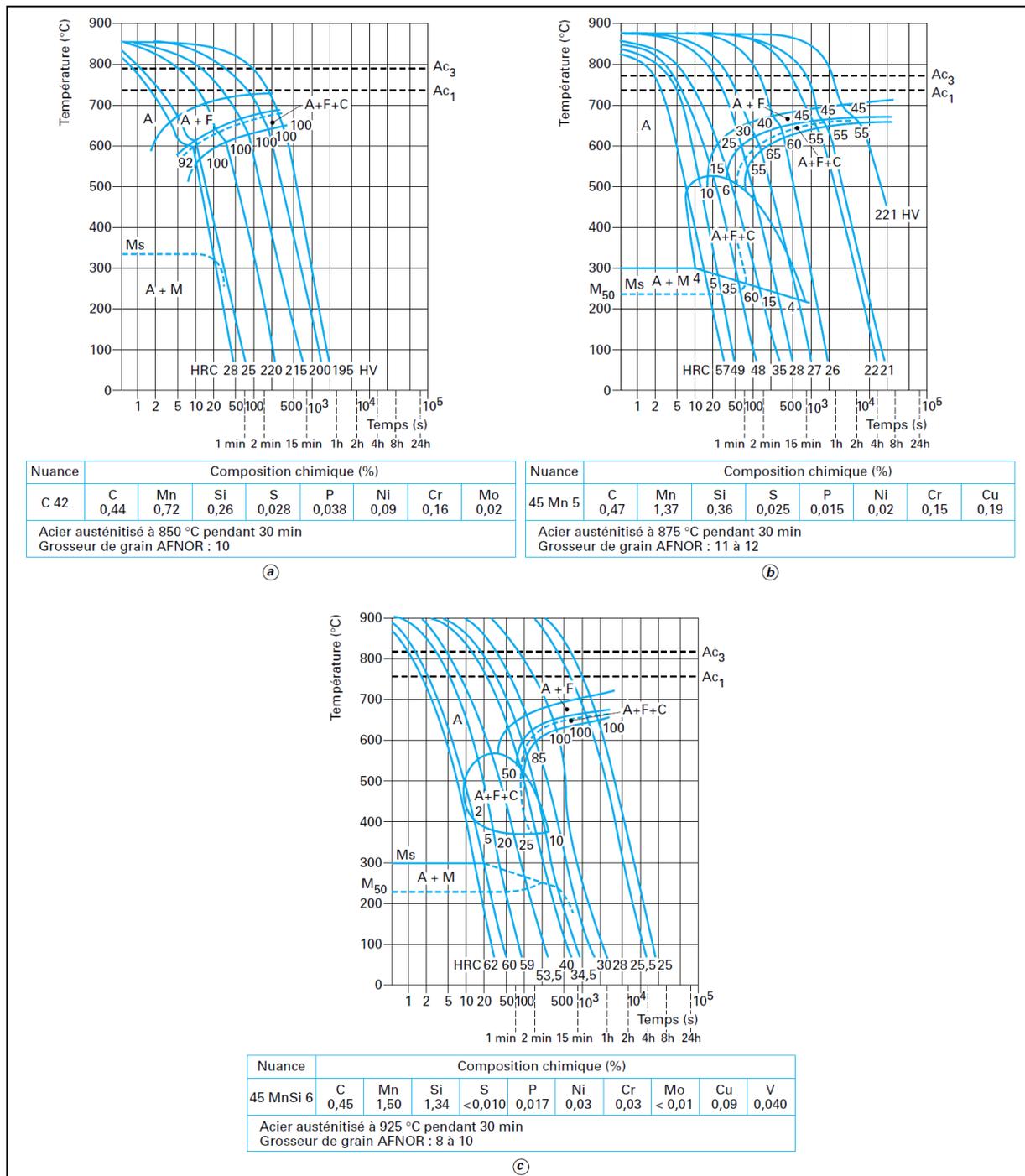


Figure 3.3 : Diagrammes TRC de divers aciers contenant différentes proportions d'éléments d'alliage non carburigènes

Chapitre 3: Particularités des transformations de phases dans les aciers spéciaux et alliages

