

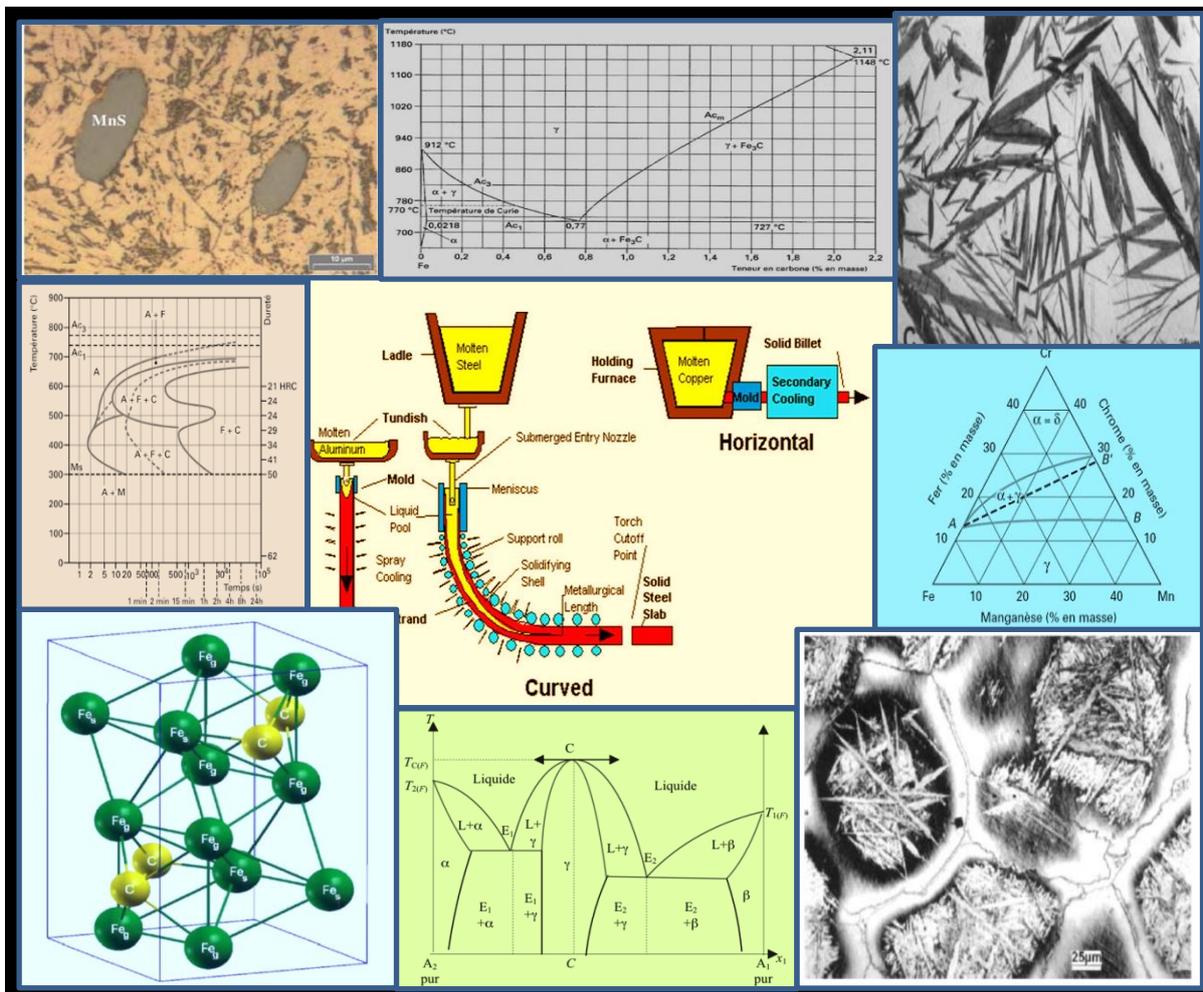
# Université Mohamed Khider- Biskra

## Faculté des Sciences et de la Technologie

### Département de Génie mécanique

## Aciers et alliages spéciaux

Notes de cours rédigées par :  
Dr.Hamza Bentrach



Pour les étudiants de troisième année Licence  
Option : Métallurgie physique

# Préambule

Ce polycopié de cours se veut avant tout introductif, dans la mesure où les connaissances exposées sont du niveau du premier cycle universitaire. Il a pour vocation d'initier les étudiants aux concepts fondamentaux de classification, d'élaboration et de transformation de phases des aciers spéciaux.

Les aciers spéciaux désignent les aciers non alliés et alliés. Ils possèdent en général un degré de pureté plus élevé et se caractérisent par des teneurs assez faibles en phosphore et en soufre. La pureté et l'homogénéité des aciers spéciaux ont une importance capitale. Les aciers spéciaux sont utilisés dans tous les domaines industriels et en particulier dans l'industrie pétrolière, les centrales thermiques à vapeur, les turbines à gaz, fours industriels, les soupapes d'échappement, l'industrie aéronautique et les centres nucléaires. Afin d'assurer le caractère pédagogique, toutes les notions abordées dans ce document sont strictement conformes au programme officiel.

Par ailleurs, ces notes de cours sont réparties en six chapitres. Le premier chapitre est une introduction générale du module. Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la qualité de l'acier à l'instar des notions de pureté de l'acier, les impuretés (soufre et phosphore), la notion de propreté inclusionnaire et les notions d'éléments d'alliages. Nous aborderons dans le troisième chapitre les deux types de solutions solides, les carbures, les nitrures des métaux de transition et les composés intermétalliques des aciers spéciaux. Le quatrième chapitre est dédié aux transformations de phases dans les aciers spéciaux. Dans le cinquième chapitre, nous avons étudié l'influence des additions sur les traitements des aciers spéciaux et des alliages. Nous aborderons dans le dernier chapitre les aciers spéciaux et superalliages.

## Table des matières

Chapitre 1	: Introduction .....	1
Chapitre 2	: Qualité de l'acier .....	7
1.1.	Notions de pureté de l'acier .....	8
1.2.	Impuretés (S et P) .....	10
1.2.1.	Soufre .....	10
1.2.2.	Phosphore.....	12
1.3.	Propreté inclusionnaire .....	12
1.4.	Notions d'éléments d'alliages .....	14
1.4.1.	Influence des éléments d'addition sur les propriétés des métaux liquides et solides	
	14	
1.4.1.1.	Solubilité des éléments d'alliage.....	14
1.4.1.2.	Influence des éléments d'alliage sur les structures d'équilibre.....	14
1.4.1.3.	Participation des éléments d'alliage à la formation de composés particuliers ...	18
1.4.1.4.	Influence des éléments d'alliage sur les transformations hors équilibre.....	18
1.4.1.5.	Variation des propriétés physiques des métaux liquides et solides sous	
	l'influence des éléments d'addition.....	20
1.4.1.6.	Influence des éléments d'alliage sur les propriétés chimiques des aciers.....	20
Chapitre 3	: Phases dans les aciers spéciaux et alliages.....	21
3.1	Solutions solides .....	22
3.1.1	Solutions solides de substitution .....	22
3.1.2	Solutions solides d'insertion .....	23

3.1.3	Solubilité du carbone dans le fer pur.....	25
3.1.4	Diagrammes d'équilibre.....	26
3.2	Les principales phases intermédiaires dans les aciers.....	36
3.2.1	Carbures et nitrures des métaux de transition .....	36
3.2.2	Composés intermétalliques .....	38
Chapitre 4 : Particularités des transformations de phases dans les aciers spéciaux et alliages		43
4.1	Formation de l'austénite lors du chauffage .....	44
4.1.1	Transformations $\alpha \rightarrow \gamma$ en conditions d'équilibre.....	44
4.1.2	Transformations $\alpha \rightarrow \gamma$ hors équilibre .....	48
4.2	Influence des éléments d'addition sur la stabilité de l'austénite surfusionnée (diagrammes TTT et TRC).....	54
4.2.1	Éléments d'alliage non carburigènes, tels Mn, Si, Ni, Cu .....	54
4.2.2	Éléments d'alliage carburigènes tels Cr, Mo, V, W, Ti .....	54
4.3	Décomposition de l'austénite.....	57
4.3.1	Transformation perlitique.....	57
4.3.2	Transformation bainitique .....	60
4.3.3	Transformation martensitique .....	64
4.4	Revenu des aciers spéciaux et alliages.....	68
4.4.1	Revenu de la martensite .....	69
4.4.2	Effet de précipitation des carbures et des Intermétalliques.....	71
Chapitre 5 : Influence des additions sur les traitements des aciers spéciaux et des alliages		74

5.1	Aciers de construction .....	75
5.2	Aciers à bas carbone pour emboutissage.....	77
5.2.1	Aciers microalliés.....	79
5.2.2	Aciers biphasés (dual phase) .....	82
5.2.3	Aciers de cémentation .....	85
5.2.4	Aciers de nitruration.....	88
5.3	Aciers inoxydables .....	89
5.3.1	Aciers inoxydables martensitiques.....	90
5.3.2	Aciers inoxydables ferritiques .....	93
5.3.3	Aciers inoxydables austénitiques .....	96
5.4	Aciers à outils .....	100
5.4.1	Emboutissage .....	100
5.4.2	Forgeage .....	101
5.4.3	Aciers rapides .....	102
Chapitre 6	: Aciers spéciaux et superalliages.....	103
6.1	Aciers Hadfield .....	104
6.1.1	Composition chimique .....	104
6.1.2	Cycle de traitement thermique pour l'acier Hadfield au manganèse .....	106
6.2	Aciers Maraging.....	107
6.2.1	Microstructure et propriétés mécaniques .....	108
6.3	Aciers réfractaires.....	109
6.3.1	Résistance à la corrosion à haute température.....	110

6.3.2	Résistance mécanique à haute température .....	110
6.3.3	Superalliages à base de nickel-cobalt .....	113

# **Chapitre 1 : Introduction**

La fabrication de « demi-produits métalliques », c'est-à-dire de tôles, de plaques, de barres, de fils, de profilés divers, de tubes, de pièces de forge ou de fonderie, relève de l'industrie sidérurgique (pour l'acier) et métallurgique (pour les autres métaux). Cette fabrication comporte une succession *d'opérations de transformation, d'extraction ou de séparation des constituants de minerais ou de produits intermédiaires*, que l'on divise généralement en trois étapes (bien qu'il n'y ait pas toujours une frontière très nette entre ces étapes) [1].

- 1) **La métallurgie « primaire »** ou « **extractive** » ou « **de première transformation** » (*winning*). Cette étape comporte des opérations d'extraction ou de séparation des constituants du minerai.
- 2) **La métallurgie « secondaire » (refining)**
  - Affinage (purification),
  - la mise à la nuance (addition des éléments constitutifs de l'alliage),
  - la coulée,
- 3) **La mise en forme**
  - Transformations thermomécaniques,
  - Traitement thermique
  - Traitement de surface

Un ferroalliage est un alliage de fer et d'un élément autre que le carbone [2]. Exemple : FeCr, FeSi, FeMn, SiMn, FeTi, FeMo, FeV, FeB.

On peut schématiquement limiter à deux rôles principaux leur utilisation en sidérurgie [2]:

- **Addition d'alliages** : c'est-à-dire modification des propriétés des aciers par addition d'un ou plusieurs éléments permettant de donner aux aciers des propriétés spécifiques. Les principaux éléments d'addition sont : chrome, manganèse, nickel, silicium, molybdène, tungstène, vanadium, niobium, titane, aluminium, bore, cobalt, lanthanides, etc.
- **Traitement de l'acier liquide** : c'est-à-dire élimination ou neutralisation des éléments nuisibles contenus dans l'acier. Ces éléments nuisibles sont principalement des impuretés telles que l'oxygène, le soufre, l'azote et le phosphore. Les principaux traitements utilisés sont :
  - **La désoxydation** par les éléments manganèse, silicium, calcium, titane;

## Chapitre 1 : Introduction

- **La désulfuration** par les éléments manganèse, magnésium, baryum, calcium, lanthanides;
- **La stabilisation de l'azote** par les éléments aluminium, titane, zirconium ;
- **La stabilisation du carbone** par le titane.

Exemple : la figure 1-1 présente la **filière fonte** et la **filière ferrailles** pour l'élaboration des aciers.

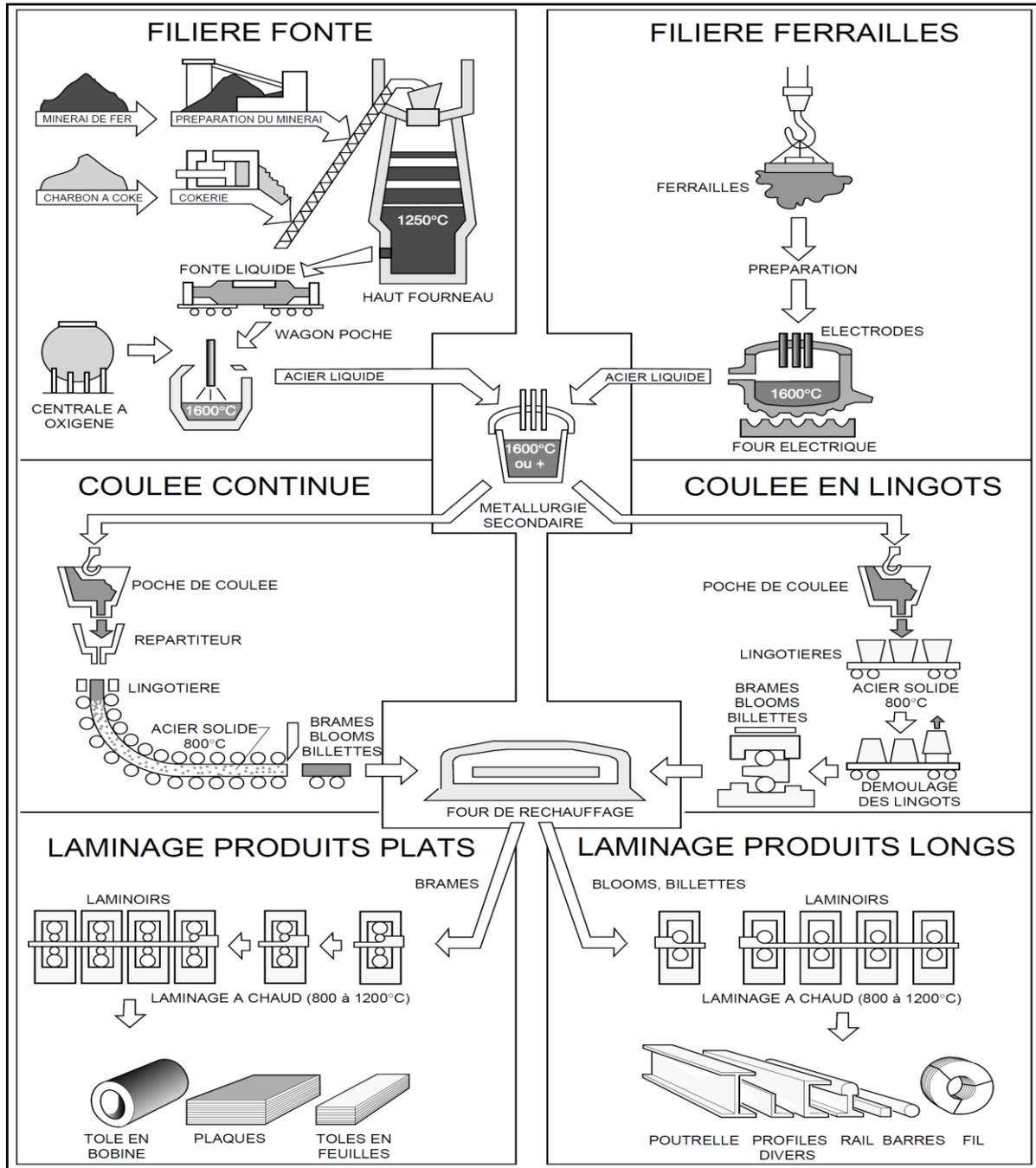


Figure 1-1 : Élaboration et fabrication de demi-produits en acier : Filières-Étapes-Opérations [1]

### A. Classification des aciers

On appelle acier, un matériau contenant en masse plus de fer que tout autre élément, dont la teneur en carbone est généralement inférieure à 2 % et qui contient d'autres éléments [3].

*NOTE : Un nombre limité d'aciers au chrome peut avoir une teneur en carbone supérieure à 2 %, mais cette valeur de 2 % est la teneur limite courante qui sépare l'acier de la fonte.*

Sur la base de leur composition chimique, on distingue 3 classes d'aciers : les aciers non alliés et 2 catégories d'aciers alliés, les aciers inoxydables et les autres aciers alliés.

- 1) **Les aciers non alliés** sont des aciers pour lesquels les teneurs en un certain nombre d'éléments ne dépassent pas les valeurs limites fixées dans la norme NF EN 10020, pour l'analyse de coulée.
- 2) **Les aciers inoxydables** sont des aciers contenant au minimum 10,5 % de chrome et au maximum 1,2 % de carbone.
- 3) **Les autres aciers alliés** sont des aciers ne répondant à aucune des deux définitions précédentes.

**Les aciers spéciaux** désignent les aciers non alliés et alliés. Ils possèdent en général *un degré de pureté plus élevé* et se caractérisent par des *teneurs assez faibles en phosphore et en soufre*. La pureté et l'homogénéité des aciers spéciaux ont une importance capitale. Par définition, tous les aciers à outils, rapides sont des aciers spéciaux.

La majeure partie des aciers spéciaux est élaborée au four à arc. Le four à induction conserve l'avantage de la souplesse, permettant d'élaborer de petites quantités.

### B. Structure à l'état brut de coulée

Aussi longtemps que les sidérurgistes ont coulé en lingots, ils sont restés assez largement démunis pour agir sur la solidification du produit, ils devaient subir, sans pouvoir vraiment influencer (sauf par la surchauffe), les structures dites « brutes de coulée ». Le passage en coulée continue permettait pour la première fois non seulement d'agir avec une certaine efficacité sur ces processus en localisant dans l'espace les diverses étapes de la solidification (les phénomènes de germination et croissance principalement en lingotière, les phénomènes de ségrégation (Figure 1-2 et Figure 1-3) [4] principalement dans le refroidissement secondaire), mais en outre ce passage en coulée continue exigeait un pilotage précis de procédé pour que la qualité du produit coulé reste compatible avec la simplification des opérations de laminage en aval (suppression du laminoir dégrossisseur), ce qui avait pour conséquence une moindre atténuation des hétérogénéités compositionnelles et structurales issues du processus de solidification.

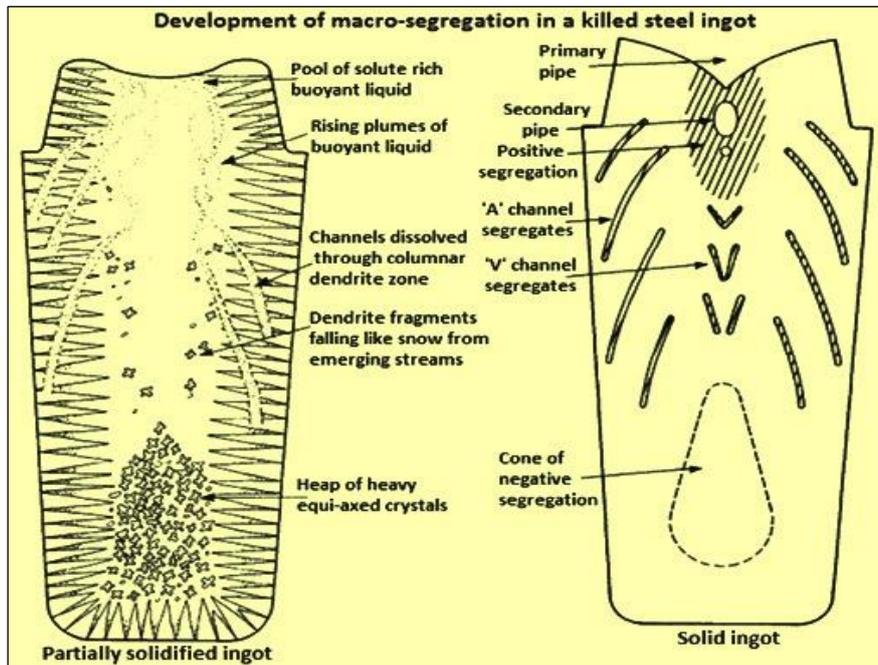


Figure 1-2 : Développement de la macro-ségrégation dans un lingot d'acier calmé [4]

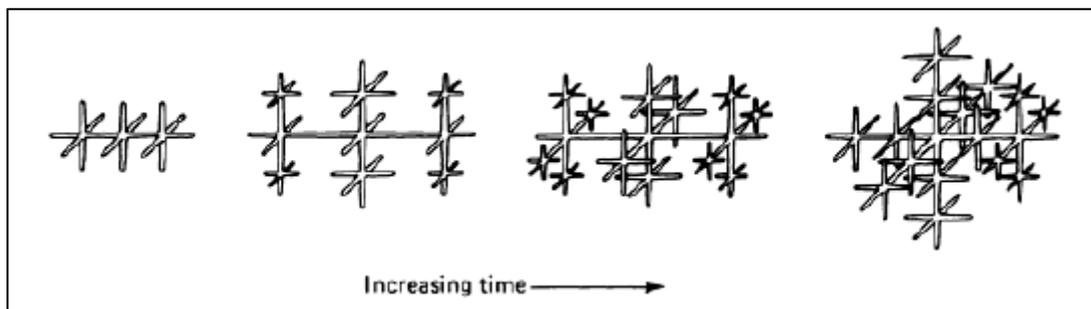


Figure 1-3 : Illustration schématique d'un cristal dendritique se formant dans un liquide [4]

### C. Présentation du procédé de la coulée continue

La fabrication de l'acier implique un certain nombre d'étapes afin de passer du minerai de fer brut ou de ferraille de recyclage, à de l'acier prêt à être utilisé dans différents secteurs industriels (la construction de bâtiments, la fabrication de voitures, ...). Le procédé le plus répandu qui permet de passer de l'acier liquide à un bloc d'acier solide, que l'on pourra ensuite travailler pour obtenir des tôles ou des poutres, s'appelle la coulée continue.

La machine de coulée continue est composée d'un moule sans fond en cuivre appelé lingotière (en anglais Mold), comme montre la Figure 1-4 [5]. Elle sert à solidifier l'acier à son contact. Pour cela, elle est parcourue par un réseau de canaux dans lesquels circule de l'eau afin de la refroidir en permanence. L'acier liquide est injecté par le haut de la lingotière par la busette, (en anglais Shroud). Au contact de la paroi de la lingotière, la température de

## Chapitre 1 : Introduction

l'acier liquide diminue ce qui entraîne sa solidification. Cette solidification se propage donc de la paroi de la lingotière vers le cœur du produit et l'épaisseur solide est proportionnelle au temps de séjour dans la lingotière. Par conséquent, comme l'acier avance dans la lingotière et que celle-ci est refroidie, l'épaisseur solidifiée est plus importante en bas qu'en haut de la lingotière. L'acier se trouvant au centre du produit reste liquide.

La partie d'acier solide qui enveloppe la partie liquide s'appelle la peau solide. Un ensemble de rouleaux dit "rouleaux extracteurs" (en anglais Roll support) situé juste en dessous de la lingotière permet de guider et de tirer sur le produit partiellement solidifié par le bas de la lingotière pour l'extraire en continu. Un refroidissement par pulvérisation d'eau sur la surface de l'acier permet de terminer la solidification. A l'extrémité de la machine, le produit est découpé en morceaux selon la taille voulue.

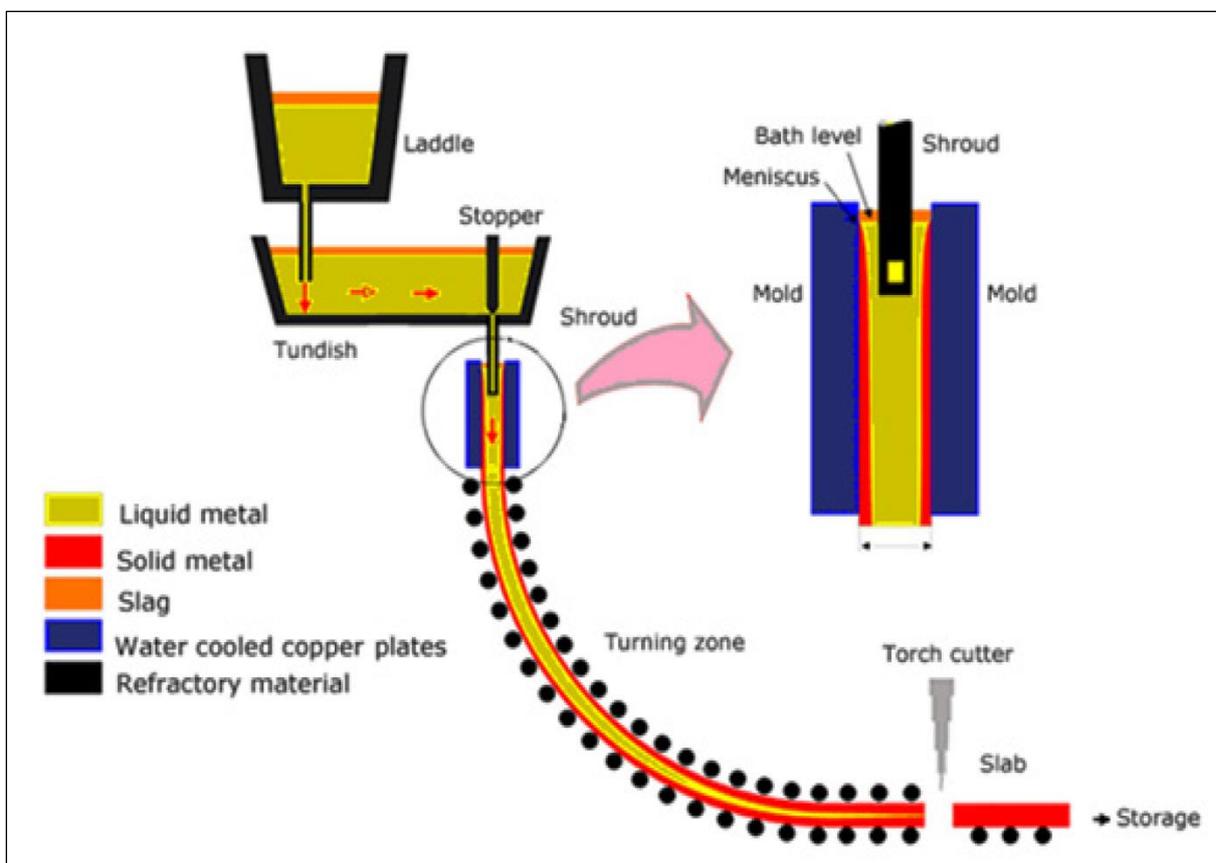


Figure 1-4 : Schéma de principe de la coulée continue [5]

## **Chapitre 2 : Qualité de l'acier**

### 2.1. Notions de pureté de l'acier

Les exigences relatives aux propriétés mécaniques et à la composition chimique de l'acier augmentent constamment, et dans le même temps, le coût, l'énergie et les préoccupations environnementales dans la production d'acier deviennent également très importants. Ainsi, la résistance, la ductilité, la durabilité et la résistance à la corrosion de l'acier se sont améliorées au fil des ans pour répondre aux besoins. Ceci a été réalisé partiellement en rendant l'acier plus propre des inclusions non métalliques, qui détériorent la plupart des propriétés ci-dessus [6].

Les inclusions non métalliques dans l'acier sont de deux types et chacune a son mode de formation différent. Il s'agit d'inclusions d'oxydes endogènes qui se forment par désoxydation de l'acier fondu. La plupart de ces oxydes sont éliminés lors du raffinage et du dégazage de la masse fondue dans la poche, mais certaines inclusions d'oxydes non métalliques de petite taille restent en suspension dans la masse fondue. L'autre type est l'inclusion exogène, qui se forme par réoxydation de la masse fondue d'acier désoxydée par l'air ou par le laitier dans la masse fondue pendant le transfert de la masse fondue d'une poche à l'autre. Habituellement, les inclusions d'origine exogène sont beaucoup plus grandes que les inclusions endogènes et sont donc plus nocives [6].

La pureté industrielle actuelle peut s'exprimer par :  $O + S + N + H < 50$  ppm, celle des élaborations SULC (Supra Ultra low Carbon) par :  $C + N < 15$  ppm (aciers « extra deep drawing quality »), et pour les aciers magnétiques doux par  $C + N + S < 50$  ppm. On peut donc fabriquer industriellement un métal à 99,99 % Fe, donc très ductile et non vieillissant [7].

Les inclusions posent des problèmes pendant les processus de coulée, de laminage et de traitement thermique et entraînent parfois une défaillance de l'acier pendant son application.

La taille critique et la composition des inclusions non métalliques qui dégradent les propriétés de l'acier ne sont pas uniques, mais dépendent de l'application. D'une manière générale, les aciers avec un traitement et des applications plus exigeants nécessitent des inclusions ont une petite taille et une faible densité. Le tableau 1.1 donne quelques exemples des tailles critiques d'inclusions et des teneurs en impuretés pour l'acier haut de gamme. La taille critique des inclusions diminue que les demandes deviennent plus strictes [6].

Une autre façon de réduire les effets néfastes des grosses inclusions est en modifiant la composition chimique des inclusions pour abaisser leur température de fusion et rendre les inclusions déformables lors du laminage à chaud. Ces grandes inclusions sont allongées dans la matrice d'acier sous forme de filaments fins le long de la direction de laminage. Plus tard, lorsque l'acier laminé à chaud est soumis à un laminage à froid, les filaments fins sont brisés en morceaux de petite taille car ils sont cassants à la température de laminage à froid. Lorsque la distance entre les morceaux fragmentées est augmentée à cause de la déformabilité, une grande inclusion indésirable pourrait être divisée en inclusions beaucoup plus petites et inoffensives. Cette technologie fait partie de «l'Inclusion Engineering » [6].

Les impuretés qui se dissolvent dans la masse fondue et forment des précipités pendant la solidification doivent également être minimisées. Des exemples typiques sont le phosphore et le soufre, qui forment des phosphures aux joints de grains d'austénite et des sulfures dans et autour des grains d'austénite. Puisqu'il est difficile d'éliminer ces impuretés dans la coulée, elles doivent être minimisées pendant l'élaboration de l'acier, le processus BOF (Basic Oxygen Furnace) et le traitement au four à poche avant d'amener la masse fondue à la station de coulée continue.

Tableau 2-1 : Tailles critiques des inclusions et teneurs en impuretés tolérables dans les aciers hautes performances [6]

Application	Key property	Critical Inclusion Size ( $\mu\text{m}$ )	Critical Impurity Content (ppm)
DI-can sheet	Flange crack	<20	
SEDDQ sheet	Average r >2.0		C<20, N<30
Shadow mask	Blur in etching	<5	Low S
Lead frame	Punch crack	<5	
Sour gas pipe	HIC	Shape control	S<5
LNG plate	Embrittlement		P<30, S<10
Lamellar tear	Z-crack	Shape control	<i>ibid</i>
Bearing, Race	Rolling-fatigue	<10	O<10, Ti<15
Case hardening	Fatigue crack	<15	O<15, Ti<50
Tire cord	Rupture	Shape control <20	Al<10
Spring wire	Fatigue crack	Shape control <20	<i>ibid</i>

Note – DI: Deep drawing & ironing; SEDDQ: Super extra deep drawing quality; HIC: Hydrogen induced cracking; Z-crack: Crack parallel to rolling direction.

### 2.2. Impuretés (S et P)

Parmi les éléments néfastes pouvant être détectés dans les métaux, on compte le soufre et le phosphore. Leur présence dans l'acier peut provenir de la composition du minerai ou peut résulter du mode d'élaboration. Ces deux éléments ont un effet négatif sur la qualité du soudage des aciers. C'est pourquoi, lors de la fabrication, un soin extrême est apporté pour limiter les impuretés à un maximum de 0,05% [8].

#### 2.2.1. Soufre

Contrairement au phosphore, le soufre n'est pratiquement pas soluble dans l'acier, non seulement à température ambiante mais dans presque toutes les conditions. Le soufre précipite donc dès la solidification ou peu après. Dans le fer pur, le sulfure de fer est responsable, par son bas point de fusion, de phénomènes comme la brûlure ou le rouverin où il y a déchaussement des grains, les sulfures aux joints étant liquides ou sans résistance [9].