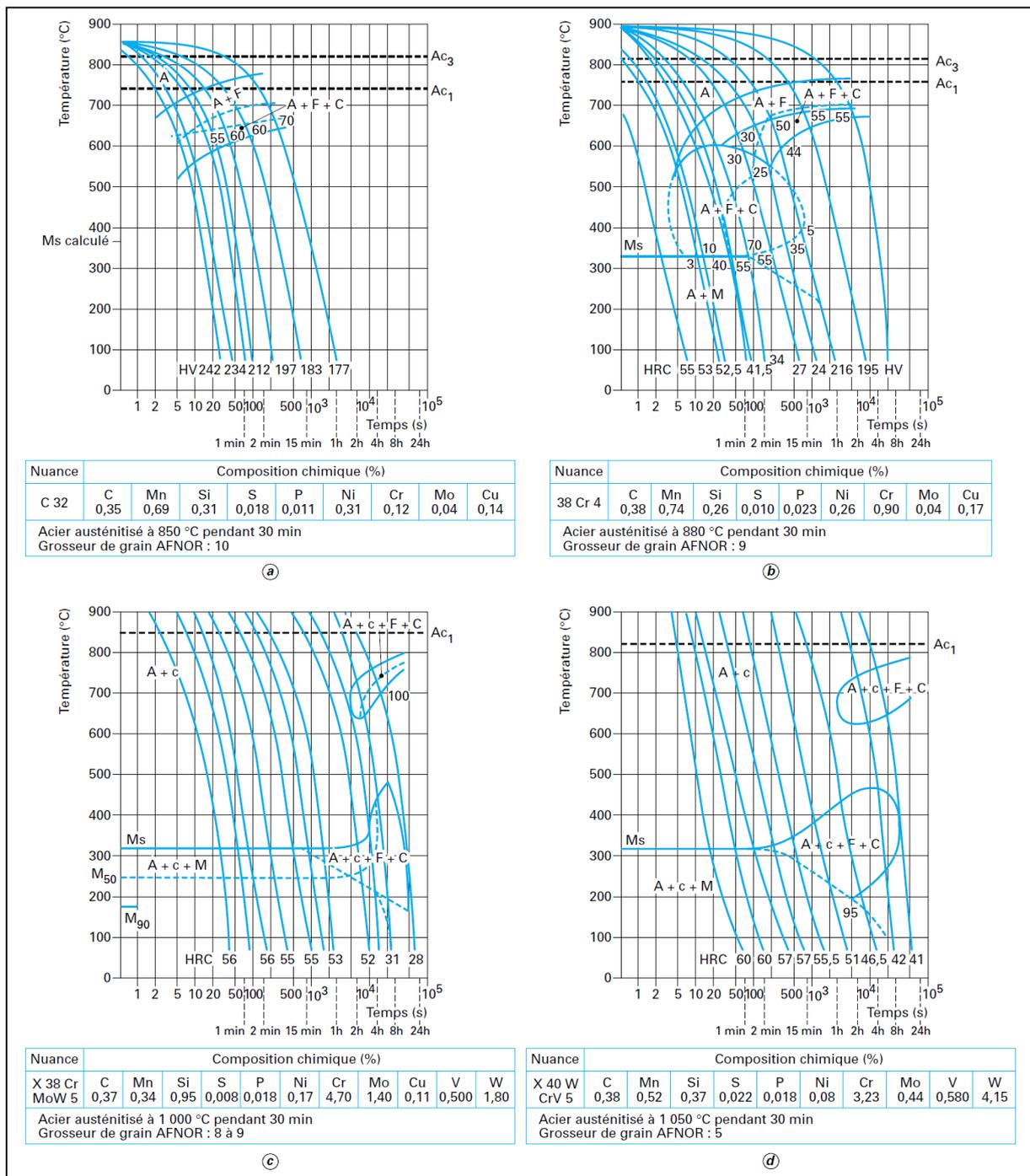


Figure 3.4 : Diagrammes TRC de divers aciers contenant différentes proportions d'éléments d'alliage carburigènes

3.3. Décomposition de l'austénite

Pour étudier les développements de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ dans des conditions hors équilibre, on peut, calquant la pratique industrielle, procéder à des refroidissements plus ou moins rapides ou plus ou moins lents au cours desquels on détermine les changements structuraux qui se produisent jusqu'au retour à la température ambiante. On effectue ainsi une étude dite en « refroidissement continu ». L'expérience a montré que les résultats obtenus peuvent parfois être très complexes et difficiles à analyser. Pour mieux décomposer les phénomènes et distinguer plus aisément les effets du temps d'une part et ceux de la température d'autre part, on procède, au préalable, à une analyse du déroulement des transformations au cours de maintiens isothermes à des températures inférieures à la limite du domaine de stabilité de l'austénite. On réalise ainsi l'étude dite en « conditions isothermes ».

3.3.1. Transformation perlitique

La transformation perlitique, pseudo-transformation eutectoïde hors équilibre, se développe lorsque l'austénite doit se transformer en ferrite alors que le carbone qu'elle contient ne peut plus diffuser dans d'autres zones austénitiques (saturées elles aussi) et doit précipiter.

L'expérience montre que la formation de la perlite débute dans les joints entre les grains d'austénite et dans les interfaces austénite/constituant properlitique et que les constituants de la perlite apparaissent sous forme de lamelles parallèles d'autant plus fines que la température est plus basse.