L'addition de manganèse transforme le sulfure de fer en sulfure de manganèse, ce qui permet d'éviter les chutes brutales de forgeabilité. Ces inclusions de sulfure de manganèse sont plastiques à chaud ; elles s'allongent donc sous l'effet du laminage et sont ainsi responsables de la directionnalité des propriétés de ductilité. En effet, ce sont les inclusions

qui servent d'amorces aux cupules qui se forment au moment de la rupture ductile. La forme des inclusions implique donc que les cavités sont très différentes suivant les trois axes de symétrie d'un produit laminé. Pour éviter cette anisotropie gênante pour certaines utilisations qui sollicitent le métal dans des directions perpendiculaires au sens de laminage, on est arrivé aux opérations suivantes [9]:

- Abaissement de la teneur en soufre, ce qui réduit la quantité de sulfures (figure 2-1) ;

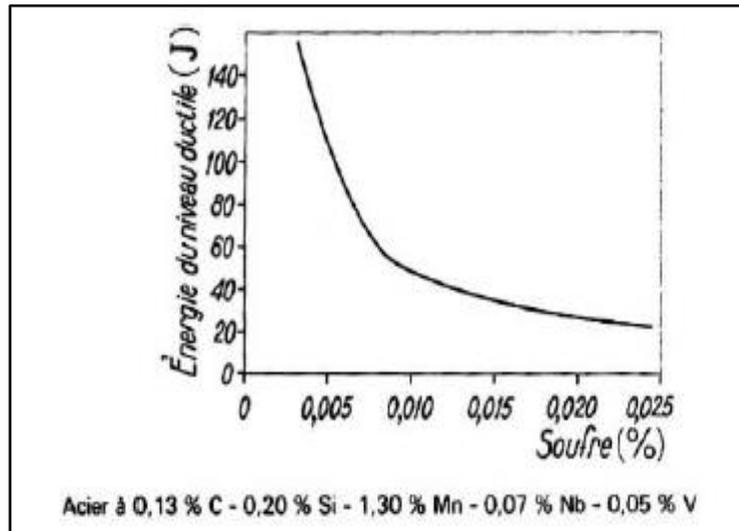


Figure 2-1 : Influence du soufre sur l'énergie ductile de la résilience [9]

- Substitution au manganèse, dans le cas de sulfure de manganèse (Figure 2-2 [10]), d'un autre élément fixant le soufre : zirconium, terres rares, calcium ou autres, et donnant des sulfures non plastiques ; ces sulfures se déforment peu ou pas du tout lors du corroyage et donnent une ductilité semblable dans toutes les directions;
- combinaison de ces deux techniques pour les aciers ayant une utilisation spéciale (tubes de gazoducs, offshore, etc.).

Il faut signaler également, à propos du soufre, son rôle bénéfique en usinabilité, ce qui en fait une addition de choix pour les aciers de décolletage (teneur de 0,27 à 0,44 % en soufre [11]) qui sont classés d'usage général, alors que les autres aciers à usinabilité améliorée sont classés avec les aciers de construction spéciaux pour traitements thermiques.

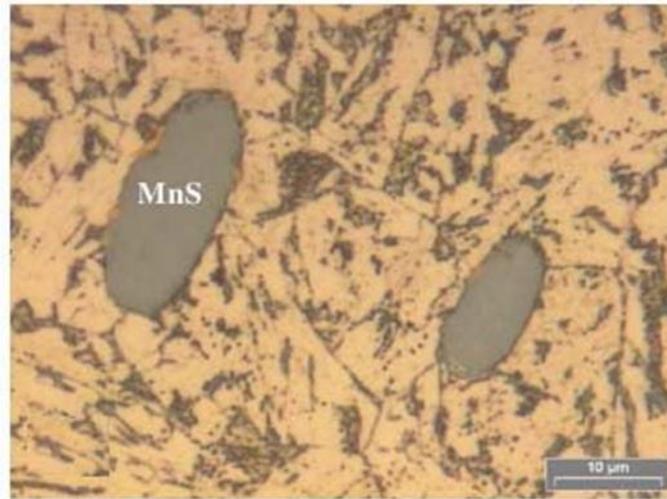


Figure 2-2 : Observation des inclusions de sulfure de manganèse dans l'acier 16MND5 [11]

### 2.2.2. Phosphore

Aux teneurs usuelles dans l'acier, le phosphore ne dépasse pas 0,05 % ; il se trouve en solution solide de substitution et a un effet durcissant et fragilisant. L'effet durcissant est indépendant de la matrice fer pur ou ferrite-perlite, en l'absence de ségrégations aux joints de grains qui résultent en général de cycles thermiques particuliers (gros lingots de forge, revenus prolongés). Le durcissement est linéaire sur Re et Rm au moins jusqu'à 0,1 % dans ces conditions et vaut (en  $N/mm^2$ ) de 500 à 1 000 fois la teneur massique (en %). L'effet fragilisant est moins bien chiffré et un ordre de grandeur de 40 °C de remontée de la température de transition pour 0,1 % de P est une estimation raisonnable quoique non généralisable. Pour les tôles fortes ayant une teneur en phosphore de l'ordre de 0,030 % et au-dessous, le décalage de la température de transition est de l'ordre de 10 °C (entre 0,010 et 0,020 %) et il est souvent non significatif. Par contre, certaines structures à gros grains sont davantage sensibles à la fragilisation par le phosphore et cet élément est particulièrement déterminant pour la fragilité de revenu. La recherche de très basses teneurs concerne donc certaines qualités d'acier soudables faiblement alliées, pour améliorer la ténacité des zones soudées. Le phosphore est aussi défavorable en corrosion par les acides en milieu aqueux, surtout les jus de fruits, d'où des teneurs limitées très basses pour certaines qualités de fer-blanc [9].

### 2.3. Propreté inclusionnaire

Bien que très connu, ce terme d'inclusions est difficile à définir. Historiquement, pour la plupart, il contient une notion péjorative de composé étranger au métal, donc une impureté, donc nocive et évitable. On a admis peu à peu que les inclusions sont inévitables puisque les

appareils d'observation ont permis d'observer des « matières étrangères » de plus en plus fines, de quelques millimètres à quelques nanomètres. [7].

Rappelons ici la définition proposée par René Castro, fondée sur un ensemble de caractères des inclusions : « Les inclusions sont des éléments de structure constitués par des combinaisons plus ou moins complexes entre un ou plusieurs métaux et un ou plusieurs métalloïdes, le plus souvent l'oxygène et le soufre, mais également l'azote, le phosphore, etc., et ayant dans le métal une solubilité nulle ou très faible à l'état solide. Elles sont le plus généralement colorées, visibles sans attaque sur une coupe micrographique, sous forme d'éléments isolés ou en association, de dimensions dépassant rarement une fraction de millimètre, et la densité de répartition est plus ou moins irrégulière et très inférieure à celle des éléments de structure usuels du métal » [7].

La propreté inclusionnaire du métal présenté à la coulée. Une propreté insuffisante peut conduire non seulement à une dégradation des propriétés d'emploi du métal mis en forme, mais encore à des perturbations du fonctionnement de la machine, par exemple par colmatage progressif des busettes de coulée par des dépôts inclusionnaires, avec impossibilité de respecter la consigne de vitesse de coulée et même blocage de l'alimentation de la ligne. En ce qui concerne la propreté inclusionnaire en sidérurgie, rappelons deux points concernant particulièrement les produits plats minces [12]:

- 1) La lutte contre un contenu inclusionnaire excessif doit être une préoccupation permanente non seulement pour éviter les contaminations tardives (réoxydations, entraînements du laitier de coulée), mais encore pour profiter de toutes les étapes du processus pour piéger les inclusions résiduelles (en particulier lors des circulations du métal en répartiteur et en lingotière). Cette démarche vers la haute propreté inclusionnaire fut grandement facilitée par les développements de la métallurgie secondaire en poche, entre le réacteur primaire (convertisseur ou four électrique) et la coulée, avec notamment les traitements en poche sous vide.
- 2) Le problème longtemps posé par les machines courbes (lorsqu'on coulait un métal à la propreté mal maîtrisée) dans lesquelles les inclusions décantaient au plafond de la brame.

### 2.4. Notions d'éléments d'alliages

#### 2.4.1. Influence des éléments d'addition sur les propriétés des métaux liquides et solides

Les influences des éléments d'alliage susceptibles d'être introduits dans les aciers doivent être étudiées en fonction de divers paramètres [13]:

- Leur solubilité ;
- Leur action sur les structures d'équilibre ;
- Leur aptitude à former certains composés (nitrures, oxydes, sulfures et intermétalliques) ;
- Leur action sur les transformations hors équilibre.

##### 2.4.1.1. Solubilité des éléments d'alliage

Sans être totalement déterminante, la solubilité d'un élément d'alliage dans le fer  $\gamma$  fournit une première information sur les quantités qui peuvent être incorporées dans un acier et solubilisées dans l'austénite. Bien entendu, au-delà de cette première estimation, il faut examiner les solubilités dans le fer  $\alpha$  pour prévoir les tendances d'évolution au cours ou à la suite des transformations allotropiques et, par ailleurs, prendre en compte les composés qui peuvent se former et dont il est nécessaire de considérer la solubilité propre.

**RAPPELLE « TRANSFORMATION ALLOTROPIQUE » :** c'est la transformation au chauffage ou au refroidissement d'une variété cristalline d'un métal ou alliage en une autre variété cristalline. On peut avoir aussi des changements de forme cristalline en phase solide. Un métal à une structure donnée à basse température, et une autre à haute température, c'est le cas du fer pur (Fe) :

- en dessous de 912°C il est Cubique Centré (Fer alpha ou ferrite)
- entre 912° et 1394° il est Cubique à Face Centrées (Fer gamma ou austénite)
- entre 1394° et la fusion (1538°) il est à nouveau Cubique Centré (Fer Delta)

Le Tableau 2-2 rassemble un certain nombre d'informations relatives à ces différents points.

##### 2.4.1.2. Influence des éléments d'alliage sur les structures d'équilibre

A des teneurs limitées, les éléments d'alliage changent le tracé du diagramme d'équilibre Fe /C en modifiant tout d'abord les domaines respectifs d'existence des phases  $\alpha$  et  $\gamma$ . C'est ainsi que l'on distingue les éléments alphagènes, gammagènes et carburigènes:

Tableau 2-2 : Informations relatives aux éléments d'alliage [14]

Élément	Solubilité (% en masse) dans le fer				Composés formés avec			
	$\gamma$		$\alpha$		Fe	C	N	O
	max.	effet C	max.	à 20 °C				
Al	0,625		12	<	+		+	+
B	0,021	↘	0,002	≪	+	+	+	+
Co	tot		77	<				
Cr	12,7	↘	tot	<	+	+	+	+
Cu	9,5		2,1	≪				
Mn	tot		3			+		
Mo	2	↘	32	<	+	+		
Ni	tot		7	<	+			
P	0,3		2,55	<	+			
S	0,065		0,020	≪	+			+
Si	2	↘	13,5	<	+			+
Ti	0,72	↘	9	<	+	+	+	+
V	1 à 1,4	↘	tot	<	+	+	+	
W	4	↘	35,5	<	+	+		

↘ la solubilité de l'élément diminue en présence de carbone.

- Les **éléments alphagènes** qui augmentent la surface du domaine dans lequel la phase  $\alpha$  est stable et, de ce fait, diminuent la surface du domaine de stabilité de la phase  $\gamma$  comme l'illustre la Figure 2-3 en ce qui concerne le molybdène ; la liste des éléments alphagènes comprend presque tous les éléments habituels tels que **Si, Al, Cr, Mo, Ti, W** ;
- Les **éléments gammagènes** qui augmentent la surface du domaine d'existence dans lequel la phase  $\gamma$  est stable (Figure 2-4) ; la liste des éléments gammagènes est relativement courte : Ni, Mn et Cu (dont l'action est assez faible).
- Les **éléments carburigènes** : éléments qui ont pour le carbone une affinité plus grande que celle du fer : ce sont Mn, Cr, Mo, V, W, Nb, Ti. Il faut noter que ces éléments, à faibles teneurs, ont souvent tendance à participer à la formation de la cémentite en se substituant partiellement au fer, donnant ainsi des carbures répondant à la formule générale  $M_3C$  [13].

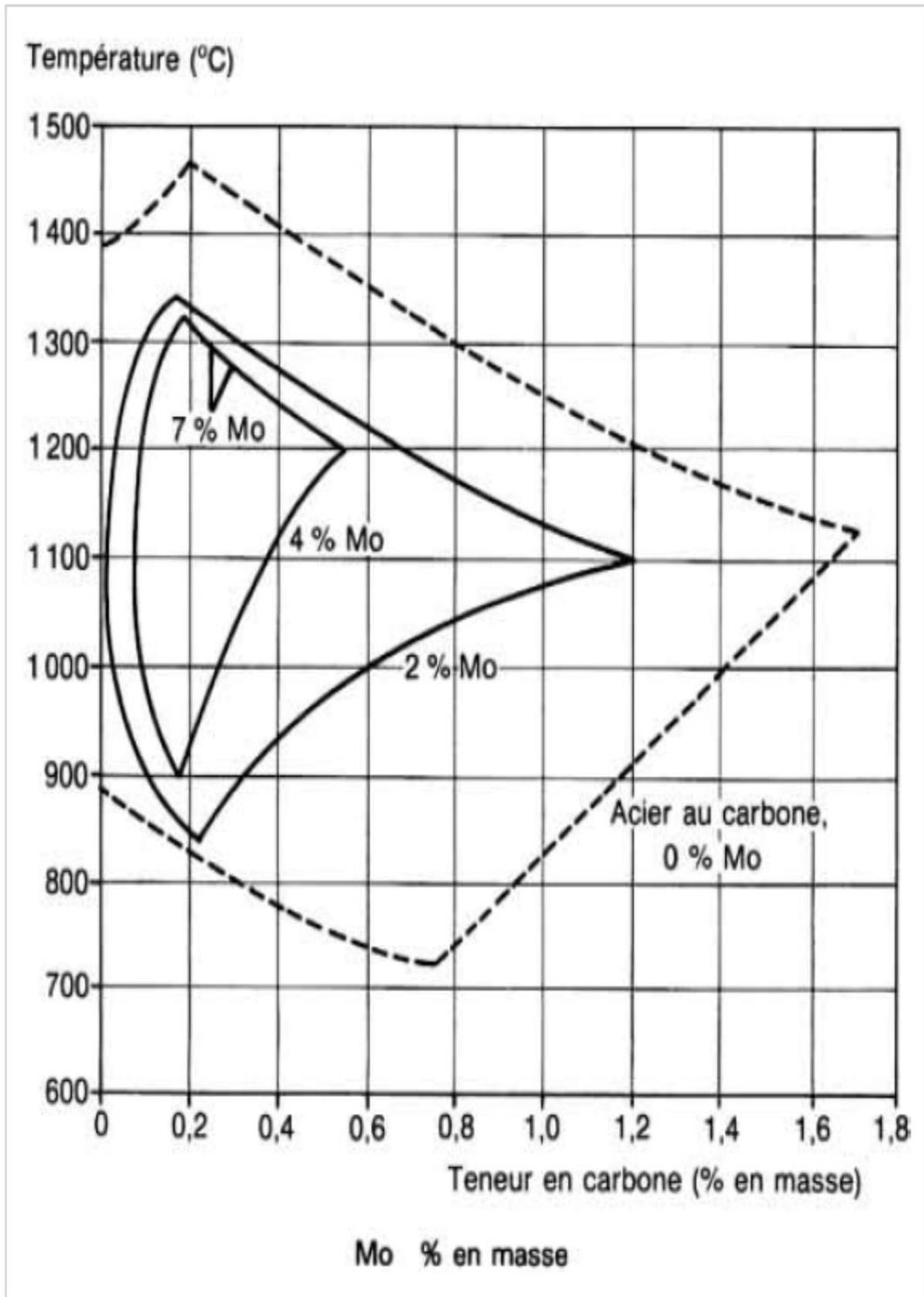


Figure 2-3 : Influence du molybdène sur l'étendue du domaine de stabilité de la phase  $\alpha$  dans le système fer-carbone-molybdène [13]

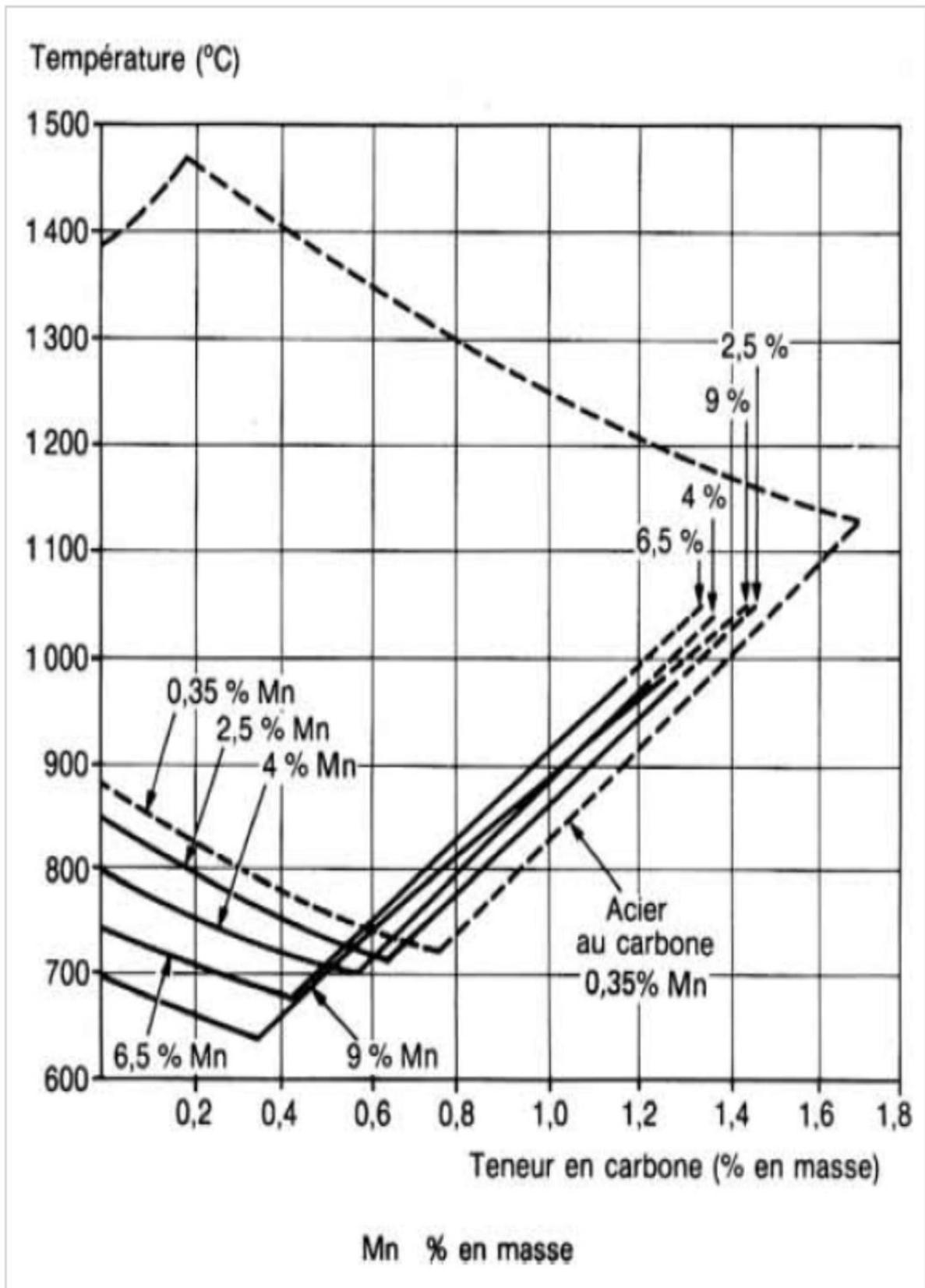


Figure 2-4 : Influence du manganèse sur l'étendue du domaine de stabilité de la phase  $\gamma$  dans le système fer-carbone-manganèse [13]

### 2.4.1.3. Participation des éléments d'alliage à la formation de composés particuliers

On doit évoquer ici les éléments qui contribuent à la formation de composés tels que oxydes, sulfures, nitrures et intermétalliques.

- **Participation à la formation d'oxydes :**

L'oxygène est une impureté des aciers introduite au cours de l'élaboration. La désoxydation, qui a pour objet de l'éliminer, l'inclut dans des composés séparables du métal liquide (laitier). Les éléments d'addition (Mn, Si et Al) ont pour l'oxygène une affinité supérieure à celle du carbone et à celle de fer [13].

- **Participation à la formation de sulfures**

Le soufre est une impureté issue des matières premières. Sa présence peut provoquer la formation de sulfures ou d'oxysulfures de fer fusibles à relativement basses températures et susceptibles, de ce fait, d'engendrer des difficultés de mise en forme à chaud. L'aciériste élimine le plus possible de soufre lors de l'élaboration de l'acier et fixe les traces restantes à l'aide du manganèse, qui a pour cet élément une affinité plus grande que celle de fer et forme des sulfures non fusibles [13].

- **Participation à la formation de nitrures**

L'azote est généralement une impureté des aciers introduite lors de l'élaboration. La fixation de l'azote peut être aussi réalisée avec des éléments ayant pour lui une forte affinité tels que Ti, Nb [13].

- **Participation à la formation de composés intermétalliques**

Dans certains aciers très alliés il est possible de provoquer la précipitation de composés intermétalliques à base de fer tels FeTi, Fe<sub>3</sub>Al, FeCr, Fe<sub>2</sub>Mo ou formés à partir de deux éléments d'alliage tels Ni<sub>3</sub>Al ou Ni<sub>3</sub>Ti [13].

### 2.4.1.4. Influence des éléments d'alliage sur les transformations hors équilibre

Les conditions dans lesquelles la structure d'un acier se transforme au cours du retour à la température ambiante après un chauffage à haute température (passage à l'état austénitique avec mise en solution du carbone dans le fer  $\gamma$ ) dépendent de la composition chimique de celui-ci. Ainsi, avec une pièce assez massive en acier hypoeutectoïde refroidie dans un milieu donné, on pourra parvenir, après retour à l'ambiante, à différentes situations [13]:

- Le métal est **totalemment martensitique** : il est donc susceptible, après un judicieux revenu, de présenter ses performances les plus élevées ; il est dit à **haute trempabilité** (d'autant plus faible que la pièce est plus massive et le refroidissement moins énergétique) ;
- Le métal est **totalemment ferrito-perlitique**.il est dit à **faible trempabilité** (d'autant plus faible que la pièce est de faible massivité et le refroidissement plus énergétique) ;
- Le métal est **martensitique (ou martensito-bainitique)** au voisinage de la peau et **ferrito-perlitique** à cœur: ses propriétés mécaniques sont alors très variables dans sa section ; il est dit à **trempabilité moyenne**.

La trempabilité d'un acier se définit donc en fonction des dimensions de la pièce et des conditions de refroidissement mais, elle dépend essentiellement de la composition chimique du métal ou plutôt de celle de l'austénite avant refroidissement.

Pratiquement, tous les éléments d'alliage introduits dans l'acier augmentent sa trempabilité à l'exception du cobalt qui la diminue. Mais leur action est modulée par leur éventuel caractère carburigène. En effet les éléments susceptibles de participer à la précipitation de carbures autres que  $M_3C$  modifient sensiblement les conditions de formation de la perlite alors qu'ils n'interviennent pas sur celles des bainites puisque celles-ci restent constituées de cémentite et de ferrite.

Les **éléments non carburigènes** retardent aussi bien la formation des structures ferrito-perlitiques que bainitiques ; leur efficacité peut être considérée comme : Forte pour Mn, moyenne pour Ni, faible pour Cu et Si.

Les **éléments carburigènes** ne regardent pas également la formation des structures ferrito-perlitiques et bainitiques :

Pour retarder la formation des structures ferrito-perlitiques, leur efficacité peut être considérée comme forte pour V (à faibles teneurs), Mo et Nb, et moyenne pour Cr et W. Pour retarder la formation des structures bainitiques, leur efficacité peut être considérée comme forte pour Cr, moyenne pour Mo, et faible pour Nb, V et W.

Par ailleurs, au cours du revenu des structures martensitiques et bainitiques, la présence d'éléments carburigènes induit une évolution particulière du durcissement : le durcissement dit « **secondaire** » (qui parfois ne se traduit que par un retard à l'adoucissement). À des températures supérieures à 500 °C, en effet, la cémentite, préalablement précipitée, disparaît

et les carbures des éléments carburigènes apparaissent plus fins et plus dispersés que Fe<sub>3</sub>C et, de ce fait, plus durcissants [13].

Il faut noter qu'un élément non carburière, le silicium, agit sensiblement sur les processus du revenu de la martensite ; il retarde l'adoucissement en perturbant la formation de la cémentite (précipitation plus fine reportée à plus hautes températures).

### 2.4.1.5. Variation des propriétés physiques des métaux liquides et solides sous l'influence des éléments d'addition

S'ils sont présents en fortes proportions, les éléments d'alliage peuvent modifier les propriétés physiques des aciers. D'une manière générale on peut admettre les ordres de grandeur présentés dans le Tableau 2-3.

Tableau 2-3 : Ordres de grandeur de diverses caractéristiques physiques selon les types de nuances [14]

Type d'acier	$\rho$ (kg/dm <sup>3</sup> )	$E$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\nu$	$\bar{\alpha}_l$ (K <sup>-1</sup> )	$c_p$ [J/(kg · K)]	$\lambda$ [W/(m · K)]	$\rho$ ( $\mu\Omega \cdot m$ )
Non allié.....	7,85	210 000	0,30	$12 \times 10^{-6}$	482	49	0,19
Faiblement allié.....	7,85	210 000	0,30	$12 \times 10^{-6}$	482	43	0,25
Allié (< 5 %).....	7,85	210 000	0,30	$12 \times 10^{-6}$	482	43	0,25
Chrome $\geq$ 10 %.....	7,70	207 000	0,14	$10 \times 10^{-6}$	460	23	0,56
Austénitique.....	7,92	190 000	0,28	$17 \times 10^{-6}$	482	15	0,72

$\rho$ masse volumique à 20 °C	$c_p$ capacité thermique massique moyenne de 0 à 100 °C
$E$ module d'élasticité longitudinal	$\lambda$ conductivité thermique à 20 °C
$\nu$ nombre de Poisson	$\rho$ résistivité à 20 °C
$\bar{\alpha}_l$ coefficient de dilatation linéique moyen	

### 2.4.1.6. Influence des éléments d'alliage sur les propriétés chimiques des aciers

Nous n'évoquons ici, en matière de propriétés chimiques, que la résistance des aciers à l'agressivité chimique de leur environnement (corrosion). Dans ces conditions, il ne reste pratiquement à citer que le chrome qui est l'élément d'addition essentiel qui permet de conférer aux aciers un caractère d'inoxidabilité, c'est-à-dire une aptitude à s'auto protéger par formation d'une couche protectrice qui, après sa formation, arrête ou ralentit très fortement la progression de la corrosion. En corrosion aqueuse, cette couche dite *passive* a une composition très complexe qui dépend de celle de l'acier et de celle du milieu agressif ; elle contient généralement des ions hydroxydes, des cations des métaux oxydables contenus dans l'acier et des anions issus du milieu corrosif. En corrosion sèche à chaud, cette couche est essentiellement formée d'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

D'autres éléments peuvent, à des degrés moindres, augmenter la résistance des aciers aux agressions chimiques ; ce sont [13]:

- Le molybdène, le cuivre et le nickel en corrosion aqueuse ;
- Le silicium, l'aluminium et le nickel en milieux oxydants à chaud.

## **Chapitre 3 : Phases dans les aciers spéciaux et alliages**

### 3.1 Solutions solides

Un mélange de deux solides A et B peut apparaître sous deux formes [14]:

- Une solution solide c'est-à-dire un solide une phase unique à deux constituants A et B ;
- Un mélange de deux phases. Ces deux phases peuvent être soit deux phases pures constituées, respectivement, des solides A et B, soit un mélange de deux solutions solides chacune des deux constituants A et B et de composition différentes, soit d'un mélange de l'un des solides purs (A par exemple) et d'une solution solide de A dans B.

#### 3.1.1 Solutions solides de substitution

Pour une solution binaire du solvant A et de soluté B, le réseau cristallin est celui du solide A pur et des atomes de B remplacent sur certains sites des atomes de A de la structure initiale sans la modifier.

Les atomes de B sont placés dans les sites du réseau cristallin A avec une répartition homogène (Figure 3-1) [15] non régulière (1) ou régulière (2).

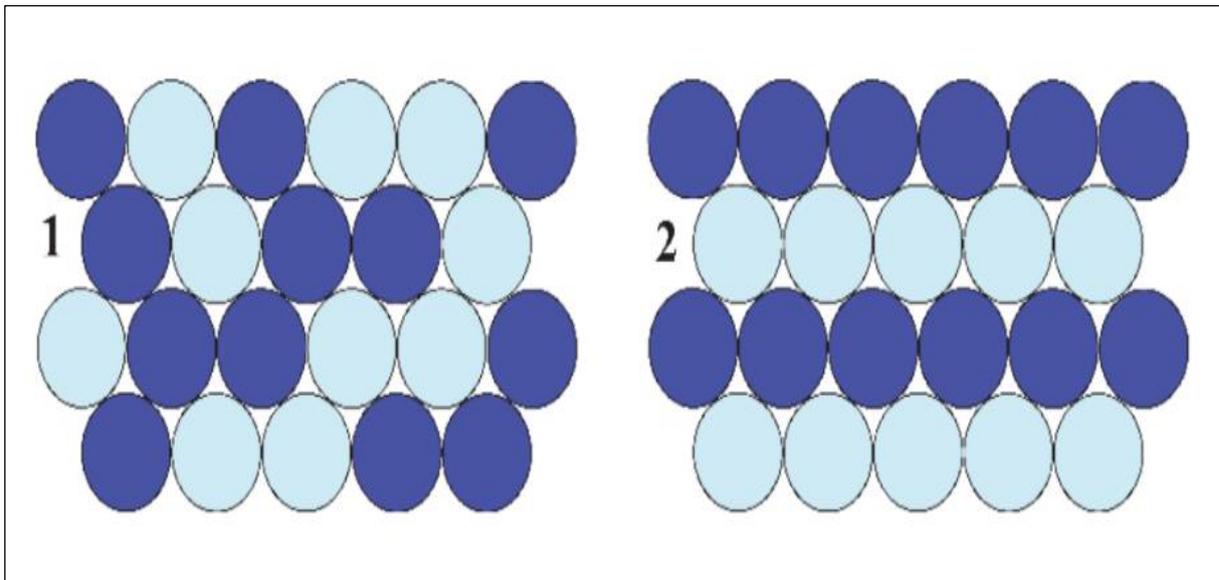


Figure 3-1 : Représentation d'une solution solide de substitution [16]

On peut définir cinq conditions empiriques d'existence de solutions solides de substitution [15]:

- Les structures cristallines de même type présentent une grande solubilité contrairement aux structures différentes.
- La solubilité est inversement proportionnelle à la différence de taille des atomes (au-delà de 15% de différence entre les tailles, la solubilité est limitée) ;
- L'appartenance à un même bloc de la classification est une des conditions de solubilité.
- Les métaux ne peuvent se substituer aléatoirement que si leur différence d'électronégativité est suffisamment faible ;
- Les métaux de même valence vont se dissoudre facilement et plus la différence de valence est grande moins ils sont solubles.

Si tous les facteurs sont favorables, on observe le plus souvent une solubilité complète, c'est-à-dire une solution solide quelles que soient les proportions, on dit qu'il y a miscibilité totale. Dans le cas contraire, on observe des domaines de solubilité limités.

Les règles sont nécessaires mais non suffisantes car si toutes sont respectées, cela ne garantit pas que les composés soient solubles et, par exemple, le cuivre et l'argent ne présentent qu'une solubilité partielle alors que le cuivre et l'ore, ainsi que l'argent et l'or, présentent une solubilité totale [15].

### 3.1.2 Solutions solides d'insertion

On obtient des solutions solides d'insertion lorsque les lacunes cristallines sont occupées par des atomes de petite taille qui sont généralement l'hydrogène, le bore, le carbone, l'azote, sachant que seul l'hydrogène peut occuper les petits sites de type tétraédriques (les sites tétraédriques et octaédriques (milieux des arêtes et le centre du cube) sont présentés dans la Figure 3-3[16]). Ces atomes se logent dans un site du réseau d'accueil sans entraîner de déformations trop importantes. Les alliages d'insertion les plus fréquents se produisent sur des empilements de type cubique à faces centrées, les atomes d'insertion sont disposés dans les sites octaédriques de cette structure [15].

Par exemple, le carbure de tungstène est un alliage très résistant utilisé pour les outils de coupe mécanique, il résulte de l'insertion d'atomes carbone dans tous les sites octaédriques du réseau du tungstène. La présence du carbone empêche les atomes de tungstène de glisser les uns par rapport aux autres et le composé devient très dur mais aussi plus cassant.

L'exemple le plus courant est celui des aciers qui sont des solutions solides d'insertion de carbone dans le fer. Le solvant est représenté par des atomes de fer et le soluté par des atomes de carbone en insertion entre les atomes de fer. La Figure 3-2 représente la solution solide d'insertion où tous les sites sont occupés (1 et 3) et le site octaédrique occupé par l'atome de carbone au centre de la maille (2) [15].

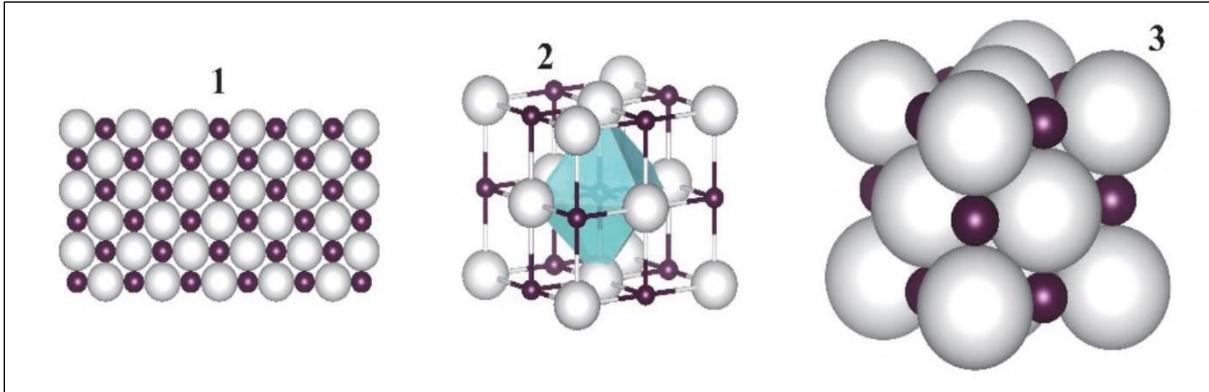


Figure 3-2 : solution solide d'insertion de carbone dans le fer [16]

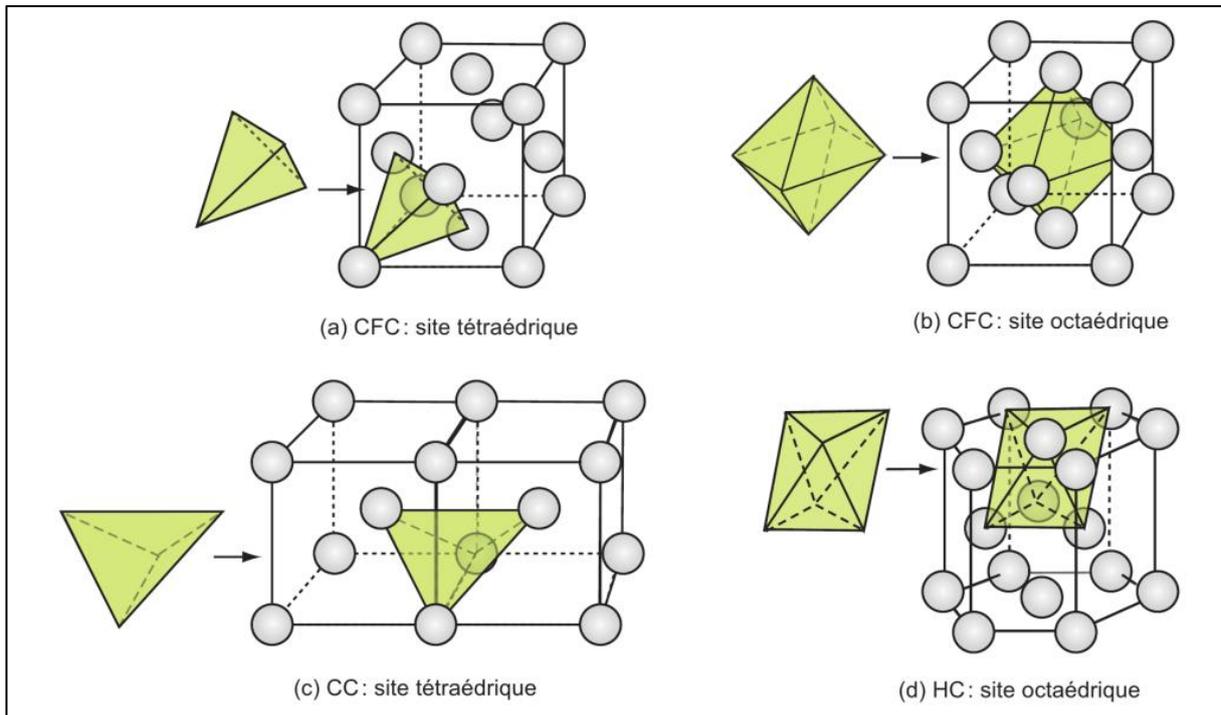


Figure 3-3 : (a) et (b) types de sites interstitiels de la structure CFC, (c) site tétraédrique de la structure CC, (d) site octaédrique de la structure HC [17]

### 3.1.3 Solubilité du carbone dans le fer pur

Le Tableau 3-1 donne quelques indications sur cette solubilité dans le fer pratiquement pur [17].

Tableau 3-1 : Solubilité du carbone dans le fer pur [18]

Fer $\alpha$		Fer $\gamma$	
Température (°C)	C (%)	Température (°C)	C (%)
200	$7 \times 10^{-7}$	727	0,77
300	$21 \times 10^{-6}$	800	0,94
400	$23 \times 10^{-5}$	900	1,22
500	$13 \times 10^{-4}$	1000	1,55
600	$57 \times 10^{-4}$	1100	1,92
650	$102 \times 10^{-4}$	1148	2,11
700	$16 \times 10^{-3}$	Limite du solidus	Limite du solidus
727	$22 \times 10^{-3}$	1200	1,85

On constate que le carbone peut entrer en solution solide dans le fer ; c'est une solution solide d'insertion car les atomes de carbone se glissent dans des espaces libres entre les atomes de fer. Une telle insertion n'est possible que parce que l'atome de carbone est petit (rayon atomique = 0,077 nm). Mais la solubilité, qui demeure toujours partielle dans ce cas, varie avec les possibilités d'insertion des atomes de solutés entre les atomes de solvant. C'est ainsi que l'on constate une très grande différence de solubilité du carbone dans les deux formes allotropiques du fer qui nous intéresse ici, à savoir le fer  $\alpha$  et le fer  $\gamma$ . On note que le carbone est soluble dans le fer  $\gamma$  (la solution solide de carbone dans le fer  $\gamma$  s'appelle : austénite) alors qu'il est « pratiquement » insoluble dans le fer  $\alpha$  (le fer  $\alpha$  qui contient des traces de carbone en solution solide s'appelle : ferrite). La différence de solubilité s'explique en considérant les possibilités d'insertion d'atomes de carbone entre les atomes de fer dans les deux réseaux. En effet, les sites octaédriques susceptibles d'être occupés par le carbone dans les deux types de réseaux n'ont pas les mêmes dimensions [17]:

Dans le fer  $\gamma$ , ces sites permettent la mise en place d'une sphère dont le diamètre est de l'ordre de 0,1464 fois l'arête du cube soit ici environ 0,053 nm ; la présence d'un atome de

carbone (rayon atomique = 0,077 nm) est tolérable parce qu'elle ne provoque qu'une distorsion limitée du réseau ;

Dans le fer  $\alpha$  , ces sites ne permettent que la mise en place d'un ellipsoïde dont le petit diamètre est de l'ordre de 0,067 fois l'arête du cube soit ici environ 0,019 nm et le grand diamètre de 0,274 fois l'arête du cube soit ici environ 0,078 nm ; la présence d'un atome de carbone (rayon atomique = 0,077 nm) engendre donc une distorsion trop importante du réseau.

Ainsi donc le carbone soluble dans le fer à haute température ne l'est pratiquement plus à la température ambiante et cela, non seulement parce que sa solubilité diminue mais aussi parce que la structure cristalline du fer change et ne permet quasiment plus l'insertion des atomes de carbone entre les nœuds du réseau. Les conditions d'équilibre sont donc remplies pour permettre la formation, dans le domaine d'existence du fer  $\alpha$  , d'une deuxième phase contenant le carbone [17].

### 3.1.4 Diagrammes d'équilibre

Dans le cas des diagrammes de fusion, il faut être conscient que, mettant en jeu l'apparition de phases solides, les diagrammes sont des diagrammes thermodynamiques théoriquement obtenus à l'équilibre. Dans la réalité il est possible d'obtenir d'autres phases que celle prévues par un diagramme. En effet lors de l'évolution de la température, la solidification fait intervenir le processus de germination. De même l'homogénéisation des phases solides se fait par le processus de diffusion. Ces deux processus sont relativement lents et leurs vitesses sont très fortement influencées par la température. Par exemple à basse température les diffusions sont extrêmement lentes et l'on peut obtenir, au cours d'un refroidissement, des phases solides superposées de même nature mais de compositions différentes, la composition du solide n'ayant pas eu le temps de s'homogénéiser [18].

#### 3.1.4.1 Composants miscible en toutes proportions dans les deux phases:

Les diagrammes les plus simples sont ceux qui correspondent à une miscibilité totale des composants aussi bien à l'état solide qu'à l'état liquide. Ces diagrammes sont de trois formes [18]: le fuseau simple (Figure 3-4a), les diagrammes à maximum (Figure 3-4b) et à minimum (Figure 3-4c).

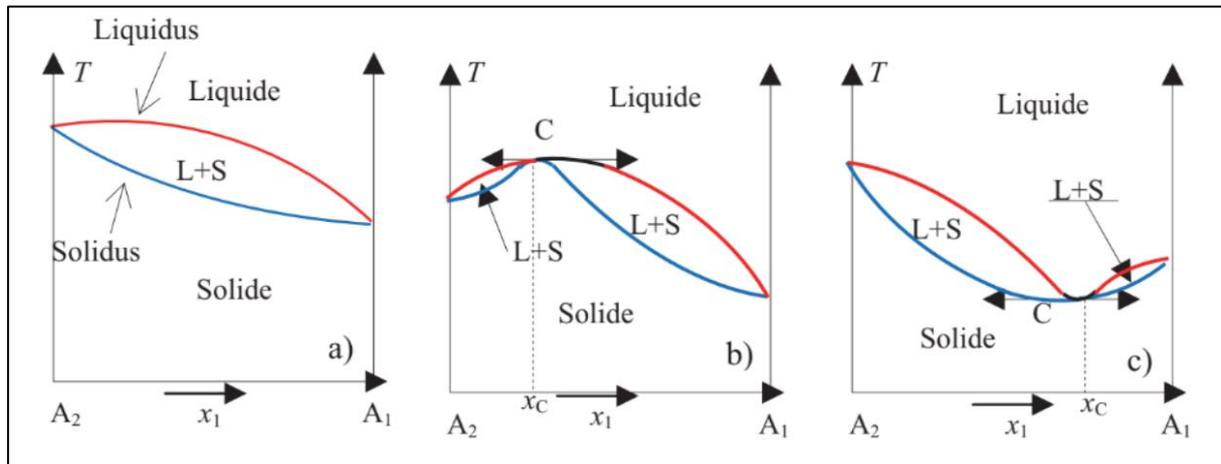


Figure 3-4 : Diagramme de fusion avec miscibilité complète en phases solide et liquide [19]

Le diagramme de fuseau simple est caractérisé par un "fuseau de solidification" délimité par deux courbes correspondant l'une au début de solidification (liquidus) et l'autre à la fin de solidification (solidus). Ces deux courbes aboutissent aux températures qui correspondent aux températures de solidification (ou de fusion) des deux métaux purs. Le fuseau compris entre le liquidus et le solidus correspond à la coexistence de deux phases constituées l'une par un liquide et l'autre par des cristaux formés par une solution solide de substitution de structure cristalline identique à celle des métaux  $A_1$  et  $A_2$ .

### 3.1.4.2 Équilibres entre un solide et un liquide avec démixtion de la phase solide

La miscibilité totale à l'état solide est tout de même assez exceptionnelle et l'on est le plus souvent confronté à des systèmes qui présentent une miscibilité nulle ou partielle à l'état solide d'où la possibilité de mélanges triphasés.

Par exemple, la Figure 3-5 montre le diagramme de fusion dans le cas où les deux solides sont totalement immiscibles, les deux liquides étant totalement miscibles. Cette configuration fait apparaître un point eutectique E. En ce point il se produit un équilibre invariant qui s'écrit dans le sens du refroidissement [18]:



Sur le diagramme, la zone solide a été artificiellement séparée en deux zones par le tracé en pointillé de la verticale passant par E. Cette verticale n'est pas une courbe du diagramme puisque des deux côtés on trouve la présence d'un mélange de cristaux des deux corps purs  $A_1$ , et  $A_2$ , tout comme le mélange eutectique. Cependant, sur le plan textural, le mélange correspondant à la composition eutectique est formé de cristaux de  $A_1$ , et  $A_2$  de dimensions très différentes des autres cristaux, ils sont généralement beaucoup plus fins et l'on distingue

nettement, dans le cas des métaux, ce mélange des autres cristaux par examen métallographique.

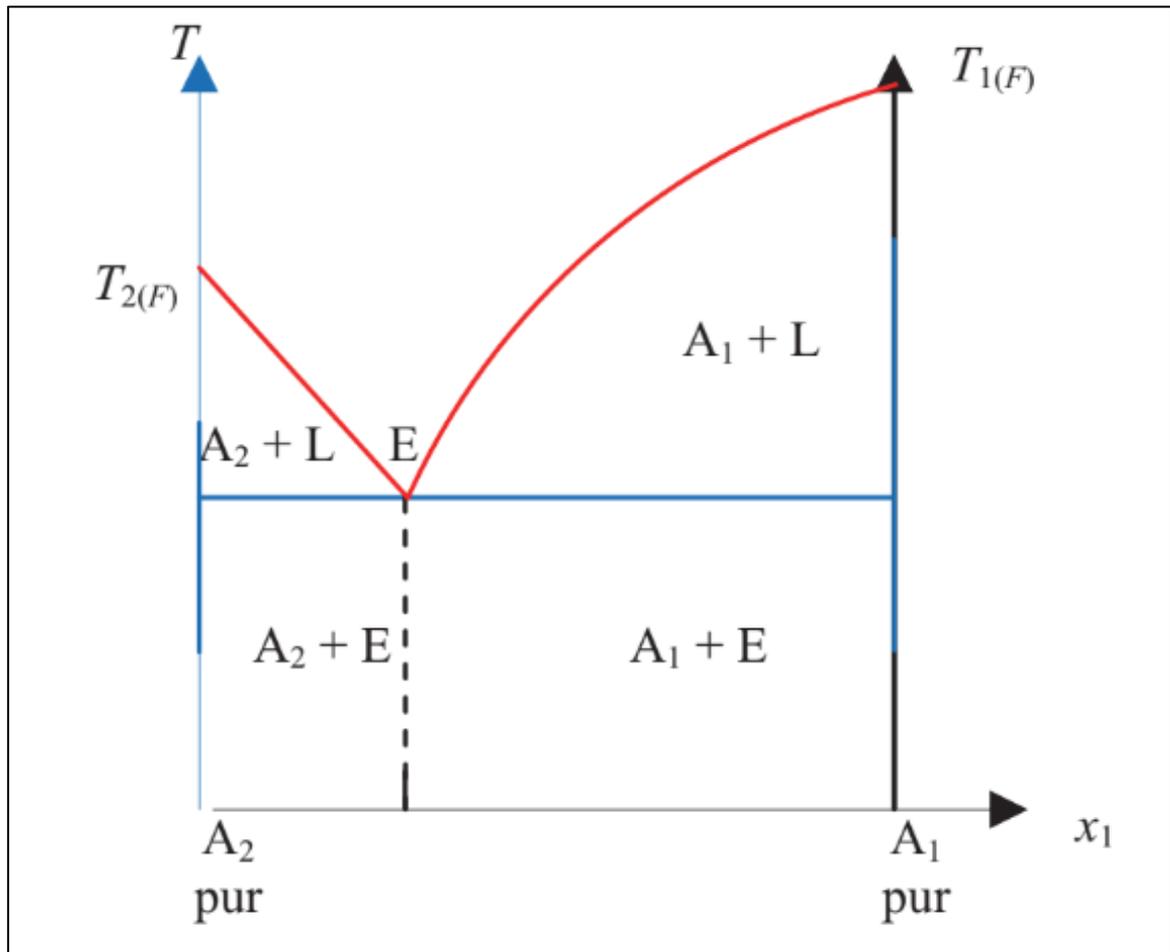


Figure 3-5 : Diagramme de fusion avec eutectique [19]

L'amélioration des techniques d'étude montre que finalement la non-miscibilité totale est un cas extrêmement rare, surtout dans le cas de mélanges de métaux ou d'oxydes, et que le plus souvent il existe une petite solubilité de chacun des éléments l'un dans l'autre, ce qui se traduit par deux zones monophasées de solutions solides au voisinage des corps purs.

La figure 3-6 donne l'exemple d'un tel diagramme avec eutectique qui est lui même formé d'un mélange des deux solutions solides  $\alpha$  et  $\beta$ .

La réaction invariante à l'eutectique correspond à l'équilibre (écrit dans le sens du refroidissement) :



$\alpha_A$  et  $\beta_B$  désignent respectivement la solution solide riche en constituant  $A_2$  avec sa composition au point A et la solution solide riche en constituant  $A_1$ , avec sa composition au point B.

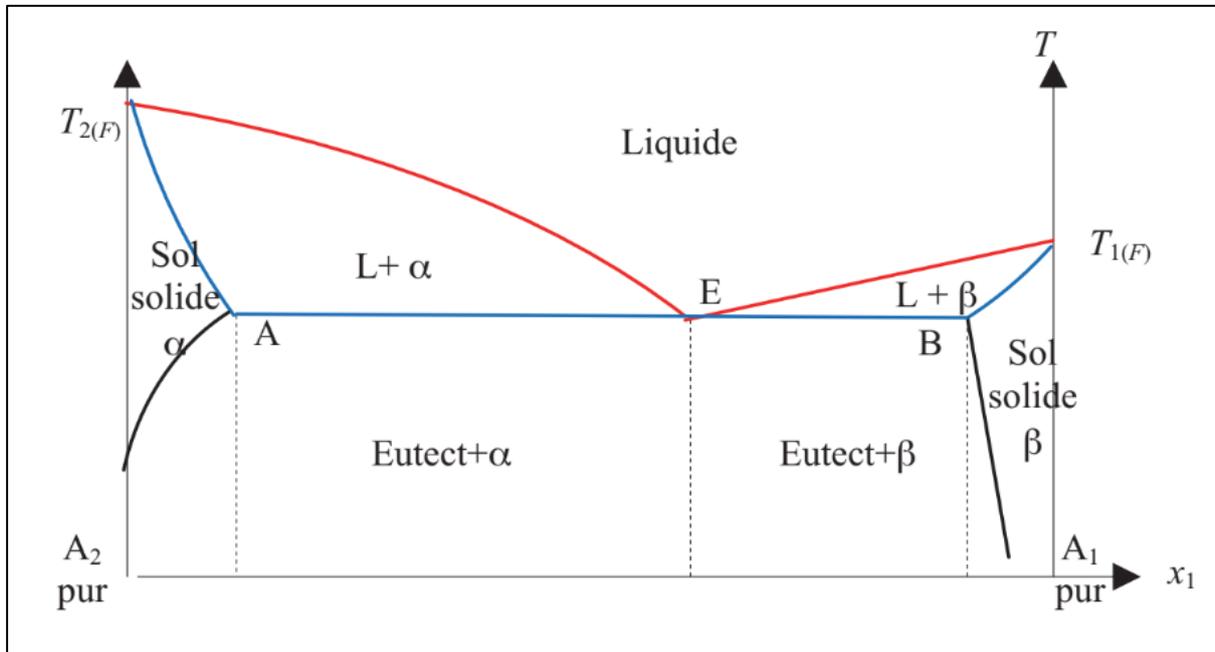


Figure 3-6 : Diagramme à eutectique avec miscibilité partielle à l'état solide [19]

Comme précédemment la verticale passant par E n'appartient pas au diagramme, elle permet simplement de distinguer le mélange eutectique qui présente les mêmes microstructures que celles signalées plus haut (grains très fins).

Le diagramme comporte alors le plus souvent, en complément du liquidus et du solidus, la limite de la lacune de miscibilité à l'état solide, lacune interrompue aux hautes températures par la diffusion. Dans le cas la figure, les courbes de solubilité à l'état solide montrent des solubilités normales (qui augmentent avec la température) par opposition aux solubilités rétrogrades qui se traduiraient par des pentes de signes opposés que l'on rencontre parfois [18].

La Figure 3-7 montre un diagramme de fusion avec la présence d'un point péritectique. Le mélange des solutions  $\alpha$  et  $\beta$  qui se dépose au-dessous du point P présente les mêmes caractéristiques microstructurales qu'un eutectique (grains très fins). La réaction péritectique fournit au point P, à la fusion, la deuxième solution solide à partir du liquide de composition correspondant au point T et de la première solution solide avec la composition du point B, ce qui s'écrit dans le sens du refroidissement suivant :



Eq3-3

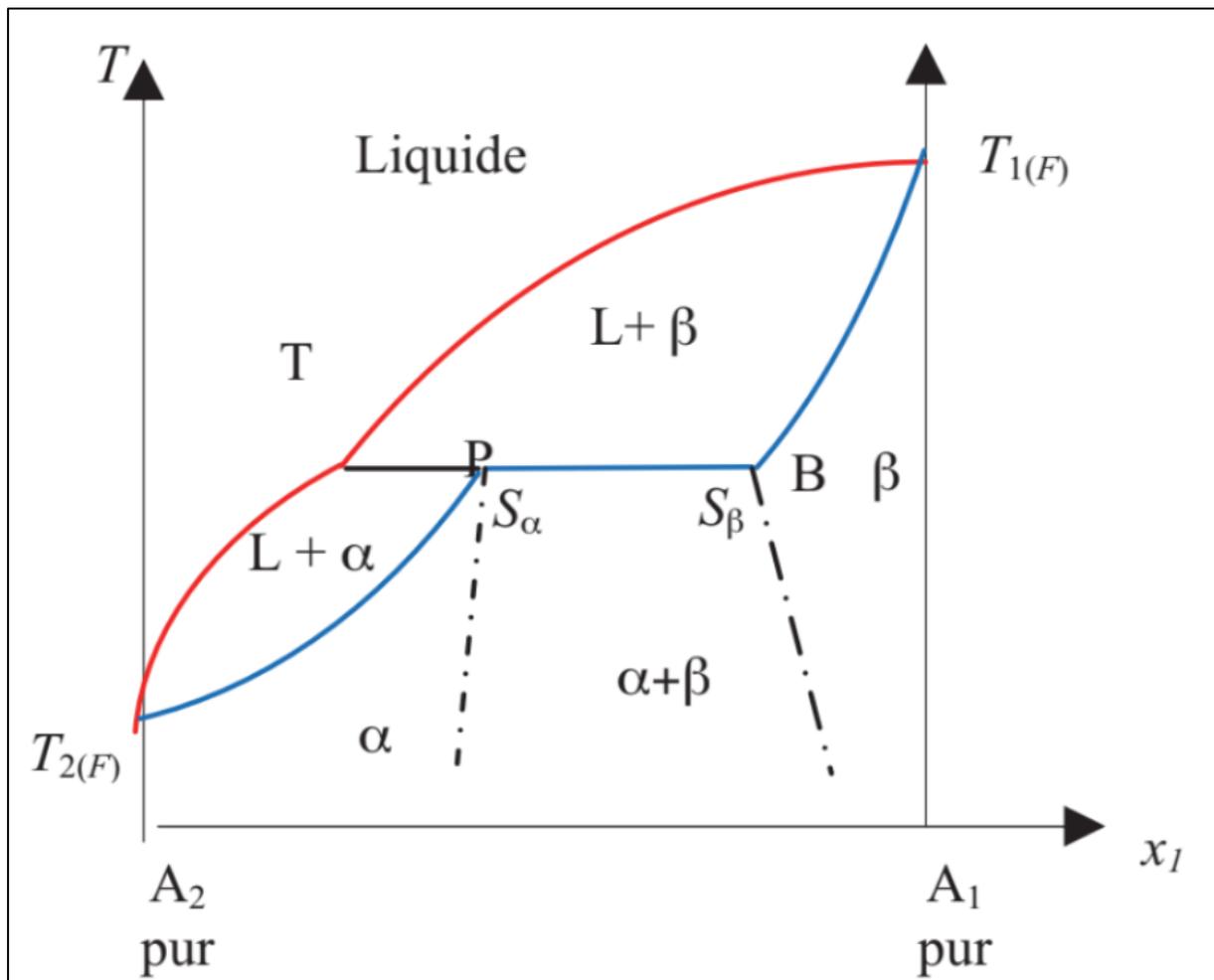


Figure 3-7 : Diagramme à péritectique avec miscibilité partielle à l'état solide [19]

### 3.1.4.3 Équilibres entre un solide et un liquide avec démixtion de la phase liquide

Quelquefois les diagrammes précédents se compliquent avec par exemple l'apparition d'une lacune de miscibilité dans la phase liquide (figure 3.8) qui révèle deux points triphasés A et B, avec l'équilibre invariant :



On est alors amené à considérer deux phases liquides  $L_1$  et  $L_2$  de compositions différentes et qui se confondent au-dessus du point critique K [18].

### 3.1.4.1 Réactions triphasées en systèmes liquide-solide

En fait, suite à la possibilité de mélanges triphasés, on rencontre différents types de réactions invariantes qui, selon la réaction et les phases en présence, portent différents noms.

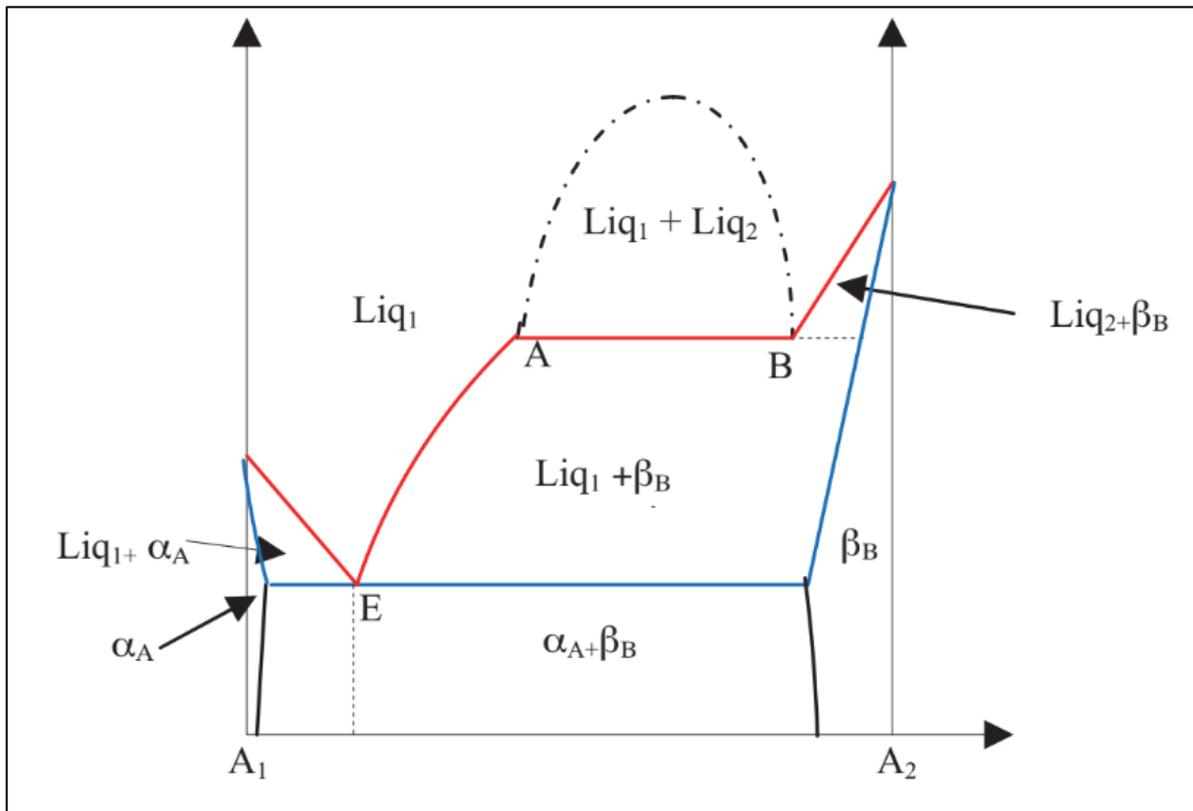


Figure 3-8 : Diagramme à eutectique avec lacune de miscibilité à l'état liquide [19]

### 3.1.4.2 Systèmes avec formations de composés définis

Des composés définis peuvent aussi se former dans les cas de miscibilité non totale à l'état solide. On distingue alors deux cas [18].

Si le composé intermédiaire fond en gardant sa composition, cas de la Figure 3-9, on dit que l'on a un composé défini à fusion congruente. Le diagramme global apparaît comme la juxtaposition de deux diagrammes l'un relatif au système A<sub>2</sub>C et l'autre au système A<sub>1</sub>C. On voit que les deux « demi-diagrammes » de la Figure 3-9 ressemblent au diagramme de la figure 3-6, avec deux eutectiques. Alors que l'eutectique E<sub>1</sub>, sera un mélange des solutions solides α et γ (de A<sub>2</sub> dans C), l'eutectique E<sub>2</sub> est un mélange des solutions solides β et γ de A<sub>1</sub> dans C. Il n'y a pas lieu de distinguer les deux côtés de la verticale passant par C qui n'est pas une courbe du diagramme. Toute la zone correspond en fait à la non-stoechiométrie du composé intermédiaire.

Si le composé intermédiaire se décompose avant de fondre (cas de la figure 3-10), on dit que l'on a affaire à un composé défini à fusion non congruente.