3.3.1.1. Germination des constituants de la perlite

Le mécanisme de la formation de la perlite lamellaire a fait et fait encore l'objet de nombreuses controverses. S'il est généralement admis que la formation de la perlite ne s'accompagne que d'une diffusion à très courte distance du carbone, les opinions divergent en ce qui concerne la germination des composants et les facteurs responsables de leur forme lamellaire.

- Certains admettent que la transformation commence par la germination d'un cristal de ferrite ou d'un cristal de cémentite ; la croissance de ce cristal engendre un enrichissement ou un appauvrissement en carbone de l'austénite voisine, ce qui permet alors la germination et la croissance de l'autre constituant (cémentite ou ferrite).

- D'autres considèrent que la transformation commence uniquement par la germination de cristaux de cémentite dont la croissance engendre l'appauvrissement en carbone de l'austénite voisine, ce qui permet alors la germination et la croissance de la ferrite et conduirait au même phénomène de germination en cascade.
- Mais, par ailleurs, l'examen d'échantillons micrographiques dont la transformation après austénitisation a été réalisée en conditions isothermes (dans le domaine de température considéré ici, soit approximativement entre A_{c1} et 550 °C) et interrompue, avant son achèvement, par un refroidissement brutal, ne semble pas vérifier l'existence d'une transformation en cascade ; il semble bien que les colonies de plaquettes alternées ferrite/cémentite se développent parallèlement et de concert. L'avancement, au sein de l'austénite, du front de la perlite se ferait par croissance simultanée des grains de cémentite et des grains de ferrite, ce qui suppose une redistribution du carbone en avant de ce front selon le schéma classique reproduit à la figure 3.5. Il est habituel de considérer que la diffusion du carbone se fait dans l'austénite mais aussi, et peut-être surtout, dans les joints austénite/ferrite. L'observation relative à la formation de colonies de plaquettes alternées ferrite/cémentite conduirait à admettre que des germes de cémentite se forment « simultanément » le long du joint et déclenchent la germination des grains de ferrite dans les zones appauvries en carbone.

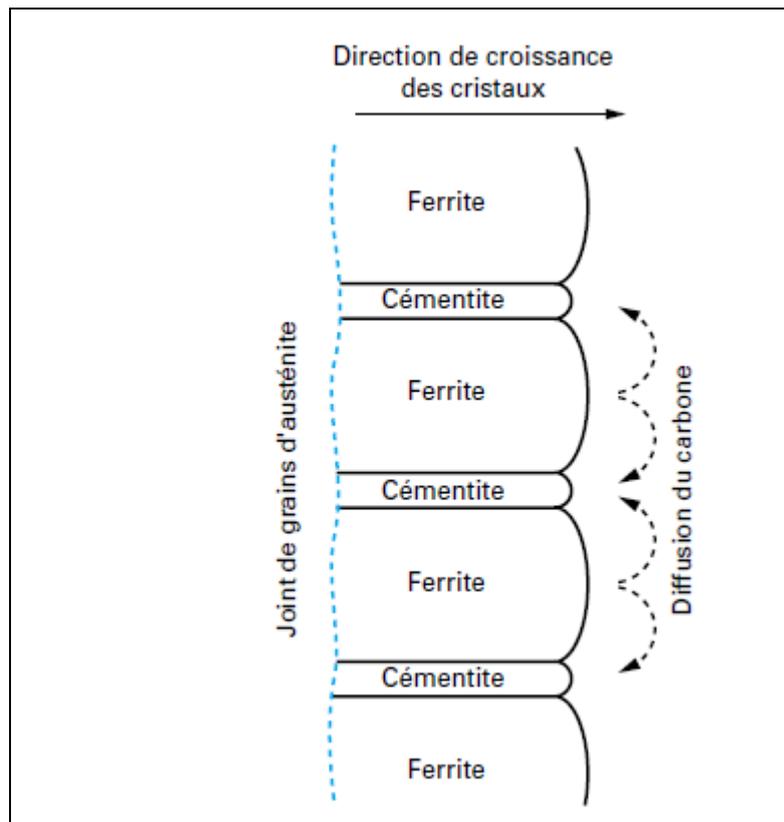


Figure 3.5: Schéma de la croissance des îlots de perlite lamellaire

3.3.2. Transformation bainitique

La microstructure bainitique a été identifiée pour la première fois à la suite d'expériences de transformation isotherme par Davenport et Bain, qui ont rapporté la découverte d'un «agrégat de gravure aciculaire et sombre» formé après un maintien isotherme entre les températures de formation de perlite et de martensite. Les microstructures de la figure 3.6 étaient différentes de la martensite ou de la perlite observée dans le même acier. Les diagrammes de transformation temps-température (TTT) ont suggéré que la nouvelle microstructure «se forme beaucoup à la manière de la martensite mais par la suite est plus ou moins tempérée et réussit à précipiter le carbone.