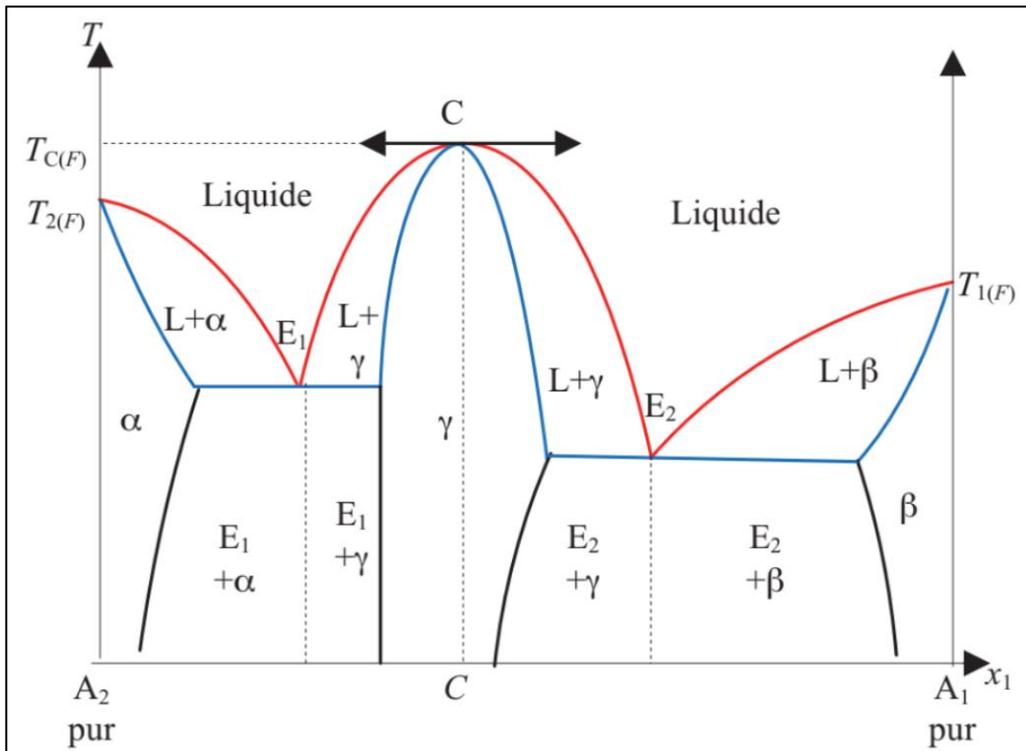


Figure 3-9 : Diagramme de fusion avec composé défini à fusion congruente [19]

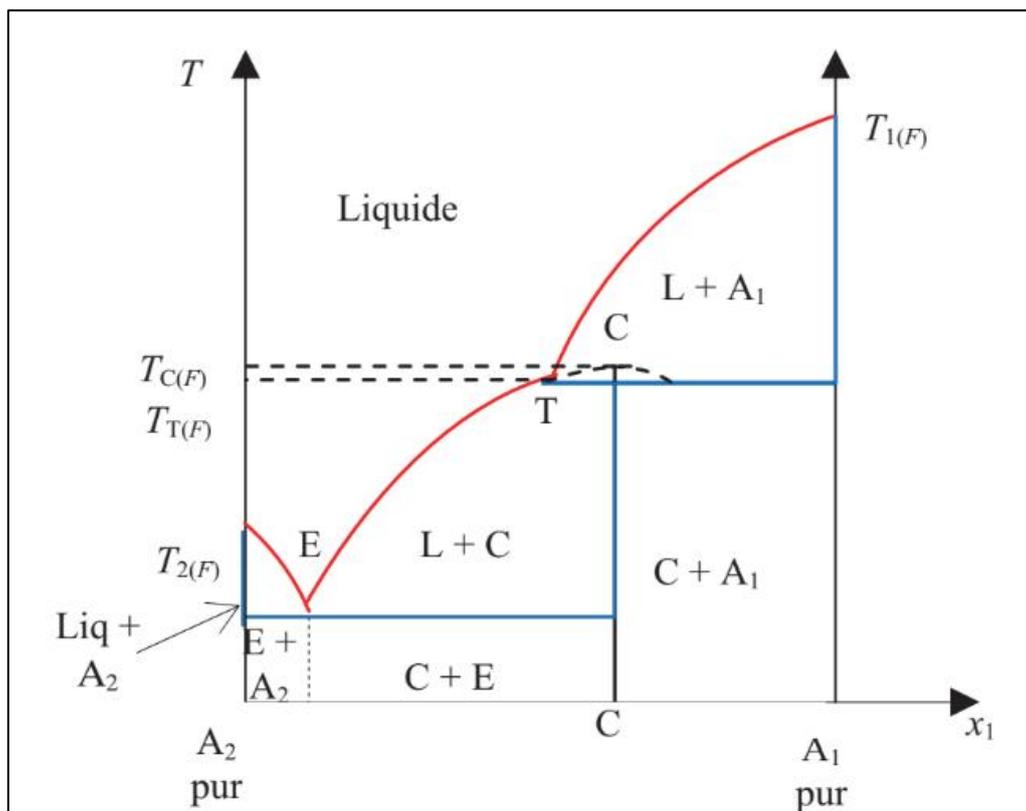


Figure 3-10 : Diagramme de fusion avec composé intermédiaire à fusion non congruente [19]

La branche du liquidus correspondant au dépôt du composé intermédiaire C est alors limitée au point T, au-dessus duquel seul  $A_1$  (ou une solution solide  $\beta$ ) peut se déposer. On peut cependant, par extrapolation, déterminer la température de fusion du composé intermédiaire C. le point Test appelé ici un point de transition. La verticale passant par C est une ligne du diagramme s'il n'y a pas d'écart à la stœchiométrie de C, sinon elle est remplacée par une limite de domaine d'une solution solide  $\gamma$ . Le diagramme alors ne se distingue plus d'un diagramme à péritectique de la figure 3-7 si ce n'est par le fait que la composition d'un des « cristaux limite » correspond exactement à celle de C, c'est –à-dire à un rapport des fractions molaires  $A_2/A_1$  en général simple [18].

#### 3.1.4.3 Diagramme fer-carbone

Le système fer-carbone est théoriquement décrit par le diagramme fer-carbone dans lequel le carbone, insoluble dans le fer  $\alpha$  précipiterait sous forme de graphite. Mais, dans le domaine des aciers ( $C < 2,11$  %, environ) non alliés, l'expérience révèle qu'il n'en est pas ainsi et que le carbone en excès précipite sous la forme du carbure de fer  $Fe_3C$  appelé cémentite. Il est donc alors normal de considérer le diagramme d'équilibre fer-cémentite dont la Figure 3-11 présente un schéma.

En dehors des domaines de solidification, ce diagramme fer-cémentite fait apparaître [17]:

- 1) sur l'axe des ordonnées, les domaines de température dans lesquels les différentes formes allotropiques du fer pur sont stables ;
- 2) le domaine ABCDEFGHI d'existence du fer  $\gamma$  (dont la limite inférieure IHGF définit le point de transformation symbolisé par  $Ae_1$ ) et qui inclut :
  - le domaine mixte ABC (fer  $\delta$ + fer  $\gamma$ ),
  - le domaine mixte DEFG (fer  $\gamma$  + cémentite),
  - le domaine mixte GHI (fer  $\gamma$  + fer  $\alpha$ ),
  - le domaine ACDGI d'existence du fer  $\gamma$  seul qui est aussi le domaine dans lequel un acier non allié fer-carbone est, à l'état solide, monophasé CFC, tout le carbone étant en solution solide dans le fer  $\gamma$  (phase appelée austénite) et dont la limite inférieure IG définit le point de transformation symbolisé par  $Ae_3$  ;
- 3) la limite DG de solubilité du carbone dans le fer  $\gamma$ .
- 4) le domaine IGFJK d'existence du fer  $\alpha$  (dont la frontière IG définit le point de transformation symbolisé par  $Ae_3$ ) et qui inclut :
  - le domaine mixte IGH (fer  $\alpha$  + fer  $\gamma$ ),

- le domaine mixte HGFJK (fer  $\alpha$  + cémentite),
  - le domaine IHK d'existence du fer  $\alpha$  seul qui est aussi le domaine dans lequel un acier non allié fer-carbone (à très basse teneur en carbone) est, à l'état solide, monophasé CC, le carbone étant en solution solide dans le fer  $\alpha$  (phase appelée ferrite) ;
- 5) la limite HK de solubilité du carbone dans le fer  $\alpha$ .
- 6) l'évolution, en fonction de la teneur en carbone de la limite supérieure IG du domaine mixte fer  $\alpha$  – fer  $\gamma$  (IGH) qui traduit l'influence du carbone sur l'état d'équilibre de l'austénite ; en présence de carbone en solution solide, celle-ci est stable à des températures inférieures à 912 °C. Le carbone stabilise donc l'austénite et, de ce fait, on le dit « gammagène » ;
- 7) l'existence d'un eutectoïde dont les coordonnées sont :

$$C = 0,77\% \text{ à } 727 \text{ °C}$$

et qui est constitué, lors de sa formation à 727 °C, par un agrégat de grains de ferrite (contenant 0,02 % de carbone) et de grains de cémentite Fe<sub>3</sub>C (à 6,69 % de carbone). Dans un alliage fer-carbone, cet agrégat contient en poids (les proportions en volume sont pratiquement identiques) 88,78 % de ferrite et 11,22 % de cémentite (les proportions à 20 °C sont de 88,49 % de ferrite pratiquement sans carbone et 11,51 % de cémentite, cette dernière proportion a augmenté par suite de la précipitation du peu de carbone qui était en solution dans la ferrite à 727 °C). La réaction eutectoïde s'écrit :



Dans les conditions d'équilibre, elle se déroule à la température constante de 727 °C (pour un acier Fe-C non allié) ;

- 8) à l'équilibre à 20 °C, les proportions des phases présentes évoluent avec la teneur en carbone.

Pour l'étude des transformations des aciers, on utilise essentiellement les parties utiles du diagramme Fe-Fe<sub>3</sub>C telles qu'elles sont présentées par la Figure 3-12.

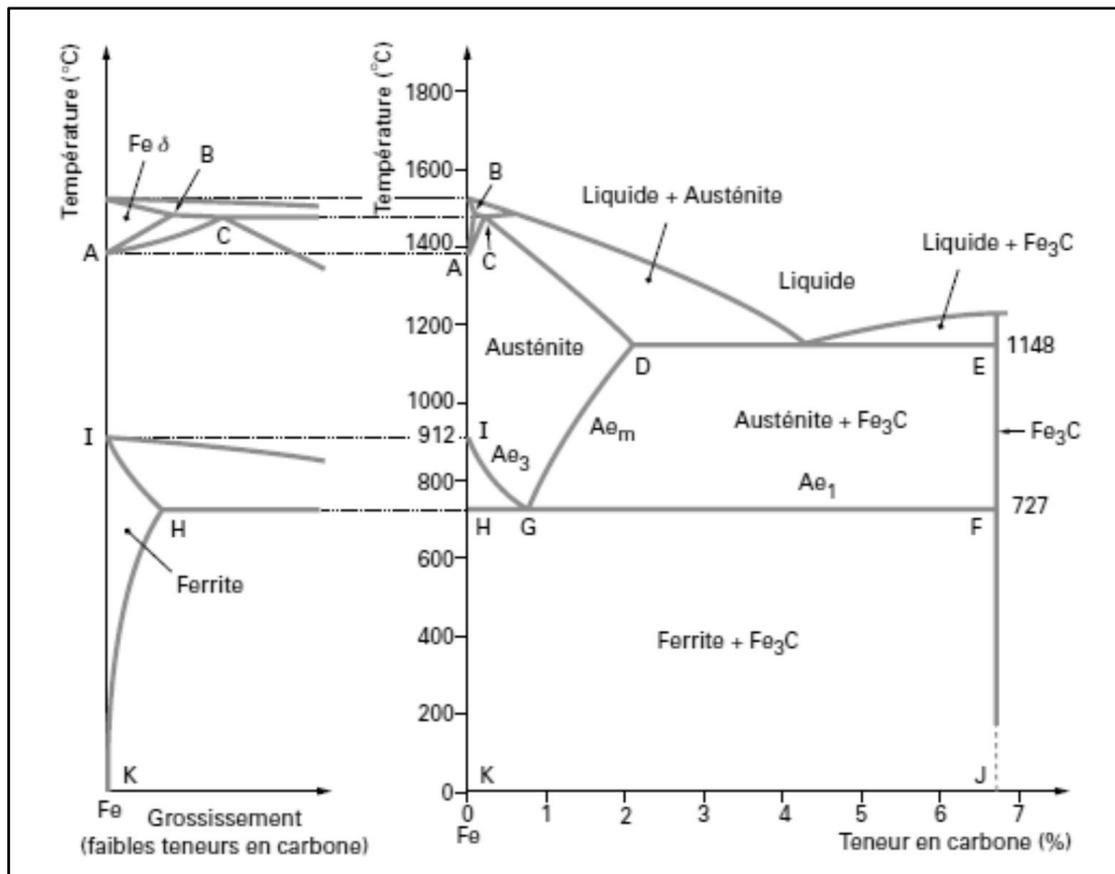


Figure 3-11 : Schémas du diagramme d'équilibre Fe-Fe<sub>3</sub>C [18]

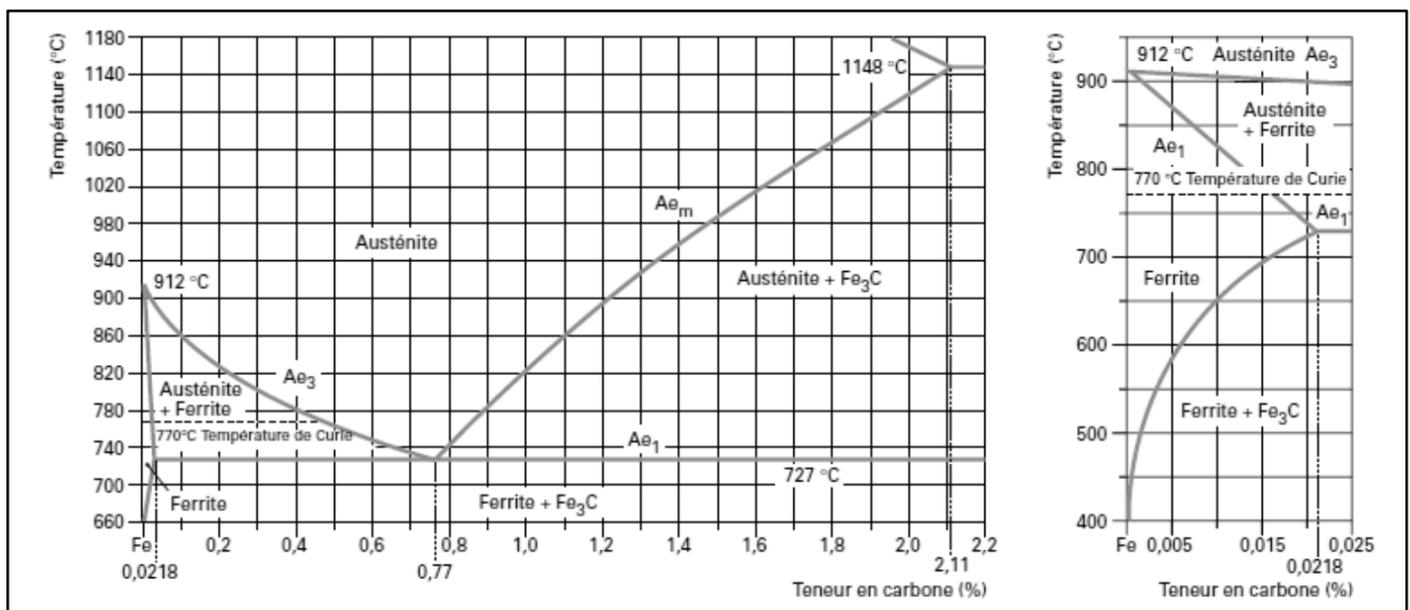


Figure 3-12 : Détails du diagramme d'équilibre fer-carbone (équilibre Fe-Fe<sub>3</sub>C) [18]

### 3.2 Les principales phases intermédiaires dans les aciers

Ce sont des phases dans lesquelles les éléments sont associés pour former une structure différente de celles des éléments purs. L'affinité thermodynamique de cette association dépend de plusieurs facteurs dont les trois principaux sont l'électronégativité, la concentration électronique et l'effet stérique. Deux catégories particulièrement présentes dans les aciers sont distinguées dans la suite [19]:

- Les composés semi-métalliques fondés sur la différence d'électronégativité : carbures, nitrures, carbonitrures, sulfures, phosphures et oxydes.
- les composés  $A_xB_y$  dans lesquels le groupe d'éléments B comprend les métaux de transition dont le fer et le groupe A d'autres métaux.

#### 3.2.1 Carbures et nitrures des métaux de transition

Certains éléments ont une grande affinité pour le carbone, plus élevée que celle du fer. Ils sont dits carburigènes. Ce sont des éléments des groupes IV à VIII du tableau périodique. La position du métal partenaire dans les différents groupes permet de définir des familles ou groupes selon la classification de Goldschmidt [19].

Les métaux des groupes IV (*Ti, Zr, Hf*) et V (*V, Nb, Ta*) forment des carbures de structure cubique type NaCl de type MC. Les métaux du groupe V forment aussi des carbures de type  $M_2C$  de structure orthorhombique [19].

Les métaux de transition en tête des groupes VI (*Cr, Mo et W*) et VII (*Mn*) forment deux carbures  $M_{23}C_6$  et  $M_7C_3$  ( $M = Cr$  ou  $Mn$ ). Les métaux lourds *W* et *Mo* forment des carbures de structure hexagonale de type MC et  $M_2C$  ( $M = W$  ou *Mo*). Notons que l'appellation MC est plutôt réservée aux carbures de structure cubique. Suivant Goldschmidt, le comportement du chrome le rattache à la fois au tungstène et au molybdène et aux derniers éléments de la première série de transition, le nickel et le cobalt [19].

Les métaux de transition du groupe VII (*Fe, Co et Ni*) ont en commun des carbures de type  $M_3C$ , mais seul le carbure  $Fe_3C$  est stable dans les conditions habituelles en métallurgie. Trois carbures métastables sont connus : le carbure de Hägg ou  $Fe_5C_2$ , le carbure  $Fe_7C_3$  similaire à  $Cr_7C_3$  qui lui est stable, et le carbure  $Fe_2C$ - $Fe_3C$ . Le nickel interagit peu avec le carbone [19].

Certains nitrures présentent des similitudes avec les carbures, en particulier, MN et MC (exemple: nitrure de bore cubique BN dans les aciers à outils (Figure 3-13) [20]) et  $M_2N$  et  $M_2C$ . Les principaux nitrures rencontrés dans les aciers sont regroupés dans le Tableau 3-2 [19].

### Chapitre 3: Phases dans les aciers spéciaux et alliages

Tableau 3-2 : Carbures, sulfures et nitrures les plus fréquemment rencontrés dans les aciers [19]

Phases	Symbole de Pearson	Strukturbericht	Groupe d'espace	Prototype
Fe <sub>3</sub> C	oP16	D0 <sub>11</sub>	Pnma	Fe <sub>3</sub> C
χ-Fe <sub>5</sub> C <sub>2</sub> , Hägg	mC28		C2/c	Mn <sub>5</sub> C <sub>2</sub>
ε-Fe <sub>2</sub> C-Fe <sub>3</sub> C	hP*	D <sub>3</sub> <sup>2</sup>	P $\bar{3}$ ml	
Fe <sub>2</sub> C	oP6		Pnnm	CFe <sub>2</sub>
Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	hP80	D10 <sub>1</sub>		Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>
τ-Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , Fe <sub>21</sub> Mo <sub>2</sub> C <sub>6</sub>	cF116	D8 <sub>4</sub>	Fm3m	C <sub>6</sub> Cr <sub>23</sub>
MoC, WC	hP2	Bh	P $\bar{6}$ m2	WC
Mo <sub>2</sub> C, W <sub>2</sub> C, Fe <sub>2</sub> C	hP3	L'3	P6 <sub>3</sub> /mmc	W <sub>2</sub> C
κ-W <sub>3</sub> (Fe, Mn)C			P6 <sub>3</sub> /mmc	W <sub>9</sub> Co <sub>3</sub> C <sub>4</sub>
η-M <sub>6</sub> C, (NiCoFe) <sub>3</sub> (MoWTa) <sub>3</sub> C	cF112	E9 <sub>3</sub>	F d3m	cFe <sub>3</sub> W <sub>3</sub>
ξ-Fe <sub>2</sub> MoC	oP*		P222 <sub>1</sub>	Fe <sub>3</sub> C modifié
VC(V <sub>4</sub> C <sub>3</sub> ), VN, CrN	cF8	B1	Fm3m	NaCl
γ'-Fe <sub>4</sub> N	cP5		Pm3m	CaO <sub>3</sub> Ti
ζ-Fe <sub>2</sub> N	hP3	L'3	P6 <sub>3</sub> /mmc	W <sub>2</sub> C
γ-FeS, CrS	hP4	B8 <sub>1</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	NiAs
α-MnS	cF8	B1	Fm3m	NaCl
Z, NbMoN, TaMoN, NbCrN	tP6	D <sup>7</sup> <sub>4h</sub>	P4/nmm	CaGaN
AlN	cP2	B4	Pm3m	ZnS
β-Cr <sub>2</sub> N (X=N, C)	hP9		P $\bar{3}$ 1m	ε Fe <sub>2</sub> N

La structure des aciers à outils (type d'aciers spéciaux) à l'état recuit est constituée par un agrégat de ferrite plus ou moins alliée et de carbures dont la nature dépend de la composition chimique initiale de l'acier. Ces carbures sont [21]:

- **M<sub>3</sub>C**, cémentite (Figure 3-14) [22] plus ou moins substituée, dans le cas des aciers non alliés pour travail à froid, des aciers alliés pour travail à froid contenant peu d'éléments carburigènes (Cr, Mo, W et V) et des aciers alliés pour travail à chaud contenant du nickel (par exemple 55NiCrMoV7) ;
- **M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>** dans le cas des aciers à outils alliés pour travail à froid résistant à l'usure (X100CrMoV5, X153CrMoV12 et X210Cr12) ;
- **M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>** et M<sub>6</sub>C dans le cas des aciers d'outillage à chaud alliés au chrome et au tungstène (par exemple X30WCrV9-3) ;
- **M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>**, M<sub>6</sub>C et MC dans le cas des aciers à coupe rapide et des quelques aciers d'outillage à chaud très alliés (X38CrMoV5-3, 38CrCoWV18-17-17).

### 3.2.2 Composés intermétalliques

Lorsque deux éléments A et B sont miscibles en toutes proportions et forment une solution solide continue pour certains domaines de concentration, il peut se former des structures. Les composés  $A_3B$ ,  $AB$  sont des exemples de ces nouvelles phases. Le nom de phases intermédiaires est plutôt réservé à celles qui possèdent une structure différente de celle des métaux de base ou des solutions solides terminales. On parle de composé intermétallique lorsque la phase intermédiaire n'existe qu'à l'état ordonné. Ces composés ont un caractère métallique plus ou moins marqué. Leur stabilité dépend de différents facteurs : facteur de valence (ou de concentration électronique), facteur de taille, facteur électrochimique (différence d'électronégativité). La prédominance de ces facteurs permet de classer les phases intermédiaires : phases de Hume Rothery (la structure de certains alliages dépend du nombre d'électrons par atome des composants), phases de Laves et phases complexes.

Ces composés présentent des propriétés intéressantes pour de nombreuses applications. Les composés intermétalliques sous forme de particules dispersées dans une matrice métallique (phénomène de précipitation) modifient de façon notable les propriétés de cette matrice. De nombreux alliages sont durcis par précipitation, (exemple : précipitation des carbures dans les **aciers spéciaux** et des composés intermétalliques dans les **aciers à hautes performances**).

Le caractère métallique des liaisons est majoritairement contrôlé par les électrons non appariés. Du point de vue de la structure atomique fondamentale, les atomes du groupe VIIIA du tableau périodique dits éléments de transition, dont principalement le fer, le nickel et le cobalt, ont une couche d'électrons d pratiquement remplie et sont potentiellement accepteurs d'électrons pour achever le remplissage. A l'inverse les atomes des groupes IVA, VA et VIA dits éléments réfractaires avec le titane, le vanadium, le zirconium, le niobium, le molybdène, le tungstène et le tantale jouent le rôle de donneurs parce qu'ils ont des électrons non appariés. De nombreuses phases intermétalliques se forment entre les éléments de transition et les éléments des groupes IV, V et VI. La plupart des composés peuvent être classés par rapport à des composés à deux éléments avec une stœchiométrie  $A_3B$ ,  $A_2B$ ,  $A_5B_3$ ,  $A_7B_6$ ,  $AB$ . Les éléments de type A sont : Sc, Ti, V, Cr, Y, Zr, Nb, Mo, La, Hf, Ta, W, Ac ; et les éléments de type B sont : Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Au. Les principaux composés rencontrés dans les aciers sont regroupés dans le tableau 2.3.

Tableau 3-3: Composition nominale et structure de composés les plus fréquents [19]

Noms	Formules	Symbole de Pearson	Strukturbericht	Groupe d'espace	Prototype		
Phases de Laves	Fe <sub>2</sub> Mo ( $\lambda$ ), Fe <sub>2</sub> Ti, Fe <sub>2</sub> W, Fe <sub>2</sub> Ta, Fe <sub>2</sub> Nb	hP12	C14	P6 <sub>3</sub> /mmm	MgZn <sub>2</sub>		
	Fe <sub>2</sub> Zr	hP24	C36	P6 <sub>3</sub> /mmc	MgNi <sub>2</sub>		
		cF24	C15	Fd3m	Cu <sub>2</sub> Mg		
	Fe <sub>2</sub> Hf	hP12	C14	P6 <sub>3</sub> /mmm	MgZn <sub>2</sub>		
		hP24	C36	P6 <sub>3</sub> /mmc	MgNi <sub>2</sub>		
		cF24	C15	Fd3m	Cu <sub>2</sub> Mg		
	Phases compactes	$\mu$	(Fe,Co,Ni) <sub>7</sub> (Cr,Mo,W) <sub>6</sub>	hR13	D8 <sub>5</sub>	R3m	Fe <sub>7</sub> W <sub>6</sub>
		$\sigma$	(Fe,Co,Ni)(Cr,Mo,W)	tP30	D8 <sub>b</sub>	P4 <sub>2</sub> /mnm	Cr <sub>46</sub> Fe <sub>54</sub>
		$\pi$	Fe <sub>7</sub> Mo <sub>13</sub> N <sub>4</sub>	cP20	A13		$\beta$ Mn
		$\nu$		oI186	D2h <sup>25</sup>	Immm	Mn <sub>4</sub> Si
$\chi$		Fe <sub>18</sub> Cr <sub>6</sub> Mo <sub>5</sub> Fe <sub>36</sub> Cr <sub>18</sub> Mo <sub>10</sub> , M <sub>18</sub> C	cI58	A12	I43m	$\alpha$ Mn	
P2		Cr <sub>(12-x)</sub> Fe <sub>13</sub> Mo <sub>(2+x)</sub> Ni <sub>3</sub>	mP30	monoclinique	P2	CrFe incliné	
G		Ni <sub>16</sub> Ti <sub>6</sub> Si <sub>7</sub> Ni <sub>16</sub> Nb <sub>6</sub> Si <sub>7</sub>	cfc				
R		(Fe,Co,Ni)CrMo	HR53	A12/C3i <sup>2</sup>	R3	Cr <sub>18</sub> Mo <sub>31</sub> Co <sub>51</sub>	
P		Cr <sub>18</sub> Mo <sub>42</sub> Ni <sub>40</sub>	oP56	A12/D2h <sup>16</sup>	Pbnm	Cr <sub>9</sub> Mo <sub>21</sub> Ni <sub>20</sub>	
		TiS	hP4		P6 <sub>3</sub> /mmc	NiAs	
H, Y, $\tau$	Ti <sub>4</sub> C <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ou TiSC	hP16	D0 <sub>24</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	Ni <sub>3</sub> Ti/AlN <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub>		
Composés A <sub>3</sub> B	$\gamma'$	Ni <sub>3</sub> Al	cP4	L1 <sub>2</sub>	Pm3m	Cu <sub>3</sub> Au	
	$\gamma''$	(NiCrFe) <sub>3</sub> (NbMoTiAlTa)	tI8	D0 <sub>22</sub>	14/mmm	Al <sub>3</sub> Ti	
	$\eta$	Ni <sub>3</sub> Ti	hP16	D0 <sub>24</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	Ni <sub>3</sub> Ti	
	$\delta$	Ni <sub>3</sub> Nb	tI8	D0 <sub>22</sub>	14/mmm	Al <sub>3</sub> Ti	
	$\beta$	Ni <sub>3</sub> Nb	oP8	B2/B31	Pnma	BFe	
			/D0a	/Pmmn	MnP		
	$\epsilon$	(NiFeCo) <sub>3</sub> (NbTi)	hP8	D0 <sub>19</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	Ni <sub>3</sub> Sn	
$\beta$	NiAl	cP2	B2	Pm3m	CsCl		

Friauf a introduit en 1927 l'idée de considérer la structure de composés comme des polyèdres formés par des groupes de 16 atomes en un arrangement de compacité maximale de sphères dures de même diamètre dans le système cubique. Les polyèdres sont, en fait, des tétraèdres dont les quatre sommets ont été tronqués. Puis Laves fut le premier à étudier en 1934 certaines structures par référence au polyèdre de Friauf. Différentes structures de phases peuvent se décrire par des empilements particuliers de polyèdres de coordination CN16 ou polyèdres de Friauf. La séquence d'empilement détermine le type de structure. Ces phases compactes ainsi décrites ont été appelées phases de Laves.

Les composés de type A<sub>2</sub>B sont les plus nombreux dans les aciers car le fer forme de telles phases avec tous les éléments des groupes IV, V et VI sauf le vanadium. Parmi ces composés, il faut distinguer les phases qui ont les structures cristallographiques C14, C15 et

C36 et constituent le groupe des phases de Laves. Plusieurs de ces phases ont une stœchiométrie rigoureuse entre les éléments A et B où A est l'élément de transition.

Dans de nombreux cas autres que les phases de Laves, la densité électronique et, dans une moindre mesure, le facteur de taille conditionnent la structure de composés tels que  $\sigma$ ,  $\chi$ ,  $\delta$ , G, R et P. La phase  $\sigma$ , de type Fe-Cr, peut être classée dans les composés  $A_2B$  bien que la stœchiométrie soit moins bien définie avec une formule comprise entre  $A_4B$  et  $AB_4$ . Certaines phases intermétalliques complexes comme  $\chi$ , G, R sont présentes dans les alliages à multiples éléments. Elles sont mal connues au point de vue métallurgique quant à l'étendue de leur domaine d'existence en composition et en température.

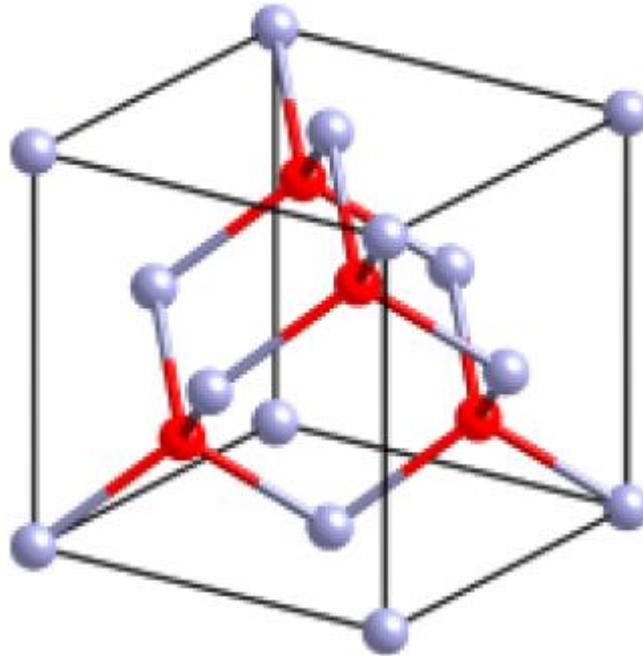


Figure 3-13 : La cellule unitaire de nitrure de bore cubique BN (les atomes de bore sont rouges) [21]

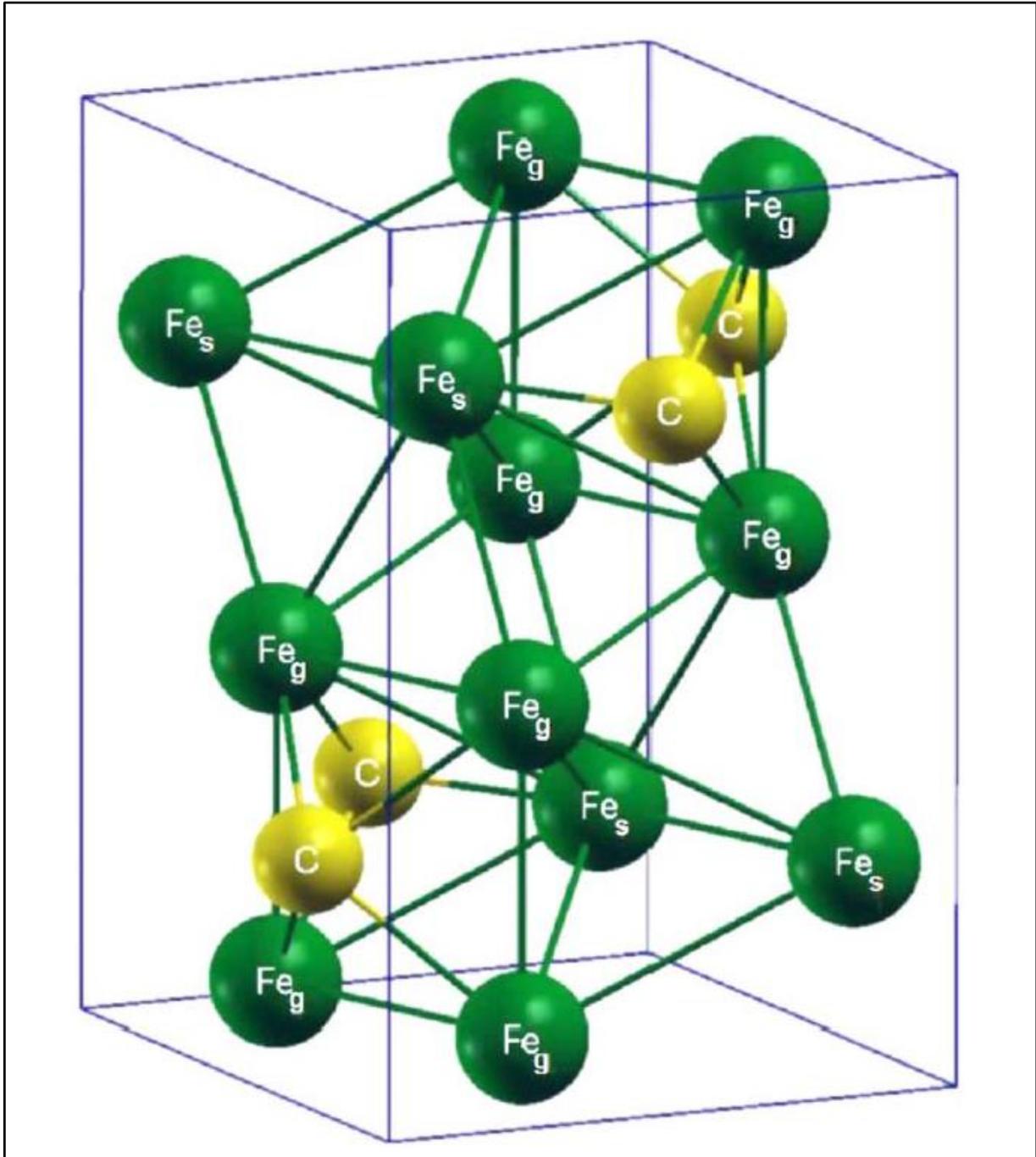


Figure 3-14 : La cellule unitaire de la cémentite Fe<sub>3</sub>C. Les huit atomes de fer en positions générales (Fe<sub>g</sub>) et quatre atomes de fer en positions spéciales (Fe<sub>s</sub>) [23]

Les composés de type A<sub>3</sub>B (exemple Ni<sub>3</sub>Ti (Figure 3-15) [23]) se rencontrent souvent dans les aciers riches en nickel de la famille des **superalliages**. Diverses structures en résultent, les plus courantes sont de type L1<sub>2</sub>, D0<sub>22</sub>, et D0<sub>24</sub>.

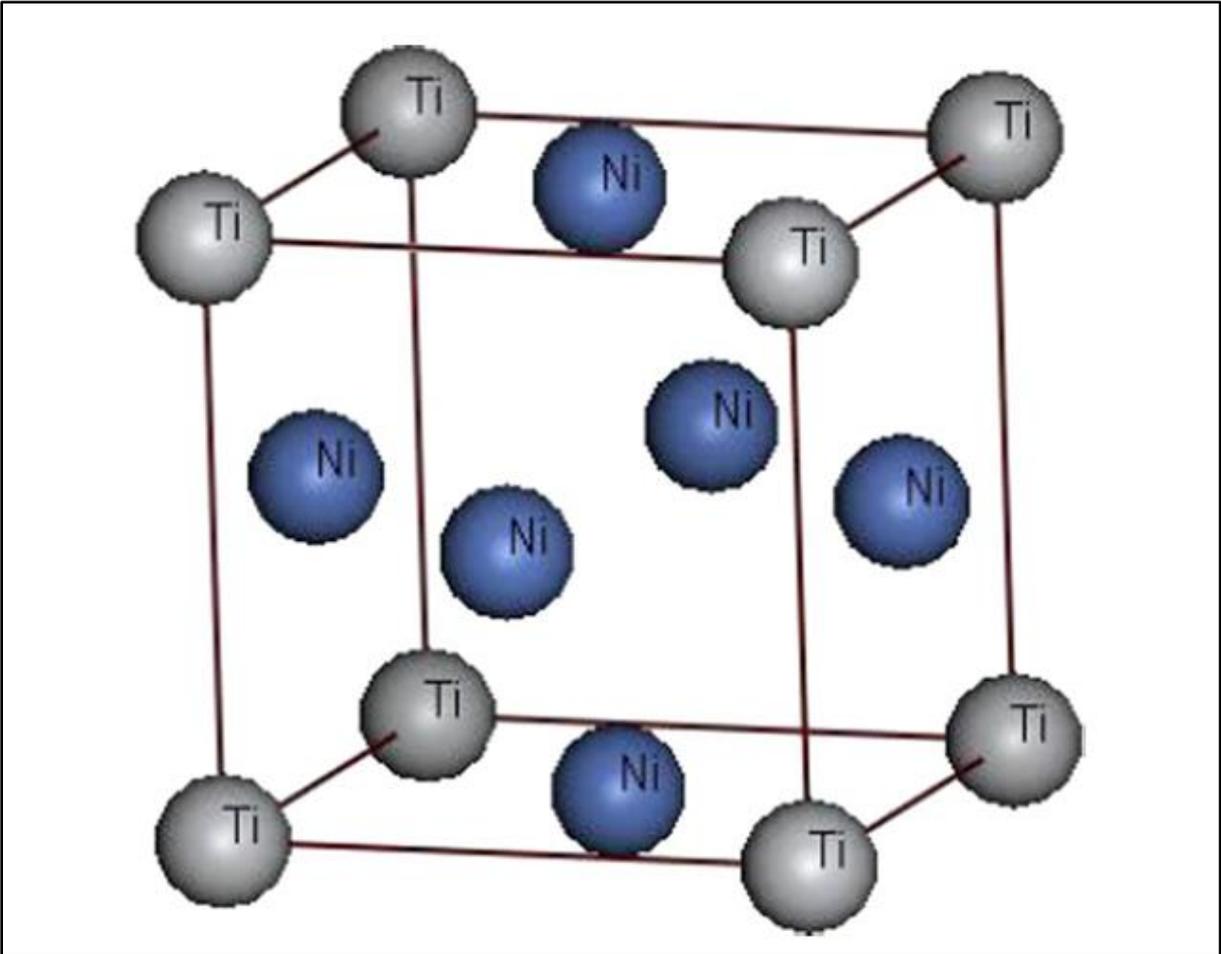


Figure 3-15 : La cellule unitaire du composé intermétallique Ni<sub>3</sub>Ti [24]

## **Chapitre 4 : Particularités des transformations de phases dans les aciers spéciaux et alliages**

### 4.1 Formation de l'austénite lors du chauffage

Nous partons ici de l'état adouci voisin de l'équilibre à la température ambiante, c'est-à-dire de l'état ferrite + agrégat eutectoïde pour aller vers l'état austénitique stable à haute température en provoquant la transformation.

#### 4.1.1 Transformations $\alpha \rightarrow \gamma$ en conditions d'équilibre

##### 4.1.1.1 Cas des alliages Fe-C

Le diagramme d'équilibre fer-carbone (Figure 3-12) montre qu'à l'exception des alliages dont la teneur en carbone est inférieure à 0,02 %, les aciers subissent, au chauffage, la transformation eutectoïde suivie (sauf pour les aciers à 0,77 % C) soit (si  $0,02 \leq C \% < 0,77$ ) par une étape de transformation de la ferrite restante en austénite, soit (si  $0,77 < C \% \leq 2,11$ ) par une étape de mise en solution de la cémentite non encore dissoute.

##### a) Transformations des aciers à très basses teneurs en carbone $C \% < 0,02$ :

Trois domaines de température doivent être considérés (Figure 4-1) [17]:

- entre 20 °C et une température variable avec la teneur en carbone mais au plus égale à 727 °C (limite KH), le peu de carbone présent sous forme de  $Fe_3C$  se met progressivement en solution dans le fer  $\alpha$  ;
- entre une température variable avec la teneur en carbone, mais comprise entre 727 °C et 912 °C (limite IH) et une température variable avec la teneur en carbone, mais comprise entre 900 et 912 °C (limite IH'), la ferrite se transforme en austénite provisoirement enrichie en carbone aux dépens de la ferrite non encore transformée puis homogénéisée par la diffusion (admise comme étant totale dans les conditions d'équilibre) ;
- au-dessus de la température de fin de formation de l'austénite et jusqu'au début de la transformation fer  $\gamma \rightarrow$  fer  $\delta$  (température supérieure à 1 394 °C), la poursuite du chauffage n'engendre que le grossissement des grains d'austénite, grossissement d'autant plus rapide que la température est plus élevée.

##### b) Transformation eutectoïde à $C \% = 0,77$

Entre 20 °C et 727 °C, une faible partie de la cémentite se dissout dans la ferrite pour porter sa teneur à 0,02 % puis toute la transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$  se produit à 727 °C selon la réaction eutectoïde [17]:



Cette réaction provoque la formation isotherme de l'austénite dont l'homogénéisation est totale à 727 °C dans les conditions d'équilibre.

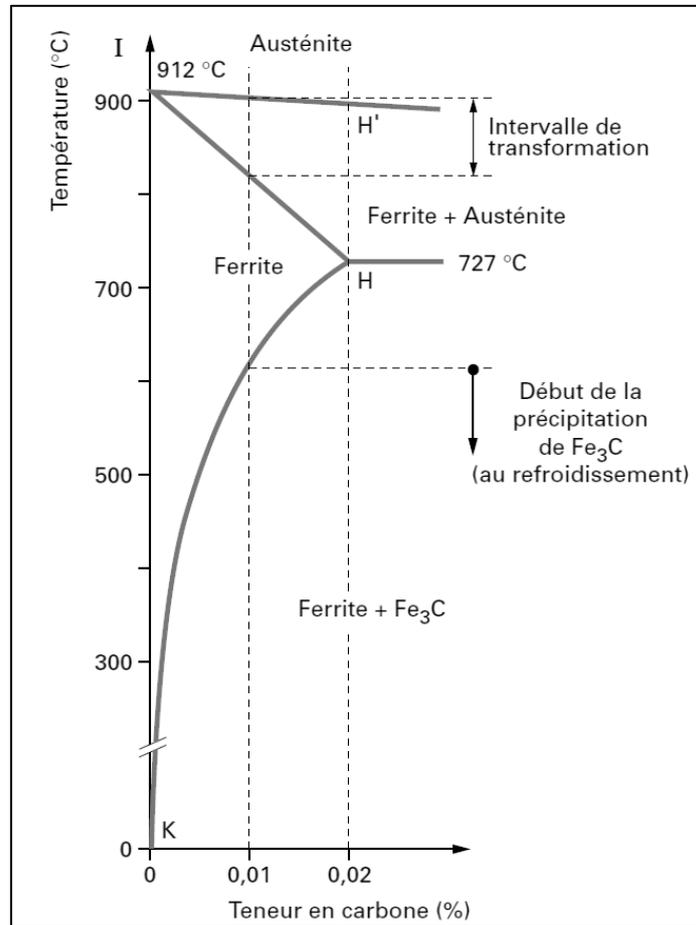


Figure 4-1 : Transformations à l'équilibre d'un acier à 0,01 % C [18]

### c) Transformations des aciers à $0,02 < C \% < 0,77$

Le diagramme d'équilibre (Figure 4-2) montre que la transformation se fait en trois étapes [17]:

- Entre 20 °C et 727 °C, la ferrite s'enrichit légèrement (cet enrichissement très limité ne dépasse pas 0,02 %) et progressivement en carbone par mise en solution d'une faible partie de la cémentite présente ;
- À 727 °C, la réaction eutectoïde se développe en consommant toute la cémentite présente mais seulement la quantité de ferrite nécessaire pour que l'austénite formée contienne 0,77 % de carbone ;
- Entre 727 °C et une température variable avec la teneur en carbone mais comprise entre 727 °C et 900 °C, la ferrite restante se transforme progressivement en austénite ; au moment de sa formation, cette austénite a la teneur en carbone de la

ferrite, c'est-à-dire au maximum 0,02 % ; la diffusion (supposée totale ici) assure l'homogénéisation de la répartition du carbone dans toute l'austénite ;

Au-dessus de la limite de température à laquelle disparaissent les dernières traces de fer  $\alpha$ , seul intervient le grossissement des grains d'austénite dans la mesure où on n'atteint pas la température de début de la transformation fer  $\gamma \rightarrow$  fer  $\delta$  (si  $C < 0,17\%$ ) ou le début de fusion (si  $C > 0,17\%$ ).

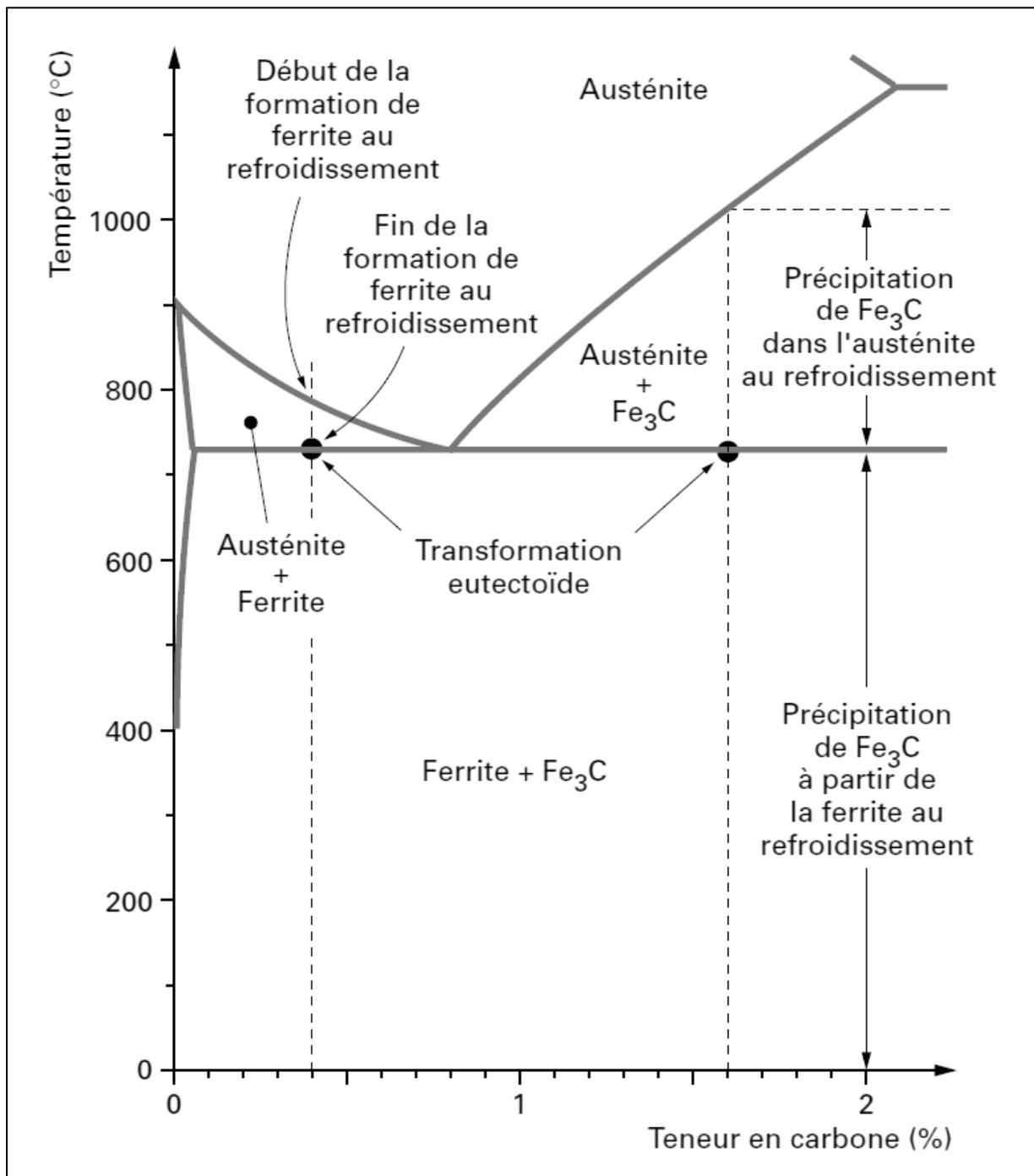


Figure 4-2 : Transformations à l'équilibre d'un acier à 0,4 % C et d'un acier à 1,6 % C [18]

### d) Transformations des aciers à $0,77 < C \% \leq 2,11$

Le diagramme d'équilibre (Figure 4-2) montre que la transformation se fait en trois étapes [17]:

- Entre 20 °C et 727 °C, la ferrite s'enrichit légèrement (au maximum 0,02 %) et progressivement en carbone par mise en solution d'une faible partie de la cémentite présente ;
- À 727 °C, la réaction eutectoïde se développe en consommant toute la ferrite présente et seulement la quantité de cémentite nécessaire pour que l'austénite formée contienne 0,77 % de carbone ;
- Entre 727 °C et une température variable avec la teneur en carbone mais comprise entre 727 °C et 1 148 °C, la cémentite restante se dissout progressivement dans l'austénite, la diffusion supposée totale assure l'homogénéisation de la teneur en carbone de cette dernière ;

Au-dessus de cette limite de température, seul peut se produire le grossissement des grains d'austénite dans la mesure où on n'atteint pas la température de début de fusion.

#### 4.1.1.2 Cas des alliages Fe-C-X

Deux cas doivent être considérés ici [17]:

- l'élément d'alliage X n'est pas carburigène ;
- l'élément d'alliage X est carburigène.

Si l'élément X n'est pas carburigène, les différentes étapes des transformations au chauffage en condition d'équilibre restent semblables à celles décrites pour les alliages Fe-C, mais les limites en teneur en carbone et en température subissent l'influence de la présence de l'élément d'alliage dans les conditions décrites plus haut.

Si l'élément X est carburigène, la ferrite, lors du chauffage, se transforme en austénite et les carbures se mettent généralement en solution dans des domaines de température qui, tout en se chevauchant, peuvent être différents (la fin de la mise en solution des carbures peut se faire à plus haute température que celle à laquelle s'achève la formation de l'austénite). Cette mise en solution peut, parfois, être précédée d'un changement de composition des carbures, changement qui se produit dans un autre intervalle de température. En général, on constate que la présence de carbures non encore dissous retarde le grossissement des grains d'austénite.

### 4.1.2 Transformations $\alpha \rightarrow \gamma$ hors équilibre

Pour étudier les développements de la transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$  dans des conditions hors équilibre, on calque la pratique industrielle en procédant à des chauffages plus ou moins rapides ou plus ou moins lents au cours desquels, on détermine les changements structuraux qui se produisent. On effectue ainsi une étude dite en « chauffage continu ».

Mais pour compléter, on procède aussi à une analyse du déroulement des transformations au cours d'un chauffage rapide arrêté à différentes températures et suivi de maintiens isothermes de durée variable à ces températures. On réalise ainsi l'étude dite en « conditions isothermes ».

Notons que l'on constate que ce sont les cinétiques propres des processus de germination et de croissance de l'austénite à partir des grains de ferrite, comme ceux de mise en solution des carbures dans l'austénite déjà formée, qui vont contrôler le déroulement des transformations [17].

#### 4.1.2.1 Transformations $\alpha \rightarrow \gamma$ hors équilibre au cours d'un chauffage continu

##### ➤ Cas d'un acier allié

L'influence de la rapidité du chauffage reste semblable pour un acier hypoeutectoïde peu allié du type 35 CrMo 4 (Figure 4-3). Toutefois, on voit qu'alors la mise en solution des carbures formés avec les éléments d'alliage carburigènes s'étend sur un plus grand intervalle de température que celui de transformation de la perlite. Dans l'exemple donné, la température  $A_{c3d}$  semble correspondre à la fois à la fin de transformation de la ferrite et à la fin de mise en solution des carbures de Cr et Mo. Cela n'est probablement qu'un concours de circonstances car si on considère le cas d'un acier allié hypereutectoïde, la difficulté rencontrée pour mettre en solution les carbures spéciaux accroît la sensibilité à l'accélération du chauffage de telle sorte que la fin de dissolution n'intervient qu'au-delà de  $A_{c3d}$ . Alors, comme le montre la Figure 4-4 relative à un acier du type 100 Cr 6, la température limite de mise en solution des carbures s'élève beaucoup lorsque la rapidité du chauffage augmente entraînant dans son évolution la limite à franchir pour obtenir une austénite de composition homogène. Par contre, l'intervalle de température dans lequel la ferrite se transforme (tandis que les carbures commencent à se mettre en solution) s'élargit très peu et est seulement déplacé vers des températures peu élevées [17].

La mise en solution des carbures étant le processus dont la cinétique conditionne l'évolution de la température de fin d'austénitisation, on conçoit que l'état structural initial de

l'acier ait une influence très sensible sur la position des courbes du diagramme de transformation en chauffage continu. Le Tableau 4-1 donne un exemple de ces évolutions pour un acier du type 50 CrMo 4. Pour des conditions de chauffage données, le décalage vers de hautes températures est d'autant plus important que les carbures, à l'état initial, sont plus gros et plus globulaires et ont une composition plus proche de l'état d'équilibre.

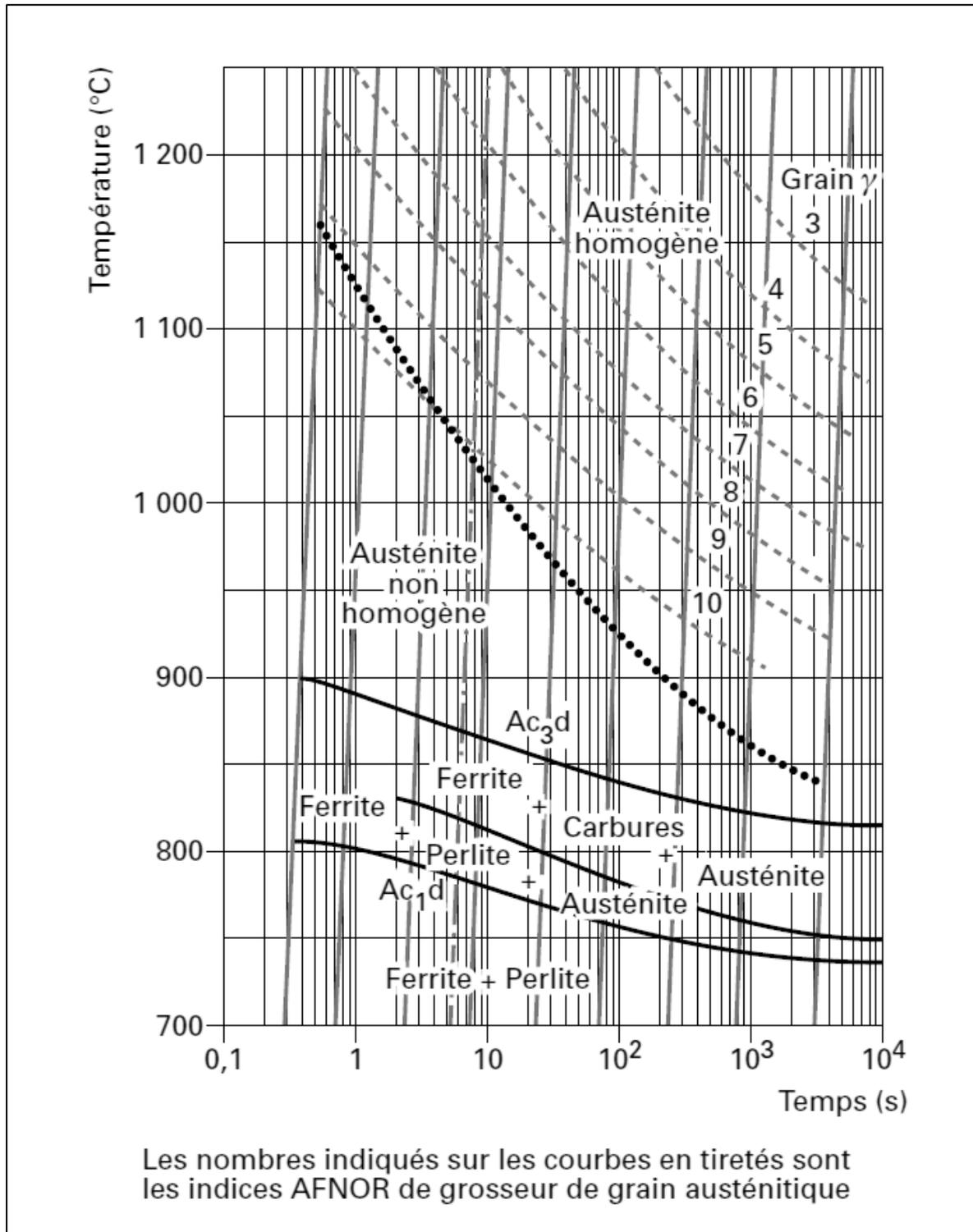


Figure 4-3 : Diagramme de transformation en chauffage continu d'un acier peu allié du type 35 CrMo 4 (0,34 % C - 1,07 % Cr - 0,17 % Mo) [18]

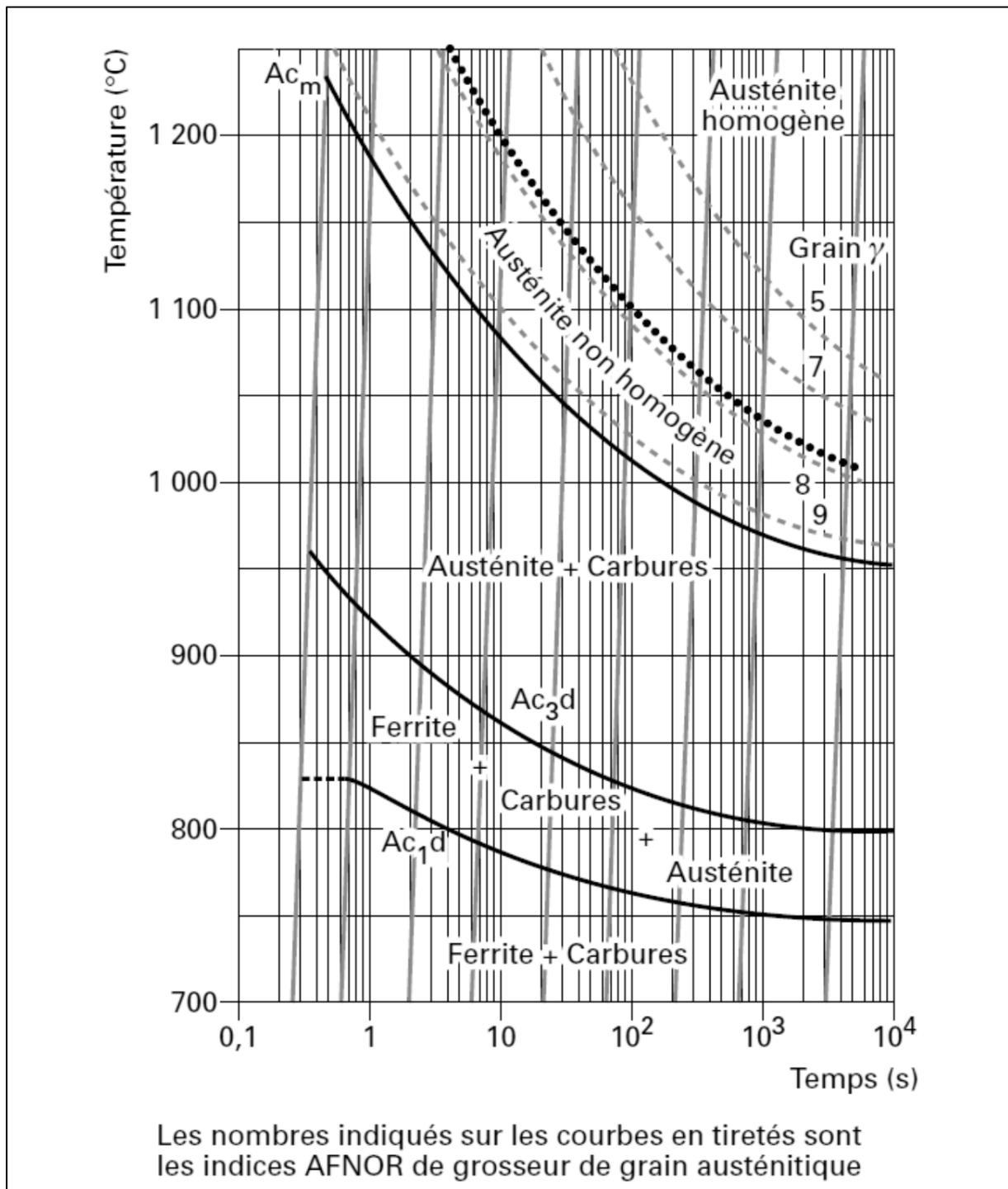


Figure 4-4 : Diagramme de transformation en chauffage continu d'un acier du type 100 Cr 6 (1 % C - 1,52 % Cr) [18]

Tableau 4-1 : Températures de transformation au cours d'un chauffage à 100 °C/s d'un acier de type 50 CrMo 4 (0,51 % C - 1,06 % Cr - 0,21 % Mo) [18]

Structure initiale avant chauffage	Température de fin de Transformation de la ferrite (°C)	Température de fin de dissolution des carbures (°C)
ferrite + carbures globulisés	880	1170
ferrite + perlite grossière	840	995
ferrite + perlite lamellaire	835	980
ferrite + perlite fine	820	980
bainite	800	950
martensite revenue à 710 °C	860	1075
martensite revenue à 500 °C	800	970
martensite non revenue	790	950

### 4.1.2.2 Transformations $\alpha \rightarrow \gamma$ hors équilibre avec chauffages rapides et maintiens isothermes

La Figure 4-5 en donne un exemple pour un acier du type 35 CrMo 4 [17]. Des courbes complémentaires définissent :

- La durée du maintien nécessaire pour que la composition de l'austénite soit uniforme ;
- La durée du maintien à la fin de laquelle la grosseur des grains d'austénite correspond à certaines valeurs de l'indice caractéristique.

Les courbes du diagramme tendent toutes, pour les durées très courtes, vers les niveaux de température auxquels se produisent les phénomènes correspondants au cours du chauffage continu et qui figurent donc sur le diagramme de transformation en chauffage continu (Figure 4-3).

Un tel diagramme en conditions isothermes montre que, à partir des conditions de chauffage que l'on a adoptées pour le tracer :

- les transformations, si elles n'étaient pas achevées à la température d'arrêt du chauffage, se poursuivent au cours du maintien et se terminent pour des durées de ce dernier d'autant plus courtes que la température est plus élevée ;

- le processus d'homogénéisation de l'austénite comme le grossissement des grains d'austénite se poursuivent eux aussi au cours des maintiens et ce d'autant plus longtemps que la température est plus basse ;
- un très court maintien peut permettre de réaliser l'homogénéisation de l'austénite et éviter donc de porter le métal à une température trop élevée. Ainsi, par exemple, pour un acier du type 100 Cr 6, chauffé à 130 °C/s (Figures 4-4 et 4-6) [17], l'homogénéité de composition de l'austénite pourra être obtenue :
  - par chauffage à 1 200 °C sans maintien, mais aussi,
  - par chauffage à 1 150 °C avec 1 s de maintien,
  - par chauffage à 1 100 °C avec 4 s de maintien.