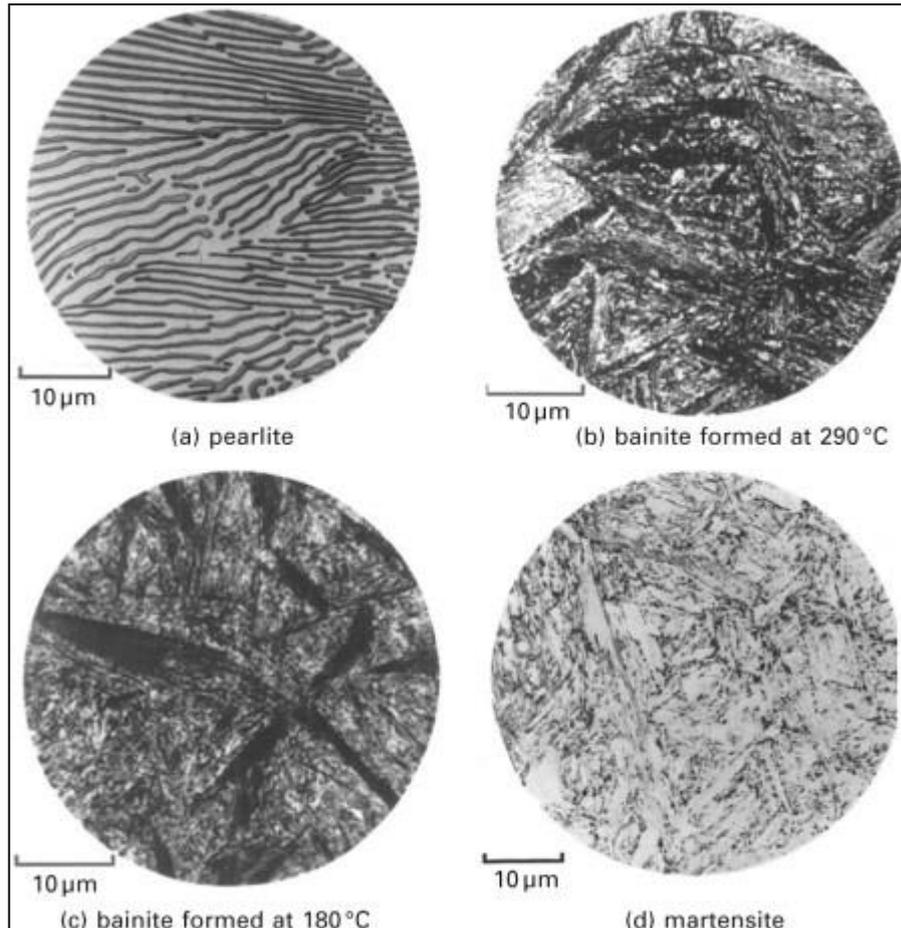


Figure 3.6: Microstructures d'un acier eutectoïde, (a) Pearlite formée à 720 ° C; (b) bainite formée à 290 ° C; (c) bainite formée à 180 ° C; (d) martensite.

La bainite est donc un agrégat formé de plaquettes de ferrite et de cémentite appelé bainite dont l'aspect diffère suivant la température à laquelle il s'est formé :

- aux températures les plus hautes du domaine considéré, les plaquettes de ferrite sont en effet rassemblées en groupes dans lesquels elles sont disposées parallèlement, les précipités de cémentite étant dispersés entre elles et disposés aussi parallèlement à la même direction principale ; on obtient ainsi la bainite dite supérieure ;
- aux températures les plus basses dans le domaine considéré, il se forme la bainite dite inférieure, constituée de plaquettes de ferrite plus individualisées et plus imbriquées entre lesquelles apparaissent des précipités de cémentite mais dans

lesquelles de fines plaquettes de cémentite sont aussi dispersées en alignements obliques à environ 60° par rapport à la direction principale de croissance de la ferrite.