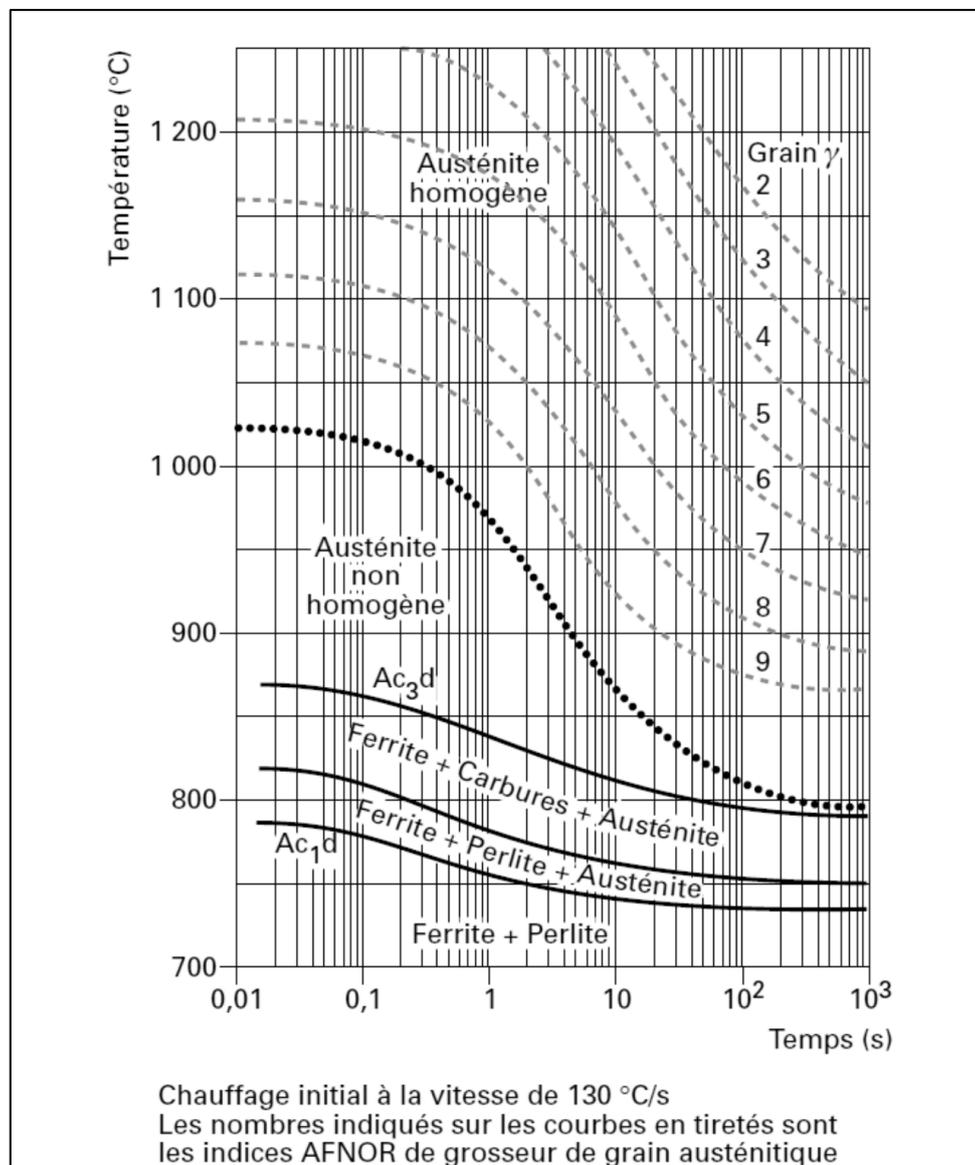


Figure 4-5 : Diagramme d'austénisation en conditions isothermes d'un acier peu allié du type 35CrMo 4 (0,34 % C - 1,07 % Cr - 0,17 % Mo) [18]

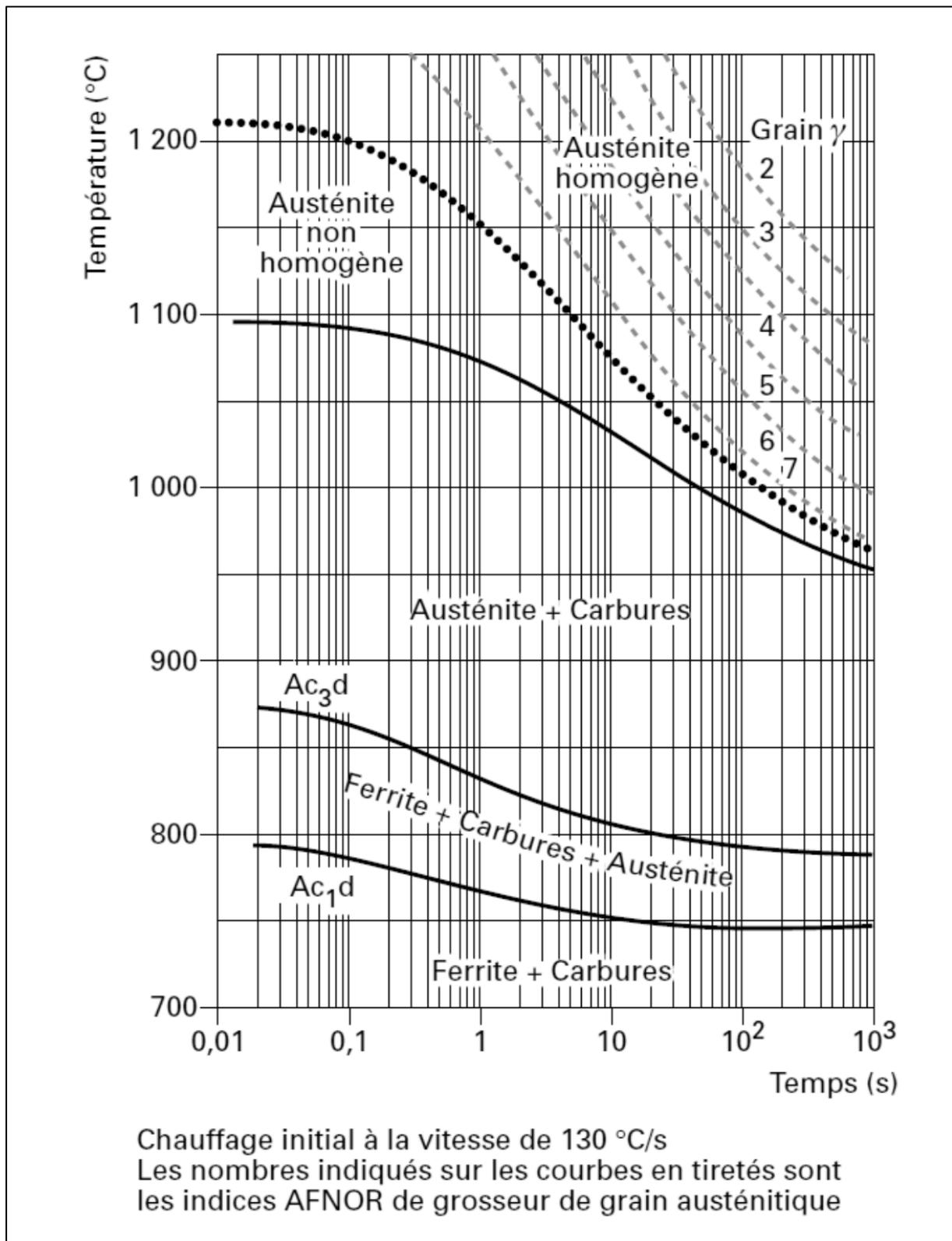


Figure 4-6 : Diagramme d'austénisation en conditions isothermes d'un acier du type 100 Cr 6 (1 % C - 1,52 % Cr) [18]

### 4.2 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.

#### 4.2.1 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)<sub>3</sub>C, (Fe, Ni)<sub>3</sub>C. La Figure 4-7 donne des exemples de l'action de ces éléments [17].

#### 4.2.2 Éléments d'alliage carburigènes tels Cr, Mo, V, W, Ti

Ils décalent eux aussi les courbes vers les plus longues durées (Figure 4-8) 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 Fe<sub>3</sub>C, 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. 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).

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<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, Mo<sub>2</sub>C, VC, W<sub>2</sub>C, 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 [17].

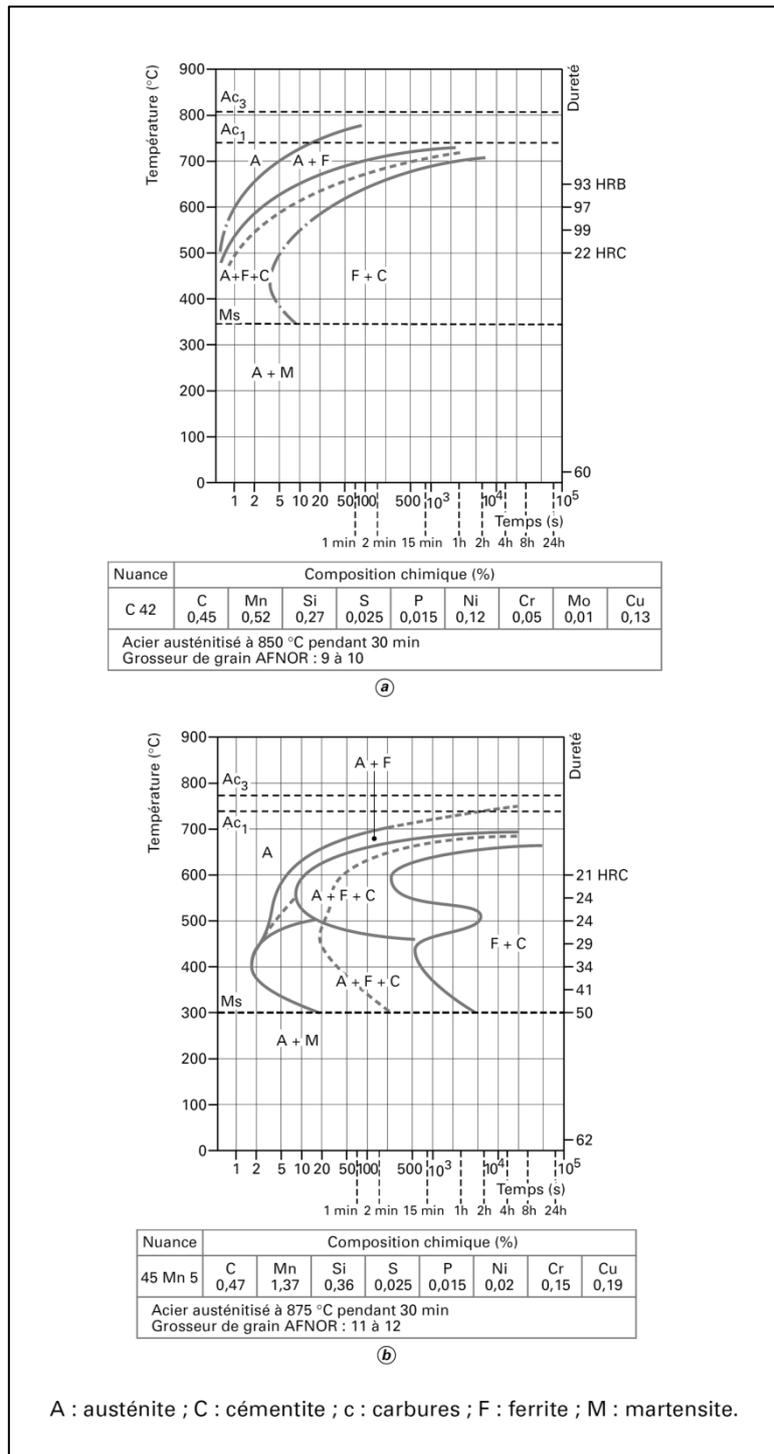


Figure 4-7 : Diagrammes TTT de deux aciers contenant différentes proportions d'éléments d'alliage non carburigènes [18]

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.

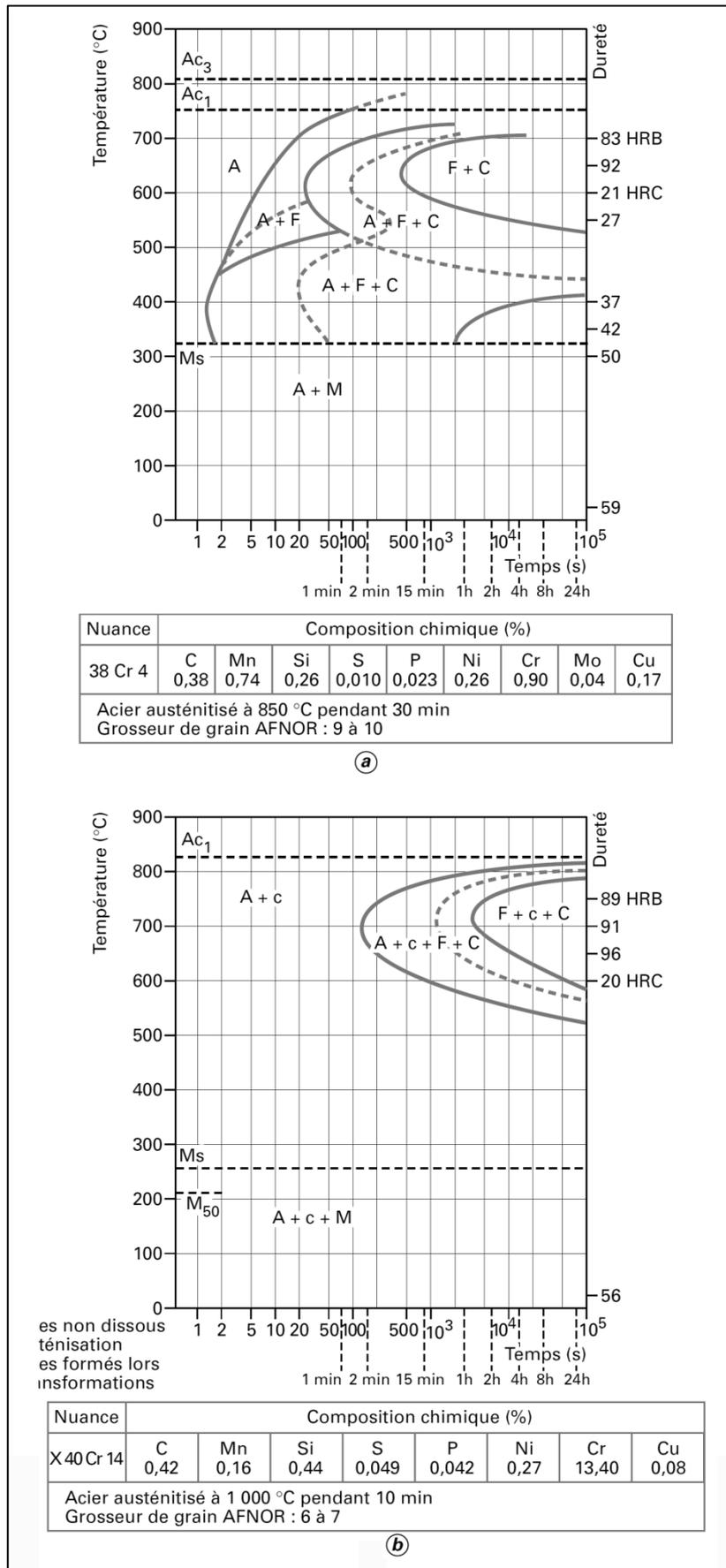


Figure 4-8 : Diagrammes TTT de deux aciers contenant différentes proportions d'éléments d'alliage carburigènes [18]

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 [17]. 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 4-9 et 4-10 donnent des exemples de l'action des éléments d'alliage, la première pour les éléments non carburigènes, la seconde pour les éléments carburigènes.

### 4.3 Décomposition de l'austénite

#### 4.3.1 Transformation perlitique

La microstructure de la perlite est très importante car elle peut être formée dans presque tous les aciers par un traitement thermique approprié. La perlite est un mélange eutectoïde de ferrite et de cémentite. Il se forme à environ  $727^\circ\text{C}$  lorsque l'austénite est refroidie pour former des couches alternées de ferrite et de cémentite appelées perlite. La perlite ainsi formée se compose d'environ 88 % de ferrite et de 12 % de cémentite. L'une des caractéristiques les plus intéressantes de la transformation de l'austénite en perlite est que le produit de transformation de la perlite se compose de deux phases entièrement différentes. Une phase est la ferrite et a une très faible teneur en carbone tandis que la seconde phase est la cémentite qui contient 6,67 % de carbone en pourcentage massique. Une telle transformation n'est possible que par redistribution des atomes de carbone. La transformation perlitique est un phénomène de diffusion contrôlé et se produit par le mécanisme de germination et de croissance [24].

##### 4.3.1.1 Mécanisme de transformation

Le modèle le plus populaire pour la formation de perlite a été proposé par F.C. Hull et R.F. Mehl. Ce modèle explique la nature lamellaire de la perlite. La transformation de l'austénite en perlite commence par la formation de noyaux cristallins de cémentite aux joints des grains d'austénite (Figure 4-11 a). La croissance des cristaux de cémentite 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 (Figure

4-11 b). La formation de ferrite engendre un enrichissement en carbone de l'austénite voisine. Cet enrichissement en austénite voisine forme les noyaux supplémentaires de cémentite (Figure 4-11 c). Par conséquent, il y a une formation alternée de cémentite et de ferrite (Figure 4-11 d) [24].

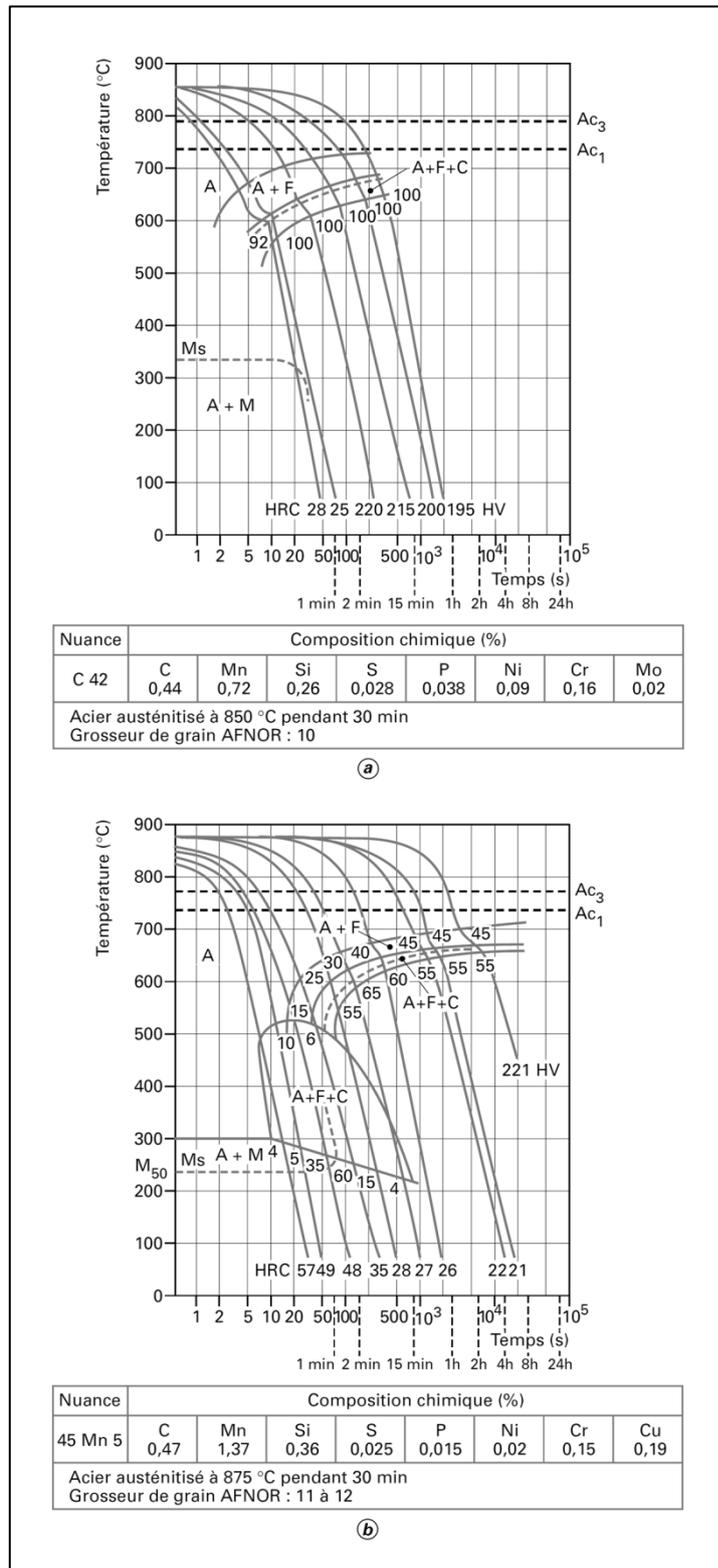


Figure 4-9 : Diagrammes TRC de deux aciers contenant différentes proportions d'éléments d'alliage non carburigènes [18]

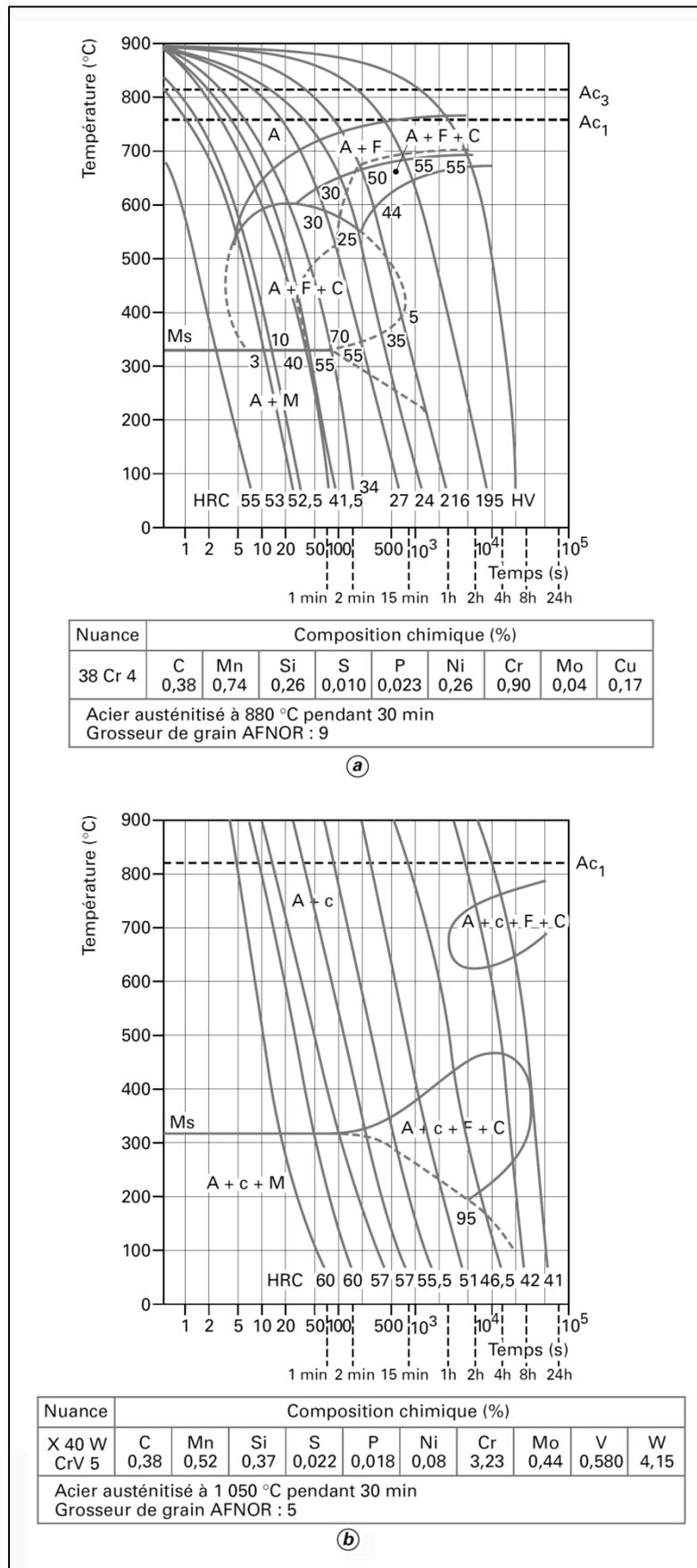


Figure 4-10: Diagrammes TRC de deux aciers contenant différentes proportions d'éléments d'alliage carburigènes [18]

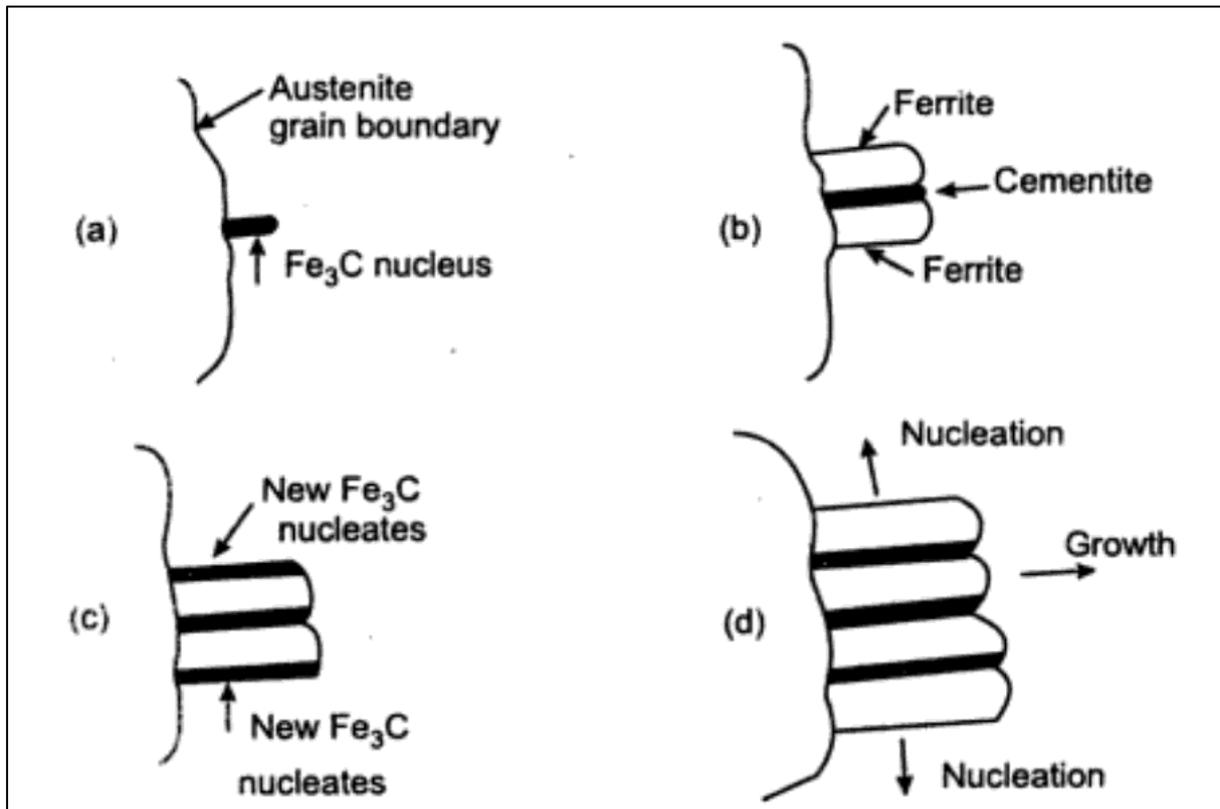


Figure 4-11 : étapes successives de formation de la perlite à partir de l'austénite par germination et croissance [25]

### 4.3.2 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 [25].

La bainite est un produit de décomposition isotherme de l'austénite qui se forme lors du refroidissement dans la gamme de températures inférieure à celle de la perlite mais supérieure à celle de la martensite. Comme la perlite, la bainite se forme lorsque l'austénite ( $\gamma$ ) se transforme en ferrite ( $\alpha$ ) et en cémentite ( $Fe_3C$ ). La bainite présente certaines des caractéristiques de la croissance contrôlée par la diffusion de la perlite et certaines des caractéristiques de transformation displacive observées dans la martensite; c'est-à-dire que la bainite est en quelque sorte un croisement entre la perlite et la martensite. Un peu comme la perlite, la bainite est une structure à deux phases qui contient des régions ferrite-cémentite qui se forme à partir de la décomposition eutectoïde de l'austénite. Cependant, les carbures dans la bainite sont petits et volumineux, semblables à la martensite après la trempe plutôt qu'aux plaquettes de cémentite dont la perlite est caractérisée. En raison de ces différences structurelles, la bainite a des propriétés différentes de celles de la perlite. Alors que les aciers

perlitiques ont une résistance à la traction élevée mais une ténacité relativement faible, les aciers bainitiques, en particulier les aciers bainitiques inférieurs, présentent à la fois une résistance à la traction élevée et une bonne ténacité. La microstructure lamellaire de la perlite a un effet important sur sa ténacité, la ténacité augmentant à mesure que l'espacement de la cémentite diminue. La bainite ne développe pas de structure lamellaire. Au lieu de cela, la bainite se présente sous un arrangement de ferrite en lattes et en aiguilles très fines ou de plaquettes dans les aciers hypoeutectoïdes, et les carbures fins sont discrets. En conséquence, les microstructures bainitiques sont généralement plus tenaces que les microstructures perlitiques. En raison de la microstructure fine de la bainite, elle est également plus dure que la perlite dans les aciers de même teneur en carbone. [26]. La bainite est regroupée en deux types, la bainite supérieure et la bainite inférieure (Figure 4-12), en fonction de la gamme de température à laquelle se produit la transformation. La bainite supérieure se forme de manière isotherme dans la gamme de température de 400 à 550 °C, tandis que la bainite inférieure se forme de manière isotherme dans la gamme de température de 250 à 400 °C. Les deux types de bainite ont une morphologie aciculaire, la bainite supérieure étant plus grossière que la bainite inférieure. A haute température, les plaques sursaturées en carbone de ferrite bainitique rejettent le carbone dans l'austénite voisine par diffusion, laissant la ferrite bainitique supérieure libre de carbures internes. Ainsi, la teneur accrue en carbone de l'austénite crée une force motrice pour la précipitation de la cémentite dans les régions inter-lattes de la microstructure. À basse température, la diffusion du carbone hors de la ferrite bainitique est plus lente et incomplète, ce qui conduit à la précipitation de carbures à la fois dans la région inter-latte et à l'intérieur de la latte de ferrite. Ces deux processus de croissance sont représentés schématiquement sur la Figure 4-13. En raison de ces différences de morphologie, la bainite supérieure et inférieure ont des propriétés mécaniques différentes. La bainite inférieure, avec une structure aciculaire fine et des carbures dans les lattes, a une résistance et une ténacité plus élevées que la bainite supérieure avec sa structure plus grossière [26].

### **4.3.2.1 Bainite supérieure**

La bainite supérieure se développe sous forme d'empilements (lattes parallèles) ou d'aiguilles de ferrite. La germination de la ferrite commence généralement aux joints de grains de l'austénite, et la cémentite se développe sous forme de particules allongées qui sont généralement orientées parallèlement à la direction de croissance des lattes de ferrite. La cémentite se forme aux interfaces de la ferrite/austénite nouvellement formée, car la capacité

de la cémentite à la germination à ces emplacements est plus grande à celle aux interfaces des lattes au sein de la ferrite nouvellement formée par la diffusion de carbone. L'espacement entre les particules de cémentite dans la bainite supérieure est déterminé principalement par la taille des lattes de ferrite, et cet espacement est généralement assez grand par rapport à l'espacement lamellaire de la perlite. Comme les plaques de ferrite dans la bainite supérieure sursaturées en carbone rejettent le carbone dans l'austénite voisine par diffusion, la ferrite est laissée libre de carbures internes. La transformation aux températures plus basses favorisent davantage de plaques de ferrite à proximité les unes des autres et augmentent l'étendue des précipitations de cémentite. La bainite supérieure dans l'acier au carbone devient progressivement plus grossière et plus plumeuse avec des teneurs en carbone plus faibles, et la cémentite peut être dissout lorsque la teneur en carbone est inférieure à environ 0,25 % en pourcentage massique [26].

### 4.3.2.2 *Bainite inférieure*

La bainite inférieure est significativement différente de la bainite supérieure en termes de cinétique et de phase carbure. À des températures de transformation plus basses, plus proches de la température  $M$ , la ferrite a tendance à former des aiguilles de martensite avec une forme nettement plus lenticulaire, par rapport à la bainite supérieure. La bainite inférieure est également constituée d'un carbure cristallographiquement distinct de celui de la cémentite. Le carbure dans la bainite inférieure est le carbure epsilon ( $Fe_{2,4}C$ ) ou le carbure de Hägg. La diffusion joue un rôle dans la trempe des aiguilles de la bainite inférieure, et l'apparence de la bainite inférieure est très similaire à celle de la martensite trempée. Cependant, la bainite inférieure ne présente pas de macles de transformation qui caractérisent la martensite dans les aciers à haute teneur en carbone. La bainite inférieure, avec sa structure aciculaire fine et ses carbures dans les lattes, a une résistance et une ténacité plus élevées que la bainite supérieure à structure plus grossière. À des températures plus basses, la diffusion du carbone hors de la ferrite bainitique est plus lente et incomplète, ce qui conduit à la précipitation de carbures à la fois dans la région inter-latte et à l'intérieur de la latte de ferrite [26].