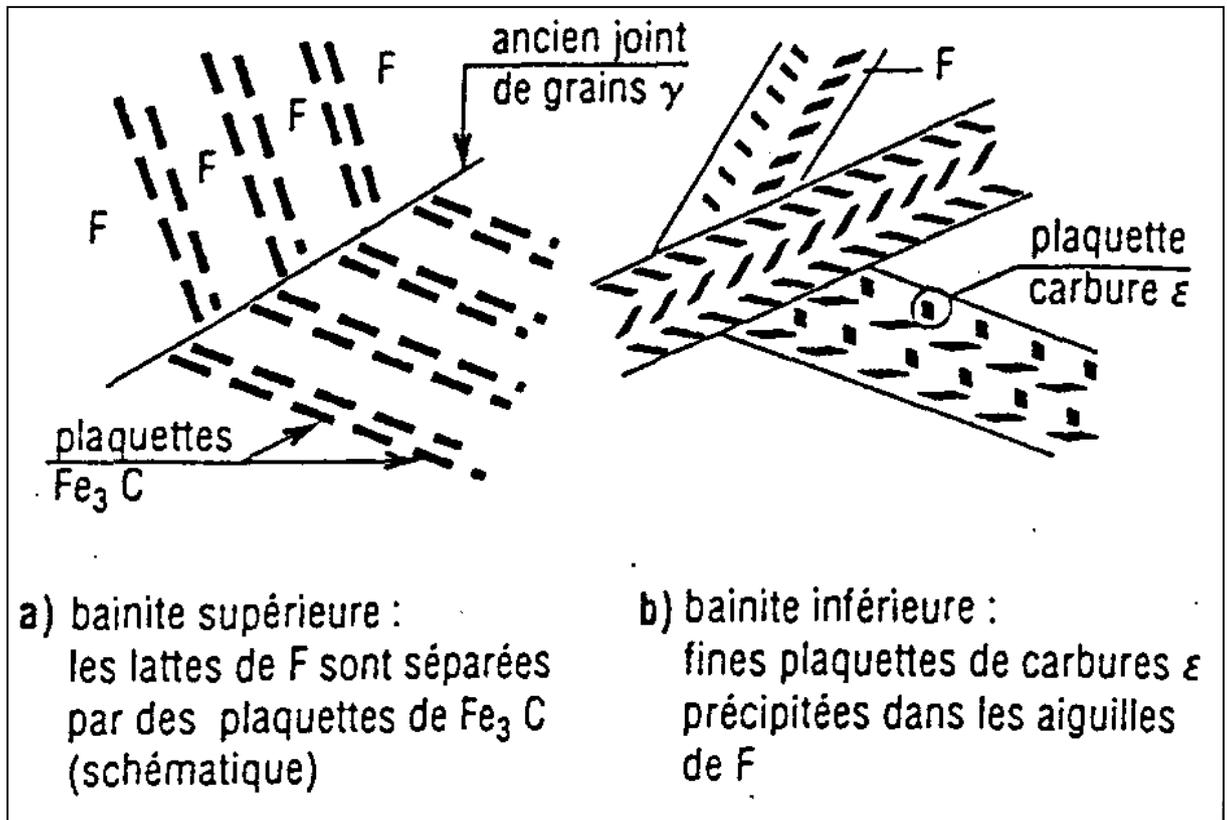


Figure 3.7 : Microstructure bainitique

3.3.3. Transformation martensitique

La forme stable à haute température de l'alliage fer-carbone est l'austénite, solution solide d'insertion de carbone dans le fer de structure cfc. En cas de refroidissement très rapide il se forme une seule phase thermodynamiquement métastable : la martensite. La martensite présente la même composition, donc la même teneur en carbone que l'austénite originelle. La transformation met en oeuvre un mode "militaire" pour le transfert des atomes de la phase mère au produit. C'est-à-dire que les atomes se déplacent de façon coopérative (comme des soldats dans un défilé) d'une distance inférieure à la distance interatomique (**transformation displacive**). Par opposition, le déplacement des atomes par diffusion est un mode dit "civil".

La martensite peut être considérée comme une solution solide sursaturée de carbone dans le réseau du fer alpha. Pour les alliages binaires Fe-C et également Fe-N la structure de trempe est quadratique centrée de paramètres a et c , les paramètres varient linéairement en fonction de la teneur en carbone.

Il est généralement admis que la transformation martensitique peut être la combinaison du mécanisme de déformation linéaire proposé par Bain et d'une rotation plus ou moins complexe. Rappelons que le processus proposé par Bain consiste à admettre qu'une maille quadratique centrée peut se former à partir d'éléments prélevés dans deux mailles cubiques à faces centrées accolées.

Il est généralement admis que la transformation martensitique peut être la combinaison du mécanisme de déformation linéaire proposé par Bain et d'une rotation plus ou moins complexe. Rappelons que le processus proposé par Bain consiste à admettre qu'une maille quadratique centrée peut se former à partir d'éléments prélevés dans deux mailles cubiques à faces centrées accolées (figure 3.8).

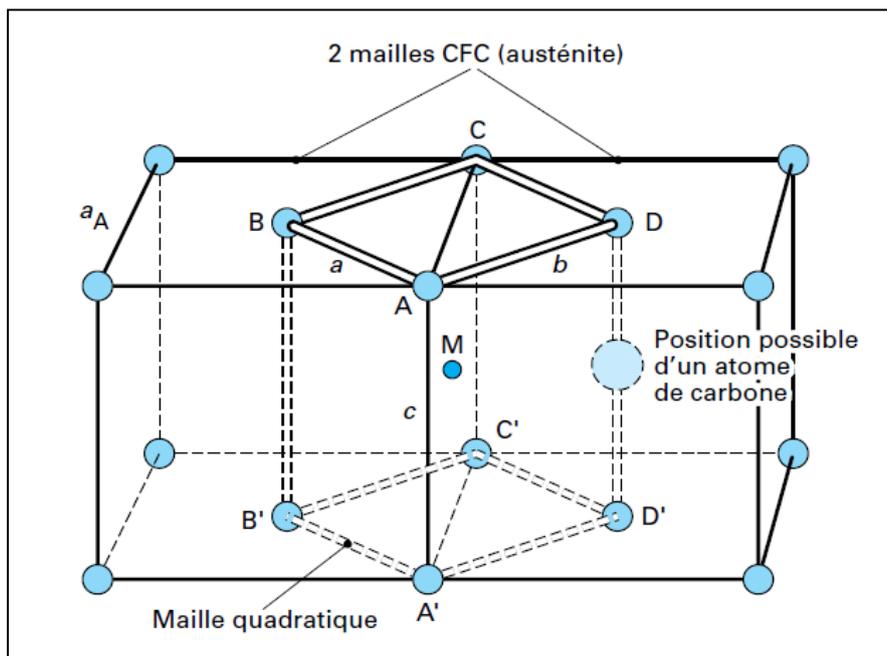


Figure 3.8 : Origine de la maille quadratique de la martensite selon Bain

Les sommets de la maille quadratique sont constitués par les atomes A, B, C, D, A', B', C', D' tandis que l'atome central est l'atome M ; les arêtes a et b de la maille quadratique seraient alors égales à a_A (étant la maille de l'austénite) tandis que l'arête c serait $a_A(\sqrt{2})$ /égale à a_A . La maille quadratique, pour prendre ses dimensions normales doit donc être comprimée selon c et dilatée dans le plan perpendiculaire à c. Ce schéma rend compte du fait que la « dilatation » des arêtes c qui subsiste dans la martensite est liée à la présence, dans les sites octaédriques de l'austénite, des atomes de carbone en solution solide, atomes qui subsistent en position dans la maille quadratique et gênent le repositionnement des atomes de fer. Par contre, ce processus ne permet pas de rendre compte correctement du cisaillement, des relations cristallographiques et du plan d'accolement et c'est la raison pour laquelle on admet l'intervention d'un phénomène complémentaire (la rotation évoquée plus haut).

À l'examen métallographique, la martensite peut apparaître sous forme de plaquettes ou lentilles (martensite dite aciculaire) ou sous forme de lattes (martensite dite massive) :

- **La martensite en plaquettes** (Figure 3.9) est constituée de plaquettes dont la forme lenticulaire est probablement due à l'accommodation des contraintes développées lors de la transformation, accommodation qui, lorsqu'elle est plastique, crée dans chaque plaquette une sous-structure constituée de fines macles parallèles. On constate que le développement des plaquettes se fait dans le grain d'austénite suivant des directions définies par le réseau de ce dernier et quasiment sans épaissement ; la croissance d'une plaquette s'arrête lorsqu'elle rencontre un joint de grain ou une autre plaquette de telle sorte qu'au cours de la transformation les plaquettes formées successivement sont de moins en moins grandes. Il est généralement admis que, pour les alliages Fe-C, le plan d'accolement peut être alors un plan {225} ou un plan {259} de l'austénite initiale ;



Figure 3.9 : Martensite en plaquettes de l'acier Fe-20Ni-0,5C

- **La martensite en lattes** est constituée de blocs aux limites irrégulières, eux-mêmes formés de plaquettes de 0,1 à 0,2 mm d'épaisseur, les « lattes », regroupées parallèlement en paquets (les blocs). Ces lattes contiennent une forte densité de dislocations. Le plan d'accolement étant un plan $\{111\}$ de l'austénite. L'austénite résiduelle serait retenue sous forme d'un film mince enserré entre les lattes. En général, il est admis que la martensite des aciers dont le point M_s est assez haut (aciers peu chargés en carbone et peu ou pas alliés) est une martensite en lattes tandis que celle des aciers dont le point M_s est plus bas (aciers plus riches en carbone et plus alliés) est une martensite en plaquettes.