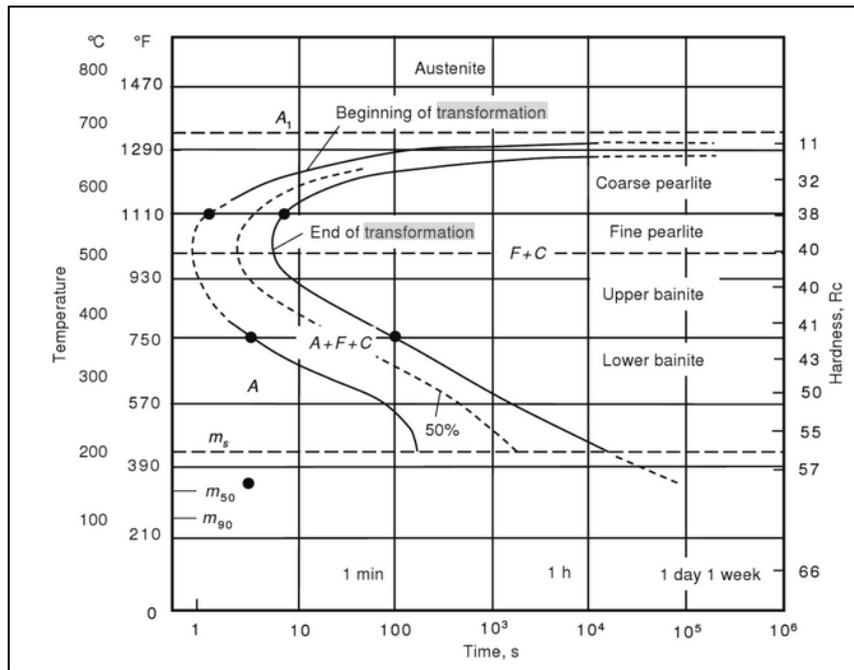


Figure 4-12 : Diagramme de transformation isotherme de l'acier 1080 [26]

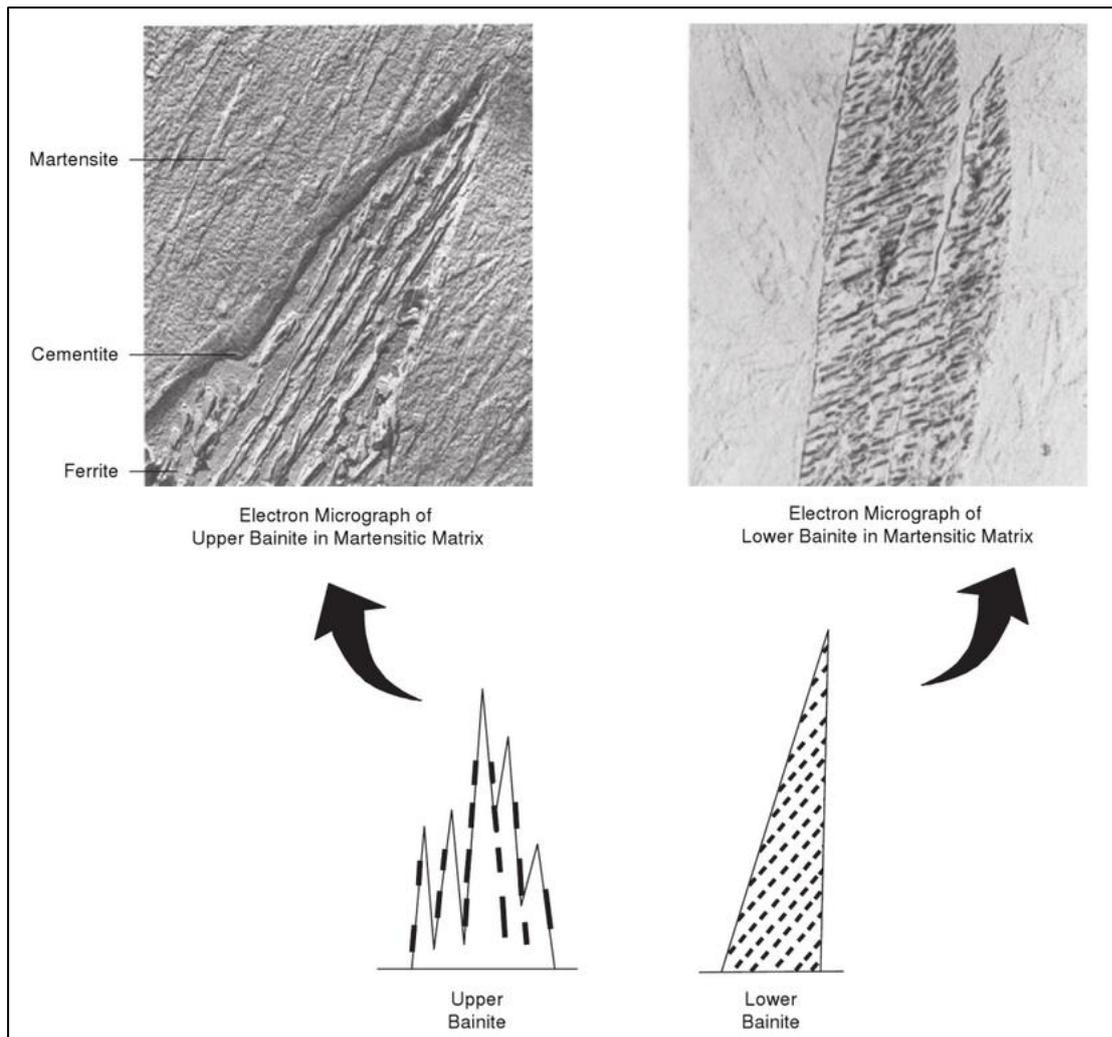


Figure 4-13 : Morphologie de la bainite [26]

### 4.3.3 Transformation martensitique

La martensite se forme dans les aciers lorsqu' ils sont chauffés dans le domaine austénitique puis rapidement refroidis à une température inférieure à celle de début de transformation martensitique  $M_s$ .

La transformation de la martensite diffère des autres transformations de phase de plusieurs manières [26]:

- La réaction est une transformation de phase sans diffusion.
- Aucun changement de composition chimique ne se produit entre la martensite et la phase mère (austénite originelle).
- Il y a un changement structurel coordonné du réseau cristallin « mode militaire ». 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).
- Il existe certaines relations cristallographiques entre la martensite et la phase mère.

En général, une réaction martensitique peut être définie comme un mécanisme de formation d'une nouvelle structure cristallographique qui ne nécessite pas de diffusion atomique.

#### 4.3.3.1 Formation de martensite dans les aciers

L'austénite (structure cristalline CFC) se transforme en une structure quadratique centrée (Figure 4-14). Cette structure est essentiellement la même que la structure de ferrite (structure cristalline CC), sauf qu'elle a été déformée en une structure quadratique en raison du piégeage du carbone qui n'a pas eu le temps de se diffuser et de former de la cémentite. Comme la transformation martensitique n'implique pas de diffusion, elle se produit presque instantanément, se rapprochant de la vitesse du son dans la matrice d'austénite. Tous les atomes de carbone forment une solution solide sursaturée d'insertion dans la martensite, et donc, cette solution solide est capable de se transformer rapidement en autres structures [26].

La transformation martensitique entraîne une expansion volumétrique et un durcissement de l'acier. Comme la Figure 4-15 montre, le rapport  $c/a$  de la maille quadratique augmente à mesure que la teneur en carbone augmente. Avec une bonne approximation, les variations des paramètres  $c$  et  $a$  sont linéaires, la valeur de  $c$  augmentant fortement avec l'augmentation de la teneur de carbone alors que le paramètre  $a$  diminue.

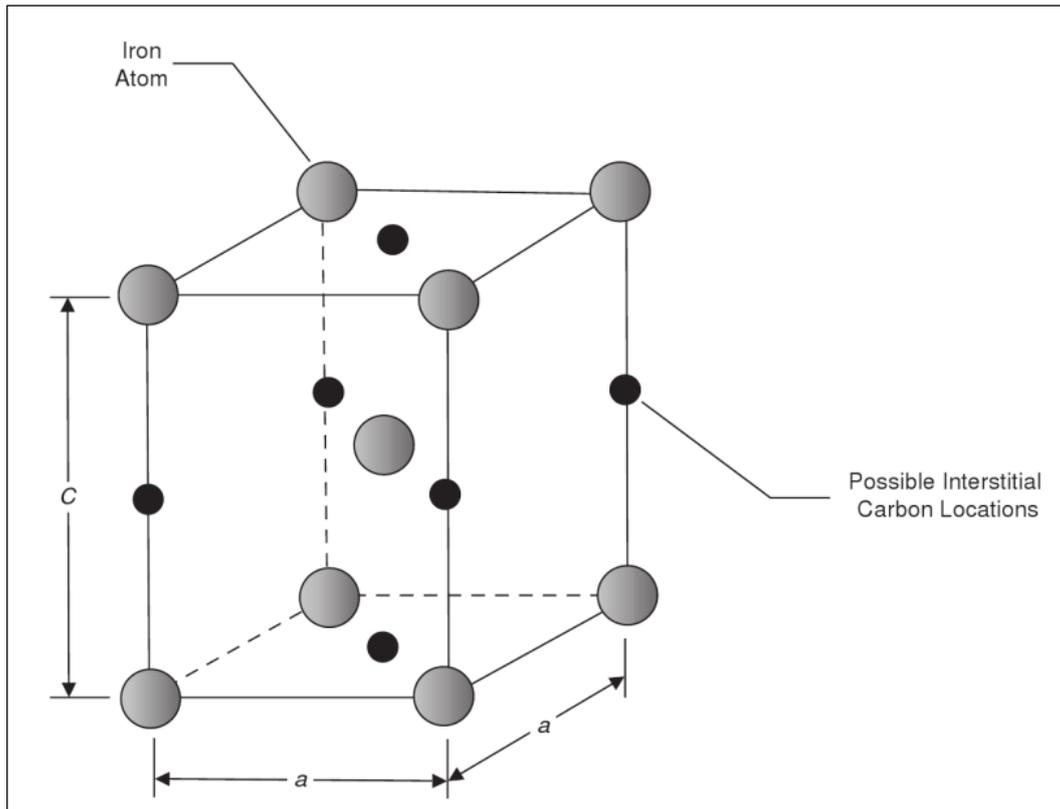


Figure 4-14 : La structure quadratique centrée de la martensite [26]

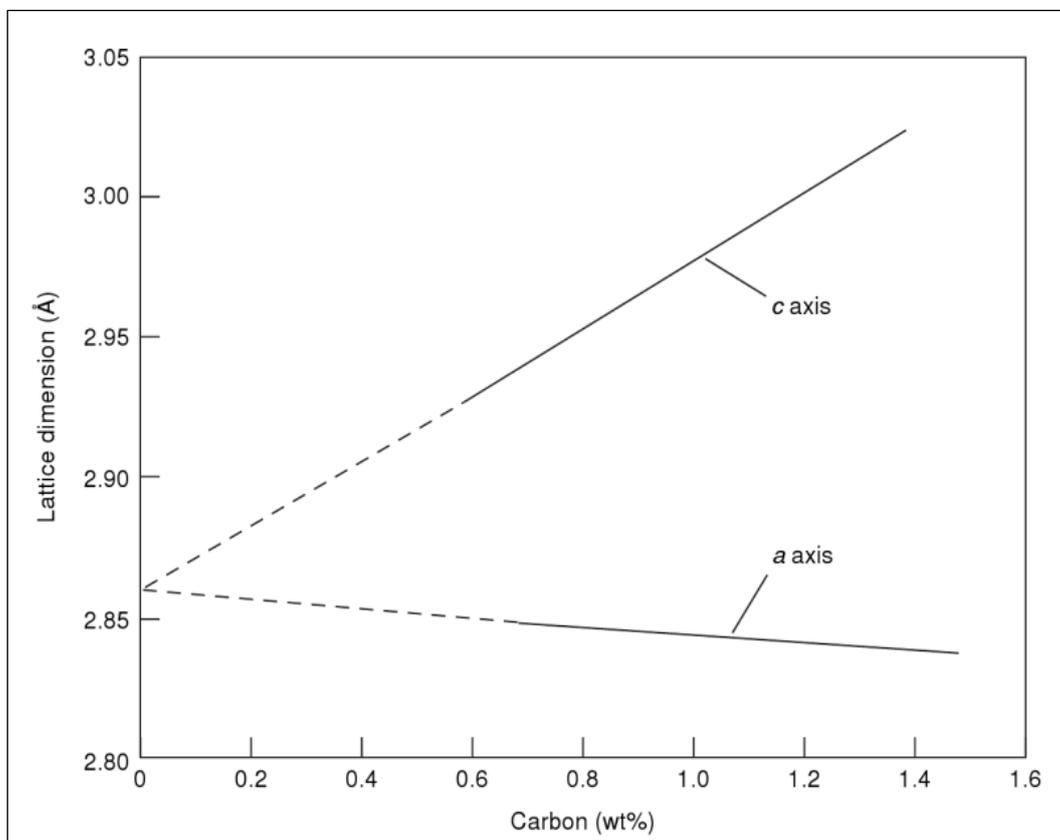


Figure 4-15 : variation des paramètres a et c en fonction de la teneur de carbone [26]

Deux mailles cubiques faces centrées adjacentes d'austénite sont représentées sur la Figure 4-16(a), dans laquelle une maille quadratique a été identifiée. Les atomes identifiés sur la Figure 4-16(a) ont été isolés dans la partie gauche de la Figure 4-16(b). A ce stade, les dimensions de la maille quadratique sont toujours celles dérivées du paramètre de la maille d'austénite. La maille quadratique dans la partie droite de la Figure 4-16(b) est celle de la martensite avec les paramètres de maille  $a$  et  $c$ , correspondant à une teneur en carbone donnée représentée sur la Figure 4-15. Notez qu'une déformation du réseau est nécessaire pour produire de la martensite à partir de l'austénite. Cette déformation a été identifiée pour la première fois par Bain et est appelée déformation de Bain. Comme indiqué précédemment sur la Figure 4-15, la déformation de Bain produit une expansion le long de l'axe  $c$  et une contraction le long de l'axe  $a$  [26].

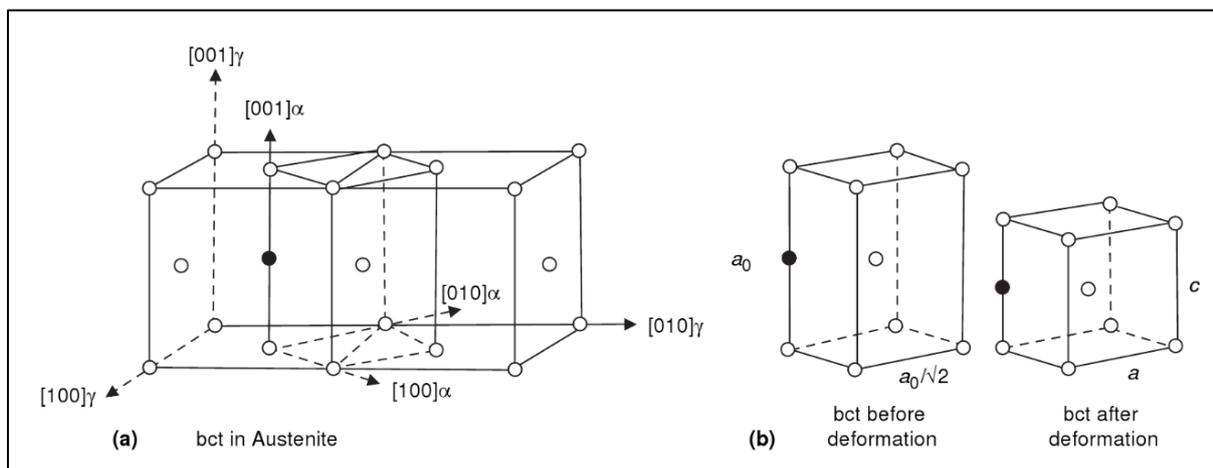


Figure 4-16: Transformation de l'austénite en martensite [26]

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) [19]:

- **La martensite en plaquettes** (Figure 4-17) 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'accrolement peut être alors un plan 225 ou un plan 259 de l'austénite initiale ;



Figure 4-17: Martensite en plaquettes de l'acier Fe-20Ni-0,5C

- **La martensite en lattes** (Figure 4-18) 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'accrolement 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.

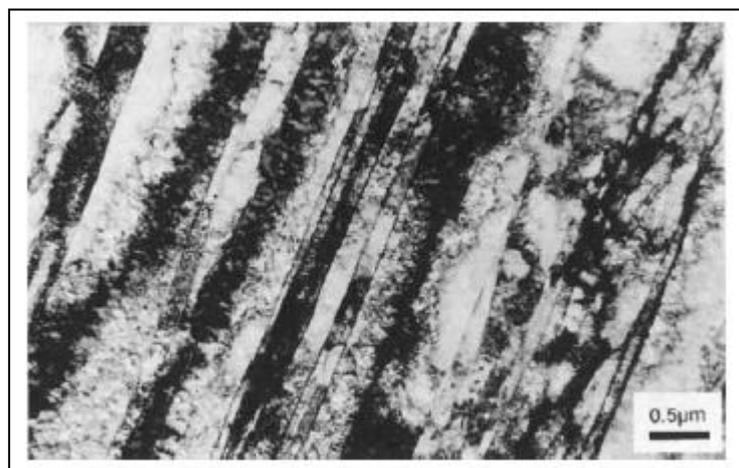


Figure 4-18 : Martensite en lattes de l'acier X12Cr13

- **La martensite mixte** : La Figure 4-19 montre que la martensite est mixte avec des grandes plaquettes noyées dans des lattes au centre du grain.

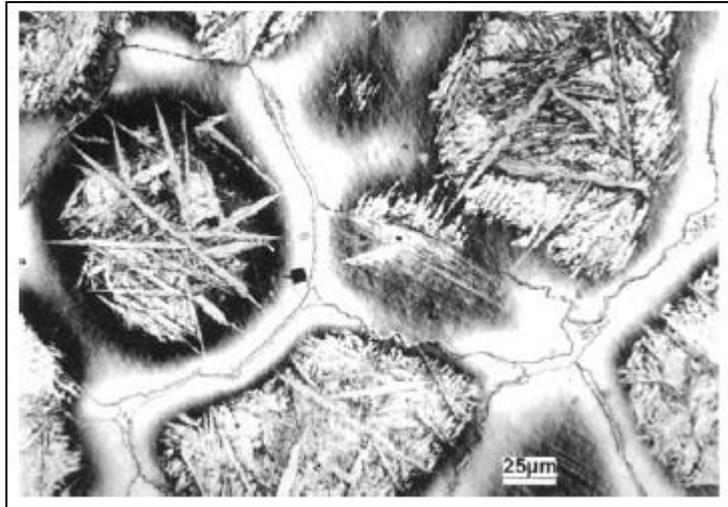


Figure 4-19 : Micrographie optique d'un alliage Fe- 12Cr-3Mo-0,7Mn-0,3Si-1C refroidi à 60 °C/h depuis l'état liquide et trempé.

### 4.4 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 [17]:

- un chauffage jusqu'à une température dite température de revenu toujours inférieure à  $Ac_1$  ;
- 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.

### 4.4.1 Revenu de la martensite

#### 4.4.1.1 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 [17]:

- 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  $Ac_1$ .

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. 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  $\varepsilon$  » ( $Fe_{2,4}C$ ) éventuellement accompagné (dans certains aciers à haute teneur en carbone), d'un autre carbure de fer, le « carbure de Hägg » ou carbure  $\chi$  ( $Fe_5C_2$ ) 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 ne conduit donc pas à la restauration complète de la maille cubique [17].

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  $\varepsilon$  comme cela semble se passer avec le carbure  $\chi$  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  $\alpha$  cubique centré + cémentite qui est pratiquement atteint vers 450 °C [17].

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 [17].

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.

### 4.4.1.2 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  $\epsilon$  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 [17].

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 [17]:

- 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 [17].

### 4.4.2 Effet de précipitation des carbures et des Intermétalliques

Le revenu des aciers alliés diffère principalement de celui des aciers non alliés. Les aciers alliés trempés, en général, contiennent plus d'austénite résiduelle, car tous les éléments d'alliage diminuent les températures  $M_s$  (température de début de transformation martensitique) et  $M_f$  (température de fin de la transformation martensitique). Donc, la décomposition de l'austénite résiduelle pendant le revenu peut jouer un rôle plus important sur les propriétés des aciers alliés trempés et revenus, en particulier dans les aciers contenant des teneurs plus élevées en carbone et en éléments d'alliage [27].

De plus, les éléments d'alliage carburégènes forts, tels que Cr, Mo, Ti, V, N, W, etc., précipitent sous forme de carbures d'éléments d'alliage lors du revenu à des températures supérieures à 500°C. Ces précipités, lorsqu'ils sont finement dispersés, contribuent sensiblement à la dureté de ces aciers. C'est ce qu'on appelle le durcissement secondaire. Les réactions de base se produisant pendant le revenu des aciers faiblement alliés sont essentiellement les mêmes, alors qu'il y a une exception de la précipitation des carbures d'éléments d'alliage pour les aciers non alliés. Cependant, les éléments d'alliage affectent l'activité et la diffusivité du carbone ainsi que la stabilité de ces carbures. La plupart des éléments d'alliage, en général, ralentissent l'adoucissement de la martensite lors du revenu.[27].

Grange et al. [27] ont systématiquement étudié l'effet de petites additions de Mn, P, Si, Ni, Cr, Mo et V sur la dureté des aciers revenus de teneur bas à moyen en carbone. Le revenu de ces aciers s'effectue pendant 1 h de 200°C à 700°C. La contribution des éléments d'alliage à la dureté de martensite revenu est montrée à la Figure 4-20 pour certaines températures de revenu. L'effet de P et Ni sur la dureté de la martensite revenu est essentiellement le même à toutes les températures de revenu et est principalement dû au durcissement en solution solide de la ferrite par ces éléments. Le silicium (Si) a un effet beaucoup plus important sur la dureté de la martensite revenu à environ 300°C qu'à toute autre température. Le silicium améliore la stabilité du carbure  $\epsilon$  vis-à-vis de la cémentite et, par conséquent, retarde la précipitation de la cémentite au détriment du carbure  $\epsilon$ , un changement qui se produit vers 300°C). A d'autres températures de revenu, l'effet de silicium est également essentiellement dû au durcissement en solution solide. Les éléments carburégènes, tels que Mn, Cr, Mo, V, etc., retardent en général le grossissement des particules de cémentite et, par conséquent, donnent un effet durcissant amélioré par rapport au durcissement en solution solide. De plus, les éléments carburégènes forts, tels que Mo, V, Ti, Nb, etc. précipitent sous forme des fins carbures dispersés au-dessus de 500°C, donnant lieu à un durcissement secondaire. L'effet de Mo et de V dans cette gamme de température sur la Figure 4-20 reflète leur effet de durcissement secondaire.

On cite, ci-après, les principaux composés intermétalliques dont on peut provoquer la précipitation pour durcir les aciers spéciaux [17]:

- NiAl dans les aciers inoxydables ferritiques ou martensitiques ;
- Ni<sub>3</sub>Al dans les aciers austénitiques ;
- Ni<sub>3</sub>Ti et des composés de Fe, Ni, Mo et de Fe, Mo dans les aciers maraging.

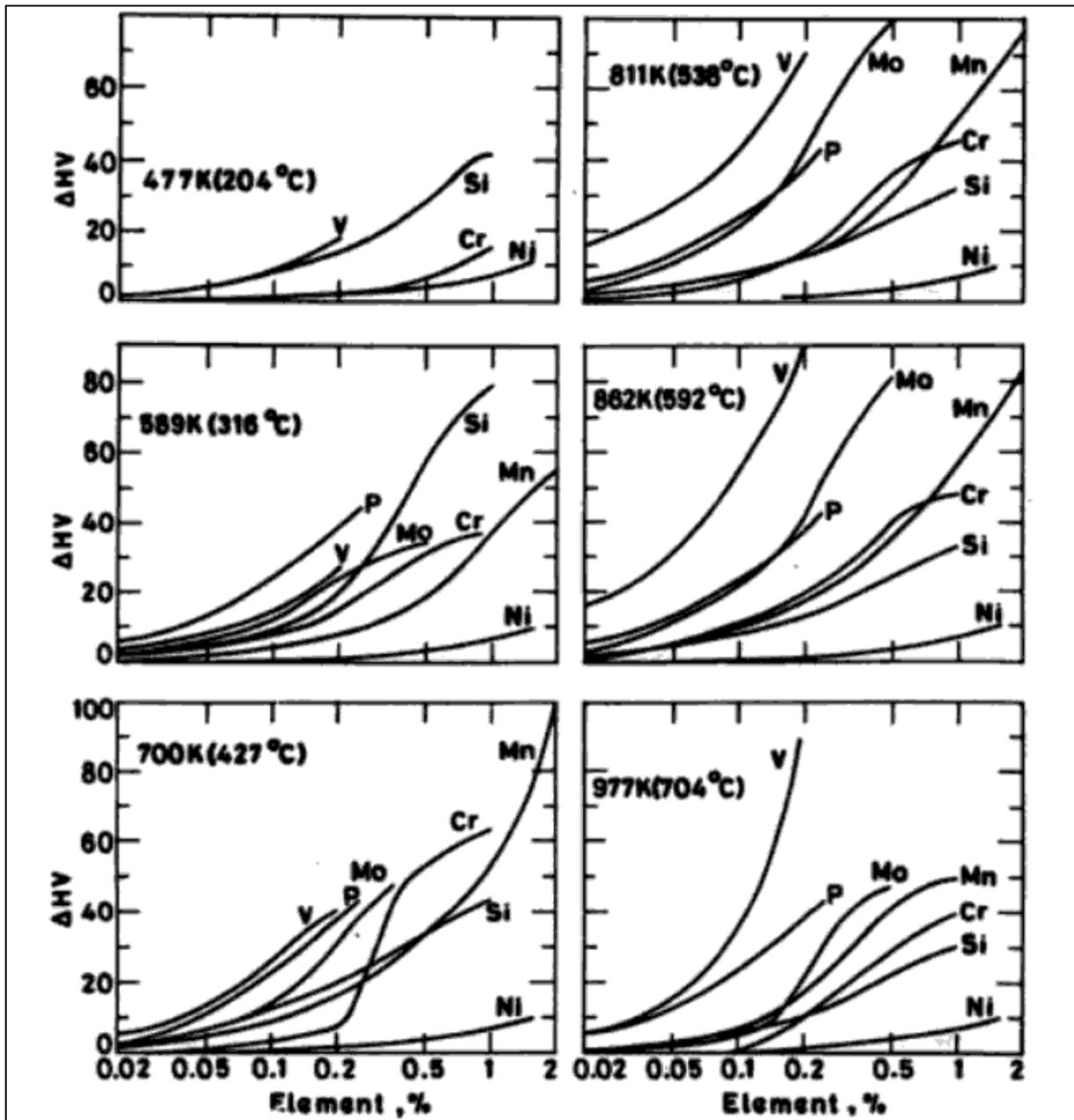


Figure 4-20: Effet des éléments d'alliage sur la dureté de la martensite revenu à différentes températures [27]

## **Chapitre 5 : Influence des additions sur les traitements des aciers spéciaux et des alliages**

### 5.1 Aciers de construction

Le matériau essentiellement utilisé en constructions métalliques est l'acier, doux ou demi-doux, c'est-à-dire peu chargé en carbone et de limite d'élasticité peu élevée. Les aciers de construction métallique sont des aciers non alliés, à l'exception des aciers inoxydables (cas particulier), dont la teneur en carbone varie avec les propriétés recherchées. Ils contiennent quelques éléments autres que le carbone, présents pour différentes raisons [28].

- Silicium : il est nécessaire à la désoxydation en cours d'élaboration. De ce fait, une certaine proportion en est fixée sous forme d'oxydes dans les inclusions ; la part non oxydée (et donc en solution solide) participe au durcissement.
- Manganèse : participant aussi à la désoxydation, il fixe en outre le soufre sous forme de sulfures et permet le forgeage et le laminage du métal à chaud. La proportion de Mn qui subsiste en solution solide joue plusieurs rôles : durcissement par effet de solution solide et affinement de la structure (et donc durcissement).
- Azote : les aciers étant généralement élaborés en présence d'air contiennent une faible proportion d'azote résiduel, actuellement celle-ci peut varier de 0,002 à 0,008 % environ ; en présence d'aluminium en solution solide, l'azote forme des précipités très fins de nitrures d'aluminium. Ces précipités permettent de réduire le grossissement des grains au cours d'un réchauffage (à température inférieure à 1 000 °C) et facilitent donc l'obtention finale de grains fins. Par ailleurs, en solution solide (d'insertion), l'azote durcit la ferrite, diminue sa résistance à la rupture fragile et engendre le processus de vieillissement après écrouissage.
- Soufre : impureté résiduelle, cet élément est fixé sous forme de sulfure de manganèse. Les progrès des procédés sidérurgiques ont permis d'abaisser très sensiblement les proportions présentes dans les aciers.
- Phosphore : impureté résiduelle, cet élément est présent en solution solide de substitution. Il durcit la ferrite et dégrade sa résistance à la rupture fragile.

Par ailleurs, ces aciers de construction métallique peuvent, dans certains cas, recevoir des additions particulières

- Nickel : pour affiner la structure et améliorer la résistance à la rupture fragile (aciers pour emplois à basses températures).
- Niobium et vanadium : ces éléments participent à la formation de carbures et carbonitrures. Ces précipités très fins et bien dispersés dans la ferrite engendrent un

durcissement important qui est utilisé pour la fabrication des aciers à haute limite d'élasticité.

- Cuivre : participe au durcissement par effet de solution solide et diminue la sensibilité des aciers non alliés à la corrosion atmosphérique.

Les aciers de construction métallique sont essentiellement définis à travers leurs propriétés d'usage. Ce sont [28]:

- La limite d'élasticité à 20 °C.
- La résistance à la traction à 20°C.
- L'allongement à rupture à 20 °C.
- L'énergie de rupture en flexion par choc sur éprouvette Charpy V à température ambiante et, éventuellement, à basse température.

Si l'on se réfère à la norme NF EN 10020 qui définit et classe les aciers, on peut dire que le groupe des aciers de construction métallique est constitué pratiquement à la fois par des aciers de base et pour une grande part d'aciers de qualité (quelques nuances d'acier de construction relèvent toutefois de la catégorie des aciers spéciaux ; elles ont des performances particulières), ce qui permet de retenir les principaux éléments caractéristiques suivants [28]:

- Résistance à la traction minimale  $\leq 690 \text{ N/mm}^2$ .
- Limite d'élasticité minimale  $\leq 360$  ou  $380 \text{ N/mm}^2$ .
- Résilience minimale KV à + 20°C  $\leq 27\text{J}$  mais possibilité, pour les aciers de qualité, de prescriptions particulières quant à la résistance à la rupture fragile caractérisée par des valeurs minimales de la résilience KV à des températures inférieures à + 20 °C (jusqu'à -50 °C).
- Possibilités, pour les aciers de qualité (aciers spéciaux), de prescriptions particulières quant à :
  - La soudabilité.
  - La formabilité à froid (emboutissage, profilage...).
  - La tenue mécanique aux températures élevées.
  - La tenue mécanique à basses températures.
  - La tenue à la corrosion atmosphérique.

### 5.2 Aciers à bas carbone pour emboutissage

En générale, le cahier des charges de ces aciers, pour l'industrie automobile comme exemple, est le suivant [29] :

- Résistance la plus élevée possible.
- Emboutissabilité : bonne capacité de durcissement au cours de la déformation, sans localisation de celle-ci (en particulier dans l'épaisseur); maîtrise de l'anisotropie, en particulier par la texture cristallographique ; réduction de la teneur en inclusions.
- Ductilité suffisante même après emboutissage.
- Compatibilité avec les procédés d'assemblage actuellement utilisés : prohiber les hautes teneurs en carbone et en éléments d'alliage qui fragiliseraient le matériau au voisinage des soudures.
- Coût faible (marché très concurrentiel) : éviter les éléments chimiques chers (Ni, Cr, Mo...) et les traitements thermiques complexes.
- Tenue à la corrosion : bon accrochage de la couche de zinc (galvanisation), ce qui requiert une haute pureté et limite l'utilisation de certains éléments comme le Si.

Dans les aciers à haute formabilité, on demande à ce que le matériau se déforme uniformément, tandis que la quasi-absence d'éléments d'alliage garantit les autres propriétés demandées, au détriment toutefois de la résistance mécanique (éviter de casser les presses d'emboutissage). Les éléments interstitiels (C, N) sont piégés dans des précipités non durcissants (ajout de Ti, Nb) afin d'éviter la localisation de la déformation lors de l'emboutissage, qui laisserait des défauts visibles après peinture, Dans l'état actuel de la pratique industrielle, on aboutit ainsi à la microstructure suivante (Figure 5-1) [29]:

- Matériau monophasé, ferritique (cubique centré), comme le fer pur à la température ambiante.
- Piégeage des interstitiels (éviter la localisation de la déformation) : très bas taux de carbone et d'azote, piégés par un ajout de titane et/ou de niobium, ce qui suppose, lors de l'élaboration, de savoir produire des aciers à très bas carbone (dégazage sous vide) à de faibles coûts.
- Grain fin si l'on demande une bonne résistance : formation de carbonitrides de Nb, V, Ti pour limiter la taille des grains, contrôle de la transformation de phase (austenite ferrite) après laminage à chaud.
- Maîtrise de l'anisotropie par la texture de recristallisation après recuit : favoriser les orientations des grains dont un plan (111) est parallèle au plan de la tôle.