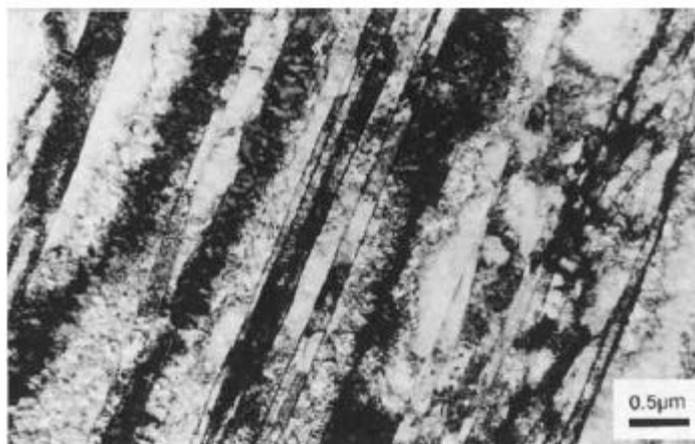


Figure 3.10 : Martensite en lattes de l'acier X12Cr13

- **La martensite mixte** : La figure 3.11 montre que la martensite est mixte avec des grandes plaquettes noyées dans des lattes au centre du grain.

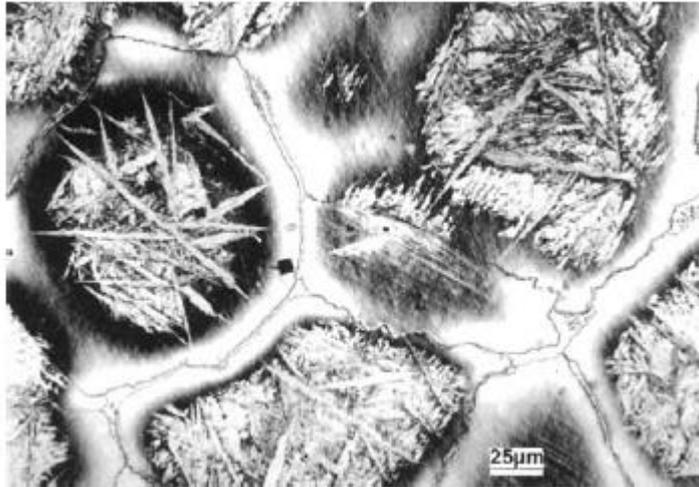


Figure 3.11 : Micrographie optique d'un alliage Fe- 12Cr-3Mo-0,7Mn-0,3Si-1C refroidi à 60 °C/h depuis l'état liquide et trempé.

3.4 Revenu des aciers spéciaux et alliages

L'état structural obtenu après développement de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ au cours d'un refroidissement continu étant généralement métastable à la température ambiante, un réchauffage permet, dans certaines conditions, de provoquer un retour plus ou moins important vers l'état d'équilibre. Ce retour constitue une phase importante des transformations des aciers connue sous le terme général de « revenu ». Comme l'on recherche un retour vers l'état d'équilibre, il est évident que le réchauffage qui provoque le revenu ne doit pas atteindre la température à laquelle la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ peut s'amorcer. La description des phénomènes se produisant au cours du revenu se fait généralement en considérant l'effet d'un cycle thermique comportant :

- un chauffage jusqu'à une température dite température de revenu toujours inférieure à A_{c1} ;
- un maintien de durée contrôlée à cette température ;

- un refroidissement jusqu'à la température ambiante.

Par ailleurs, compte tenu de l'instabilité différente des divers constituants structuraux susceptibles d'exister hors équilibre, il est nécessaire de s'intéresser, lors du revenu, au comportement de chacun d'eux.

3.4.1 Revenu de la martensite

3.4.1.1.1 Cas d'un acier non allié

Il est habituel, lorsque l'on décrit le revenu de la martensite d'un acier au carbone de distinguer, dans son évolution en fonction de la température, trois stades :

- le premier, entre 20 °C et 200 °C ;
- le deuxième, entre 200 °C et 300 °C ;
- le troisième, entre 300 °C et 450 °C ;

Auxquels certains rajoutent un quatrième stade entre 450 °C et Ac1.

En effet, dès le début du chauffage, le carbone tend à quitter les sites qu'il occupe dans la maille quadratique de la martensite. Il commence par ségréger vers les défauts du réseau ; c'est une phase de préprécipitation car ce déplacement n'est pas accompagné par une précipitation décelable. La maille de la martensite commence à perdre ainsi une petite partie de son caractère quadratique. À partir d'environ 100 à 150 °C, on commence à détecter une précipitation du carbone qui se fait sous la forme du « carbure ε » ($\text{Fe}_{2,4}\text{C}$) éventuellement accompagné (dans certains aciers à haute teneur en carbone), d'un autre carbure de fer, le « carbure de Hägg » ou carbure χ (Fe_5C_2) qui apparaît dans les joints des macles de la martensite ; ces deux carbures sont hors équilibre et donc métastables. Cette précipitation s'accompagne d'une diminution sensible de la distorsion de la maille quadratique de la martensite mais cette évolution s'arrête à un stade correspondant à une teneur en carbone voisine de 0,20 % et ne conduit donc pas à la restauration complète de la maille cubique.

À plus haute température encore (au-delà de 250 °C environ), on constate, simultanément et progressivement, l'apparition de la cémentite Fe_3C et la disparition des autres types de carbure de fer (il n'est pas encore possible de préciser si la cémentite se forme par transformation in situ des carbures ε comme cela semble se passer avec le carbure χ ou si elle précipite pendant que celui-ci se dissout) et, conséquence de la précipitation totale du

carbone, on assiste en fin au retour complet de la maille du fer à sa forme cubique centrée d'équilibre. Les précipités de Fe_3C formés au cours de cette période ont la forme de plaquettes qui sont d'autant plus grosses que la température de revenu est plus élevée. Toutes ces évolutions progressives ramènent l'alliage fer-carbone à son état d'équilibre chimique fer α cubique centré + cémentite qui est pratiquement atteint vers 450 °C.

Au cours de tout ce processus de retour à l'équilibre chimique, on assiste à une baisse progressive de la résistance à la traction, mais par contre à une remontée continue des caractéristiques de ductilité. L'ampleur de ces évolutions croît avec l'élévation de la température. Pour sa part, la limite d'élasticité subit une évolution particulière car jusqu'à 300-350 °C environ son niveau augmente alors que la température de revenu s'élève (et que la résistance à la traction diminue) ; cette particularité est due au fait que, lors de l'essai de traction qui permet de mesurer cette limite d'élasticité, la distorsion du réseau de la martensite se traduit par une précontrainte qui s'ajoute à la sollicitation extérieure et déclenche, pour un relativement bas niveau de cette dernière, un début de déformation plastique. Au fur et à mesure que la distorsion du réseau de la martensite diminue (à la faveur de la précipitation du carbone) cette précontrainte s'abaisse et il est nécessaire d'appliquer un effort de plus en plus important pour sortir du domaine élastique. Quand tout le fer est revenu à l'état cubique centré, la limite d'élasticité retrouve une évolution parallèle à celle de la résistance à la traction. Cette anomalie peut aussi être la conséquence de la présence d'austénite résiduelle.

Par ailleurs, il faut noter que, entre 200 °C et 300 °C, peut se produire un phénomène très important : la décomposition de l'austénite résiduelle dont les conséquences peuvent interférer avec celles du revenu de la martensite.

3.4.1.1.2 Cas d'un acier allié

Les trois premiers stades du revenu des martensites des aciers au carbone alliés sont sensiblement identiques à ceux décrits pour les aciers au carbone. Seuls les domaines de température dans lesquels se développent les différents phénomènes peuvent se décaler légèrement. C'est ainsi que le silicium qui freine la croissance des particules de carbure et élargit le domaine de stabilité du carbure ϵ retarde la précipitation de Fe_3C et, par là-même, l'adoucissement concomitant. Signalons que ce rôle du silicium est attribué au fait qu'il est insoluble dans la cémentite ; lors de la formation de celle-ci, le rejet du silicium va engendrer un enrichissement au voisinage du carbure, enrichissement qui provoque une augmentation de

l'activité du carbone et diminue donc la diffusion de cet élément vers le carbure et ralentit la croissance de ce dernier.

Cr, Mo, V, W, Nb, Ti qui ont été mis en solution dans l'austénite à haute température, une nouvelle évolution va apparaître à des températures supérieures à 450 °C, évolution dont la manifestation la plus sensible est le durcissement secondaire. En effet, à ces températures, la diffusion des atomes des éléments carburigènes devient possible et l'affinité de ces derniers pour le carbone peut se manifester ; on assiste alors à un échange du carbone entre la cémentite et les éléments carburigènes ; la cémentite disparaît et de nouveaux carbures précipitent. Cette transformation peut se faire selon deux processus différents :

- Les particules de cémentite peuvent se transformer in situ en particules de carbure allié, la germination de ces dernières se faisant à l'interface ferrite-cémentite ;
- Les particules de cémentite se redissolvent dans la matrice ferritique et les nouveaux carbures alliés germent et se développent sur de nouveaux sites (essentiellement les dislocations).

Cette réaction d'échange se développe dans un domaine de température compris généralement entre 450 °C et 600 °C (c'est ce que certains appellent le quatrième stade du revenu des martensites alliés). Aux plus basses températures de cet intervalle, elle provoque l'apparition de très fins précipités généralement cohérents, invisibles au microscope optique et dont l'effet durcissant peut alors être très important. Au-delà de 600 °C et jusqu'à A_{c1} , on assiste à la coalescence de ces précipités après qu'ils eurent perdu leur cohérence avec la matrice.

On cite, ci-après, les principaux composés intermétalliques dont on peut provoquer la précipitation pour durcir les aciers :

- NiAl dans les aciers inoxydables ferritiques ou martensitiques ;
- Ni_3Al dans les aciers austénitiques ;
- Ni_3Ti et des composés de Fe, Ni, Mo et de Fe, Mo dans les aciers maraging.