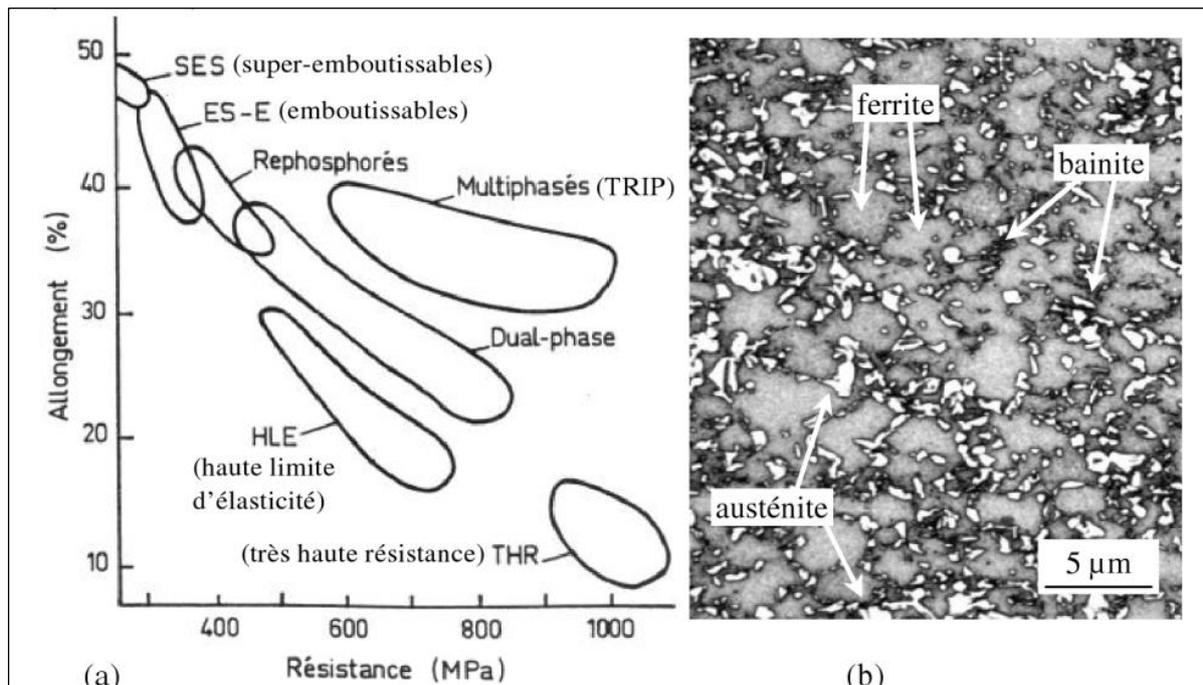


Figure 5-1 : Aciers pour pièces automobiles : (a) compromis déformabilité / résistance mécanique ; (b) microstructure d'un acier TRIP : matrice ferritique et particules de bainite (en gris) et d'austénite (en blanc) (microscopie optique) [29].

Pour les aciers à bas carbone pour emboutissage, la résistance mécanique et la ductilité sont privilégiées grâce à des microstructures multiphasées très fines : ferrite-martensite (dual phase) consommant ainsi de l'énergie et assurant une bonne ductilité. Exemple : les aciers TRIP (**T**ransformation-**I**nduced **P**lasticity). L'ajout d'éléments d'alliage (Mn, Cr, Mo, voire Si dans la plupart des aciers TRIP) limite cependant la soudabilité, voire la tenue à la corrosion (emploi impératif d'autres méthodes de revêtement que la galvanisation) (Tableau 5-1) [29].

Le terme «Interstitial Free ou acier IF» fait référence au fait qu'il n'y a pas d'atomes de soluté interstitiel dans la matrice de fer, ce qui donne un acier très doux. Les aciers IF ont une matrice de ferrite cubique centrée.

Tableau 5-1 : quelques compositions chimiques typiques d'aciers emboutissables pour l'industrie automobile (en % massiques) [29]

Famille d'aciers	C	N	Mn	Si	Al	Ti	Nb	P	Cr	Mo	Fe
<b>IF haute résistance</b>	0,003	0,003	0,35	-	0,03	0,02	0,035	0,05	-	-	le reste
<b>Dual-phase</b>	0,06-0,12	0-0,01	1,2-2,1	0,4-1,4	-	-	-	0-0,06	0-0,12	0-0,35	le reste
<b>TRIPE</b>	0,2	-	1,7	1,7	0,04	0,003	-	-	0,03	0,01	le reste

### 5.2.1 Aciers microalliés

La teneur limite qui distingue les aciers microalliés des aciers faiblement alliés se situe aux environs de 0,1 %. Dans le cas des aciers faiblement alliés, pour une teneur inférieure à 0,1 % les effets des éléments métalliques en solution solide homogène sont considérés comme très faibles. Dans le cas du microalliage, la formation de composés très fins et très nombreux modifie considérablement les microstructures et les propriétés [30].

Les familles d'acier microallié de construction à hautes performances sont les suivantes [30]:

- les aciers soudables à haute limite d'élasticité ou à haute résistance (HLE, en anglais HSLA (high-strength low-alloy)) sous forme de plaques, de tôles à tubes, de tôles minces, de barres, de profilés, de laminés marchands (aciers de construction, aciers pour appareils à pression...);
- les tôles minces pour formage et emboutissage à haute limite d'élasticité ou sans élément interstitiel libre, c'est-à-dire avec fixation des éléments C et N sous forme de carbures et de nitrures ;
- les aciers de construction mécanique au carbone pour lesquels le microalliage permet d'éviter des traitements thermiques ou le développement de traitements combinés dans la chaude du forgeage (traitements thermomécaniques) ;
- des familles particulières, comme les aciers à rails, les ronds à béton, des aciers pour boulonnerie, etc. ;
- des aciers dits à dispersion d'oxydes, qui sont les plus récents et sont de vrais aciers à dispersoïdes

Les éléments principaux de microalliage sont :

- le titane.
- le niobium.
- le vanadium.

On ne considère pas comme un élément du même type :

- l'aluminium car il ne forme pas de carbures durcissants.
- le bore, pourtant actif à très faible concentration, mais dont l'efficacité passe davantage par des changements de structures.

- le molybdène malgré des analogies fortes avec le vanadium en particulier, cela en raison de son association fréquente avec les éléments d'alliage classiques et de son emploi limité dans les aciers de grande diffusion pour des raisons de coût.

Ces restrictions conventionnelles n'excluent pas la possibilité que d'autres éléments carburigènes ou nitrurigènes puissent avoir un même mode d'action comme le zirconium ou le tantale, mais ils ne sont pas utilisés actuellement souvent pour des raisons de coût.

Le mode d'action des trois éléments retenus (le titane, le niobium et le vanadium) passe par les phénomènes de précipitation, mais avec des interactions avec les phénomènes métallurgiques de transformation de phase, de recristallisation après écrouissage à chaud ou à froid et de blocage des mouvements des joints de grain ou des dislocations [30].

### ***5.2.1.1 Les composés formés par les éléments de microalliage***

Les éléments de microalliage (Ti, Nb et V) peuvent former plusieurs types de composés :

- Des précipités qui se forment en phase solide.
- Des composés qui se forment au moment de la solidification. Ces derniers sont souvent des oxydes ou des composés contenant des oxydes (oxycarbures, oxysulfures...) ou des inclusions complexes.

Il est donc nécessaire de distinguer deux classes :

- 1) Les précipités proprement dits qui peuvent être redissous en phase solide à haute température : carbures, carbonitrides, certains nitrures.
- 2) Les précipités pratiquement insolubles : oxydes, oxysulfures, oxycarbosulfures, TiN, etc.

L'énergie libre de formation des oxydes est très décalée par rapport aux carbures et que leur remise en solution en phase solide est quasi impossible. Des inclusions ultrafines de l'ordre de quelques micromètres peuvent être considérées comme des dispersoïdes et agir sur la microstructure.

Le microalliage le plus important actuellement est celui des aciers avec précipités formés à l'état solide qui sont des carbures, des nitrures ou des carbonitrides qui peuvent être dissous par réchauffage.

Dans pratiquement tous les cas de coulée classique, les précipités se sont d'abord formés au cours du refroidissement lent des demi-produits issus de la solidification de l'acier liquide (coulée en lingots ou coulée continue), ces précipités sont plus ou moins grossiers. Il ne se produira des effets notables qu'à la condition que soit effectuée une remise en solution. En cas de laminage direct ou de coulée de produits minces (brames minces, bandes minces), on peut éviter cette précipitation primaire complète. Dans la suite de la chaîne de fabrication après remise en solution, une précipitation fine ou ultrafine aura lieu.

Les principaux précipités formés à partir des trois éléments de base sont les suivants :

- 1) pour le vanadium, les carbures VC et les nitrures VN.;
- 2) pour le niobium, il s'agit du carbonitride Nb C<sub>x</sub> N<sub>y</sub> ;
- 3) pour le titane, il s'agit du carbure TiC, dans une certaine mesure de TiN, et, dans certains cas, de carbonitride (TiCN).

Les précipités agissent (Tableau 5-2) sur :

- a) La taille de grain austénitique (grain  $\gamma$ ) par épinglage des joints et par effet sur la recristallisation.
- b) L'état d'érouissage de la matrice par un blocage de la recristallisation.
- c) La taille de grain ferritique (grain  $\alpha$ ) par freinage du grossissement et par le cumul des effets précédents.
- d) La dureté de la matrice par un effet durcissant.

La précipitation des carbures, nitrures et carbonitrides peut avoir lieu dans quatre contextes différents :

- 1) Dans le domaine austénitique au refroidissement s'il est suffisamment lent, et conformément aux conditions d'équilibre.
- 2) Dans le domaine ferritique ou ferrite-perlite au moment de la transformation de phase.
- 3) Après un refroidissement suffisamment rapide, en évitant le domaine de précipitation, refroidissement suivi d'un revenu que la phase transformée soit de la ferrite, de la bainite ou de la martensite.

- 4) Au cours d'un recuit de recristallisation de produits écrouis à froid, en général au moment du chauffage et à condition qu'une certaine proportion de l'élément soit restée en solution.

Tableau 5-2 : Effet des éléments de microalliage

	Niobium	Titane	Vanadium
Mise en solution	Haute température	Haute température	Base température
Recristallisation	Retard	Retard	Peu d'effet
Précipitation durcissante	Oui si solution	Oui si solution	Oui Traitement thermique
Aciers IF	Efficace	Très efficace	Peu
Affinement du grain	Très efficace	efficace	Peu d'effet
Soudabilité (fissuration)	Traitement de relaxation à contrôle	Peu utilisé	Traitement de relaxation à contrôle
Soudage forte énergie (dispersoïdes)		TiO, TiN	

### 5.2.2 Aciers biphasés (dual phase)

Les aciers biphasés étaient la première famille d'aciers de tôle automobile à haute résistance dont la fabrication impliquait des transformations de phase spécifiques. Présentant un équilibre élevé de résistance et de ductilité (formabilité), leur résistance à la traction varie de 450 à 1200 MPa [31].

Les aciers biphasés ont une microstructure qui se compose généralement d'îlots de martensite entourés d'une matrice de ferrite, comme le montre la Figure 5-2 [32].

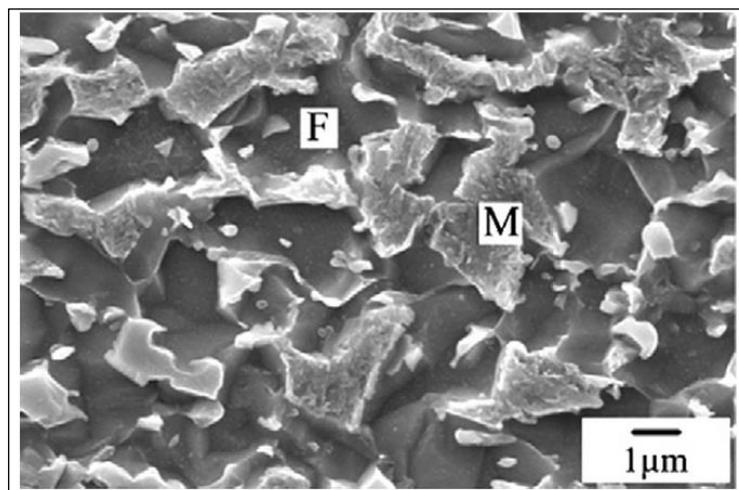


Figure 5-2 : Photo MEB d'une microstructure d'un acier biphasé montrant de la ferrite (F) et de la martensite (M) [32]

### 5.2.2.1 *Obtention d'aciers biphasés par transformations d'austénite en utilisant un refroidissement contrôlé à partir de la région intercritique*

Le traitement thermique à partir de la plage de température de deux phase  $\alpha+\gamma$ , plus souvent appelée région intercritique, est la caractéristique principale de la production d'aciers biphasés. Le processus implique un refroidissement contrôlé à partir de la région intercritique entre les températures critiques  $Ac_1$  et  $Ac_3$ , c'est-à-dire entre le début de l'austénitisation et son achèvement, respectivement [31].

Ce type de traitement thermique permet d'obtenir une combinaison des constituants de la microstructure, ce qui est souvent impossible à atteindre pour un acier de même composition refroidi après austénitisation complète. Le recuit dans la région intercritique et les transformations de phase au cours du refroidissement ultérieur sont caractérisés par trois facteurs principaux. Tout d'abord, un enrichissement important de la phase austénite en carbone, comme le montre schématiquement la Figure 5-3, accompagné d'une certaine séparation des éléments d'alliage formant l'austénite. Deuxièmement, la transformation lors du refroidissement se produit sous la condition de coexistence de deux phase (austénite et ferrite) et donc en présence d'interfaces austénite-ferrite qui facilitent considérablement la formation de ferrite lors de la décomposition de l'austénite. Enfin, en raison du temps de maintien court à la température de recuit, l'austénite dans le mélange  $\alpha+\gamma$  se caractérise par une grande hétérogénéité de sa composition chimique [31].

Comme indiqué ci-dessus, les caractéristiques mécaniques de la microstructure constituée de deux phases ou plus dépendent du rapport de leurs fractions, de la morphologie et des propriétés des constituants individuels de la microstructure obtenus dans des conditions de recuit données. Pour produire de l'acier biphasé avec une combinaison souhaitée de phases dans leur état souhaité, il faut tenir compte des effets de divers paramètres de traitement thermique tels que la vitesse de chauffage, la température de recuit, le profil de refroidissement, les conditions de revenu, etc [31].

Une attention particulière doit être portée au temps de maintien du recuit intercritique qui influence la croissance isotherme de l'austénite et son homogénéité chimique. Il est également important de considérer la microstructure initiale de l'acier avant le recuit qui peut affecter la cinétique d'austénitisation et la morphologie du mélange ferrite-austénite résultant avant le refroidissement.

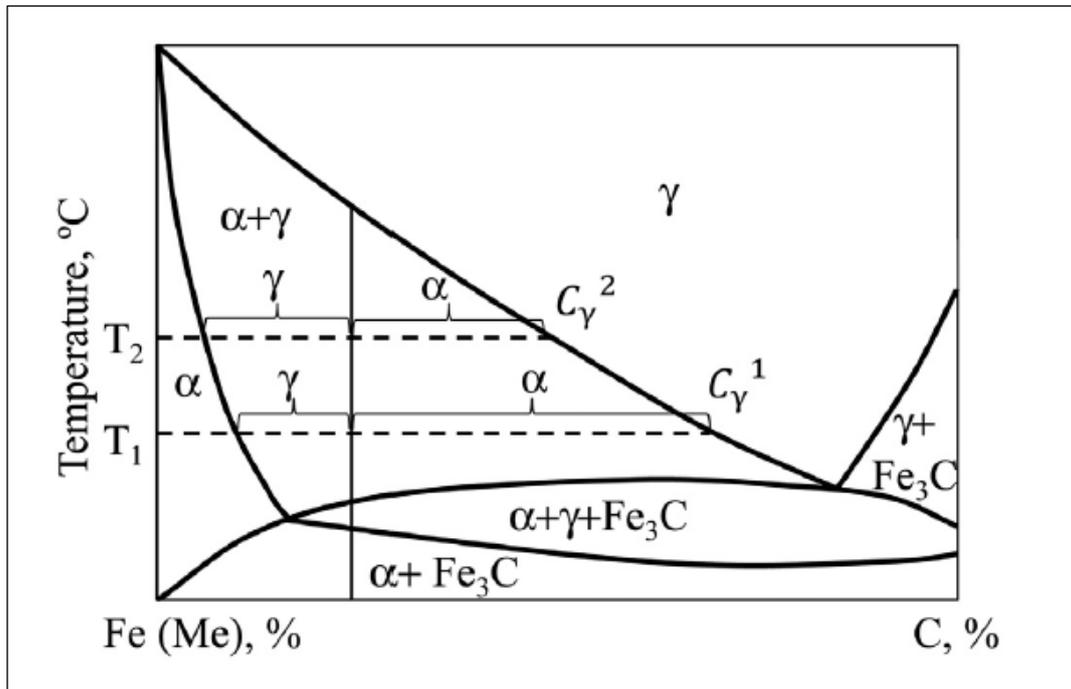


Figure 5-3 : Diagramme de phase pseudo-binaire Fe(Me)-C (Me : un deuxième élément d'alliage dans Fe) [31]

Le diagramme de phase pseudo-binaire de la Figure 5-3 s'applique aux conditions d'équilibre de sorte qu'il ne peut être utilisé que pour une estimation provisoire de la teneur en carbone et de la quantité d'austénite à des températures intercritiques sélectionnées. En dehors du temps insuffisant pour atteindre l'équilibre, la température qui détermine le rapport de phase souhaité peut être décalée sous l'influence de la vitesse de chauffage, de la microstructure initiale et des concentrations d'éléments d'alliage et de leur distribution [31].

Dans ce contexte, il est utile de citer l'invention intitulée « High Strength Dual Phase Steel With Low Yield Ratio, High Toughness and Superior Weldability »[33]. L'invention concerne un acier biphasé haute résistance pourvu d'une microstructure composite de phases douce et dure présentant un faible rapport limite d'élasticité/résistance à la traction, une haute capacité d'allongement, une soudabilité supérieure et une haute ténacité. Cet acier biphasé comprend environ 10 % en volume à environ 60 % en volume d'une première phase ou d'un premier constituant essentiellement constitué(e) de ferrite à grains fins. Cette première phase présente une taille moyenne de grains de ferrite inférieure ou égale à environ 5 microns. Ledit acier biphasé comprend également environ 40 % en volume à environ 90 % en volume d'une seconde phase ou d'un second constituant constitué(e) de martensite à grains fins, de bainite inférieure à grains fins, de bainite granulaire à grains fins, de bainite supérieure dégénérée à grains fins ou n'importe quel mélange de ces dernières. Cette invention concerne également des procédés de fabrication dudit acier.

### 5.2.3 Aciers de cémentation

Le choix de l'acier sur lequel le traitement est réalisé est un paramètre important vis-à-vis des possibilités d'obtention de la structure et donc des propriétés de la pièce cémentée ou carbonitrurée. Sur le principe, on considère qu'un acier de cémentation ou de carbonituration doit avoir un bas carbone, c'est-à-dire une teneur en cet élément inférieure à 0,4 %. Cette basse valeur permet, après traitement, de conserver de bonnes caractéristiques de ténacité, tout en bénéficiant de bonnes propriétés de surface grâce à l'apport des interstitiels au cours du traitement. A l'intérieur de la fourchette de carbone indiquée plus haute, on réserve généralement la zone 0,2 à 0,4 % C aux nuances destinées à la carbonituration, alors que les teneurs inférieures à 0,2 % sont plus particulièrement attribuées à la cémentation. En fait, ces tendances doivent être observées en se souvenant que l'on recherche le plus souvent des épaisseurs de traitement plus faibles en carbonituration qu'en cémentation et, de ce fait, que l'on a besoin d'un cœur plus résistant, donc plus riche en carbone. Bien entendu, rien n'empêche de cémenter des aciers à très forte teneur en carbone si le besoin s'en fait sentir pour améliorer certaines propriétés. Les éléments d'alliage présents dans les nuances traitées ont également une forte influence sur les propriétés des pièces car ils interviennent sur [34] :

- La teneur en carbone que l'on peut obtenir à partir d'un potentiel carbone donné, dans le cas des cémentations et carbonitrurations pour lesquelles l'agent d'apport est un gaz.
- Les propriétés de résistance et de ténacité du cœur, par l'intermédiaire de la trempabilité.
- Les caractéristiques de la couche du traitement thermochimique : épaisseur, microstructure.

#### **5.2.3.1 Influence des éléments d'alliage sur les teneurs superficielles en carbone et en azote**

Plusieurs formules permettent de prendre en compte l'influence des éléments d'alliage sur la teneur en carbone et en azote. Les plus connues pour le carbone est due à Gunnarson [34]:

$$\ln C/C_0 = -0,055 \text{ Si}\% + 0,013 \text{ Mn}\% + 0,040 \text{ Cr}\% - 0,014 \text{ Ni}\% + 0,013 \text{ Mo}\%$$

Avec C potentiel carbone,  $C_0$  teneur initiale en carbone de l'acier.

L'utilisation pratique de la formule de Gunnarson pour la prévision sur des alliages industriels doit faire l'objet de vérifications. Elles semblent s'appliquer essentiellement aux aciers faiblement alliés.

### ***5.2.3.2 Influence de la composition chimique de l'acier sur la résistance à cœur après cémentation ou carbonitruration***

Les caractéristiques à cœur et en particulier le niveau de résistance et la dureté après traitement de trempe dépendent de la teneur en carbone et de la trempabilité de la nuance. Le choix des caractéristiques à cœur de la pièce est donc le problème classique du choix d'une nuance en fonction des dimensions et de la masse de la pièce [34].

### ***5.2.3.3 Influence de la composition chimique des aciers sur la structure de la couche cémentée ou carbonitrurée***

#### ➤ **Contrôle des carbures**

Pour la cémentation, des carbures peuvent apparaître dans la couche enrichie en carbone dès que la teneur en cet élément franchit la ligne  $A_{c_m}$  du diagramme d'équilibre. Les paramètres importants pour contrôler l'apparition des carbures sont donc : la teneur en carbone introduite lors de la cémentation, la température de maintien avant la trempe et les éléments d'alliage de l'acier qui agissent sur la position de  $A_{c_m}$  (Figure 5-4). On trouve dans la littérature les données pratiques qui indiquent, pour les diverses familles d'acier de cémentation, les points  $A_{c_m}$  en fonction des teneurs en carbone des couches. La formule ci-après déduite de Gunnarson permet également d'évaluer le risque d'apparition des carbures [34]:

$$A_{c_m} = 4\,798,6 / \ln [(100 - 19,6 C) / ((100 + u) C)]$$

Avec  $A_{c_m}$  (°C): température à laquelle la cémentite d'un acier hypereutectoïde achève de se dissoudre.

C : teneur en carbone (% en masse).

u : coefficient dépendant des éléments d'alliage.

D'autres facteurs, tels la vitesse de refroidissement entre la température de cémentation et la température de trempe, les temps de maintien, etc., peuvent également avoir une influence sur la présence de carbures. Toutefois, on notera que le risque d'apparition des carbures, apprécié à partir des conditions d'équilibre, est pessimiste par

rapport à la réalité et, en conséquence, les données indiquées plus haut sont valables pour la pratique courante du traitement thermique.

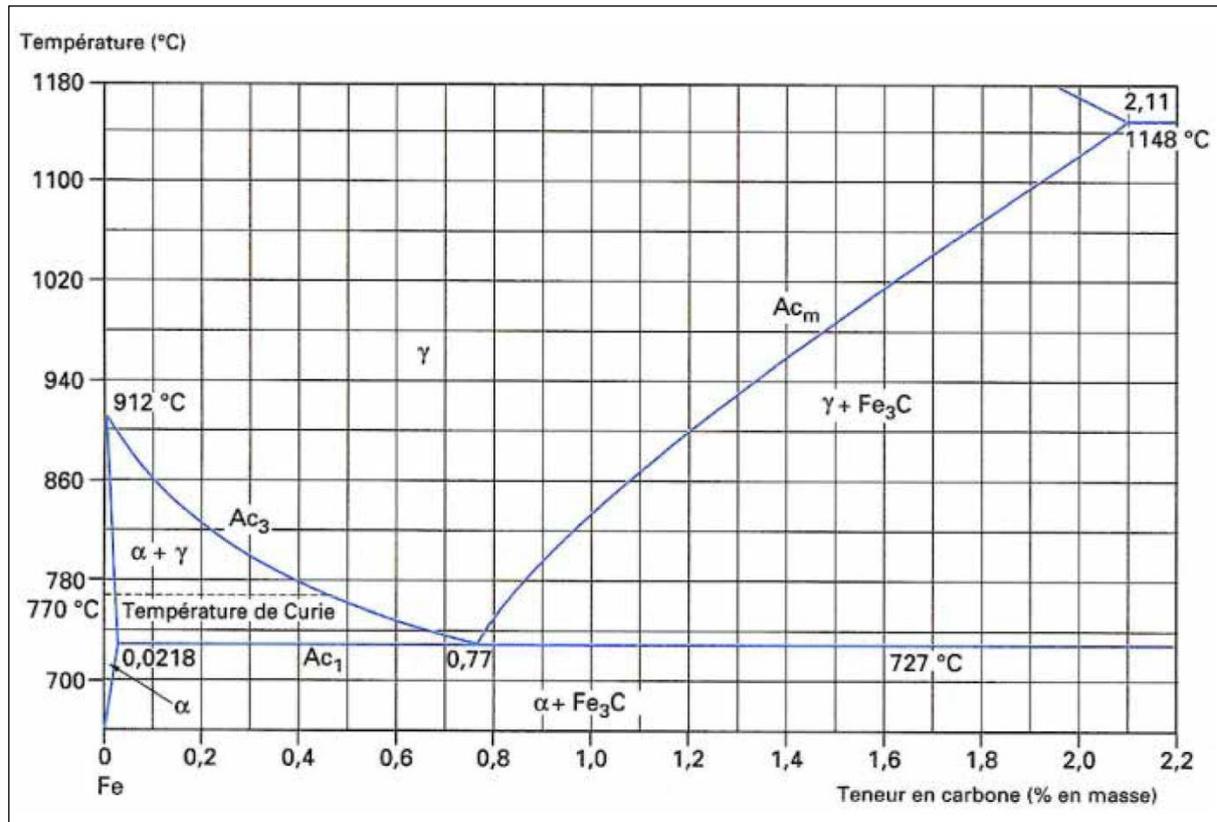


Figure 5-4 : Diagramme d'équilibre fer-carbone [34]

### ➤ Contrôle de l'austénite résiduelle

Parmi les paramètres influant sur l'austénite résiduelle dans un cycle de cémentation et trempe directe figurent : la température d'arrêt de la trempe, la vitesse de refroidissement et les divers facteurs qui peuvent agir sur la composition de l'austénite avant trempe. La nuance d'acier, par l'intermédiaire de ses éléments d'alliage, agit sur la présence d'austénite résiduelle.

La présence de l'austénite résiduelle peut être reliée au point  $M_s$  de la nuance. Or cette température est souvent appréciée grâce à des formules qui mettent en évidence l'influence des divers éléments d'alliage. Parmi les plus employées, on peut citer celles développées par Andrews [34]:

$$M_s = 539 - 423 C\% - 30,4 Mn\% - 17,7 Ni\% - 12,1 Cr\% - 7,5 Mo\%$$

ou Steven et Haynes

$$M_s = 561 - 474 C\% - 33 Mn\% - 17 Ni\% - 17 Cr\% - 21 Mo\%$$

Ces formules, valables jusqu'à des teneurs en carbone de 0,60 %, doivent être corrigées au-delà comme cela a été proposé par Steven et Haynes. Elles permettent de constater que l'action des éléments d'alliage reste faible devant l'influence du carbone introduit pendant la cémentation.

### ➤ **Contrôle de l'oxydation interne**

Ce phénomène est lié à la présence de certains éléments d'alliage : manganèse, silicium, chrome, présents dans l'acier et qui ont tendance à s'oxyder dans les milieux contenant de l'oxygène. Des nuances d'acier à faibles teneurs en ces éléments ont été élaborées en vue de la cémentation sans toutefois apporter une solution définitive à ce problème en cémentation gazeuse [34].

### ➤ **Contrôle de la présence de porosités superficielles en carbonituration**

Actuellement, le mécanisme de formation des porosités n'est pas clairement établi. Le rôle des éléments d'alliage semble cependant important, puisqu'on n'observe ce phénomène avec les aciers moyennement alliés que pour des teneurs importantes en azote dans la couche traitée (1 % N pour un acier 25 CrMo 4 traité à 880 °C). En revanche, pour des aciers au carbone ou de décolletage, le seuil d'apparition est notablement abaissé (0,4-0,5 % N et 0,75 % C pour des aciers XC et 12 MnS 4). Il semble, par ailleurs, que les inclusions de sulfures favorisent la présence de porosités [34].

## **5.2.4 Aciers de nitruration**

On peut séparer les aciers nitrurables en quatre familles que nous examinerons successivement [35]:

- ❖ Les aciers de construction mécanique.
- ❖ Les aciers à outils.
- ❖ Les aciers inoxydables.
- ❖ Les aciers frittés.

### **5.2.4.1 Aciers de construction mécanique**

On doit dans cette famille distinguer du point de vue de la nitruration deux grandes catégories [35].

### ➤ **Aciers de construction non alliés au carbone**

Ils sont nitrurés bien souvent à l'état recuit et l'on cherche essentiellement à obtenir une couche de combinaison majoritairement monophasée et assez épaisse (10 à 20  $\mu\text{m}$ ). La couche de diffusion est de faible dureté et en pratique on mesure des duretés superficielles qui intègrent les deux couches et qui sont proches de 350 à 500 HV.

On peut également classer dans cette catégorie les nuances pour découpage ou emboutissage ainsi que les nuances pour décolletage qui, bien que non destinées aux traitements thermiques, sont couramment nitrurées pour la fabrication de pièces destinées aux industries automobiles.

### ➤ **Aciers de construction faiblement alliés**

On peut sur ces nuances, si cela s'avère nécessaire pour l'utilisation de la pièce, adapter le type de couche de combinaison que l'on souhaite en fonction des sollicitations de la pièce. De plus, on dispose d'une large gamme de niveau de dureté de la couche de diffusion selon le choix de la nuance.

Tous ces aciers sont généralement nitrurés à l'état trempé revenu et l'une des principales limitations d'emploi des nuances proviendra donc de la possibilité d'obtenir les propriétés exigées au cœur de la pièce, en tenant compte du fait que la température de revenu de la nuance doit dépasser de 20 à 50 °C celle de la nitruration.

## 5.3 Aciers inoxydables

Les aciers inoxydables sont classés sur la base de différentes microstructures. En conséquence, différentes classes d'aciers inoxydables sont appelées : acier inoxydable martensitique, austénitique, ferritique, duplex (ferrite avec austénite) et durcissant par précipitation. Chaque classe a une gamme de composition et dans cette gamme un certain nombre d'aciers chacun avec une désignation spécifique et une composition différente des autres sont disponibles. Par exemple, les aciers des types 403, 410, 416, 420, 440A, etc., appartiennent à la classe générale des aciers inoxydables martensitiques. Les aciers inoxydables sont utilisés dans des applications où la résistance à la corrosion et la résistance à la chaleur sont importantes. Tous les aciers inoxydables doivent contenir du chrome comme principal élément d'alliage. L'inoxidabilité est due à la formation d'une fine couche passive de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à la surface de l'acier inoxydable. La passivité de cette couche, en présence de la plupart des environnements agressifs, rend l'acier résistant à la corrosion [36].

### 5.3.1 Aciers inoxydables martensitiques

Les aciers inoxydables martensitiques contiennent 12 à 18 % en pourcentage massique de chrome. La composition chimique de certains aciers commercialement importants de cette classe est présentée dans le Tableau 5-3. Les aciers inoxydables martensitiques sont magnétiques et se prêtent à un travail à froid à faible concentration en carbone. Le traitement thermique des aciers inoxydables martensitiques envisage la production de la martensite à partir de la phase austénitique et, par conséquent, le processus de traitement thermique est similaire à celui pratiqué pour les aciers au carbone ou faiblement alliés où la résistance des aciers doit être obtenue à partir de la dureté de la martensite [36].

Tableau 5-3 : Composition chimique des aciers inoxydables martensitiques (en pourcentage massique wt%) [36]

(wt %) type	C	Cr	Ni	Si	Mn	P	S	Autre
403	0,15	11,5-13	-	0,5	1	0,04	0,03	-
410	0,15	11,5-13,5	-	1	1	0,04	0,03	-
416	0,15	12-14	-	1	1,25	0,06	0,03	0,6Mo
420	0,15	12-14	-	1	1	0,04	0,03	-
440A	0,6-0,75	16-18	-	1	1	0,04	0,03	0,75Mo

L'obtention d'une structure entièrement martensitique, après trempe, confère à ces nuances une limite d'élasticité, une résistance à la rupture et une dureté très élevées. Comme pour tous les aciers non ou faiblement alliés, le carbone joue un rôle essentiel. Pour les aciers inoxydables, suivant la norme EN 10020, la teneur maximale en carbone est limitée à 1,2 %. Leur teneur en chrome est comprise entre 11,5 et 18 %, ils peuvent contenir jusqu'à 6 % de nickel et jusqu'à 1,5 % de molybdène. Suivant leur composition chimique, ils sont divisés en quatre groupes (Tableau 5-4) [37].

Les nuances du groupe 1 sont les moins chargées en carbone. Leur teneur en chrome limitée à 13,5 % permet de réaliser le traitement de trempe depuis l'état austénitique situé à l'intérieur de la boucle g du diagramme Fe-Cr. Le point de transformation au chauffage se situe vers 900 °C, la fin de transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$  représentée par le point  $Ac_3$  étant de l'ordre de 920 °C. La transformation complète en austénite nécessite donc un chauffage et un maintien à une température supérieure à 920 °C.

Le diagramme pseudobinaire fer-carbone (Figure 5-5) établi par Bungardt et al [37] pour une teneur de 13 % en chrome, illustre leur état structural.

Tableau 5-4 : Classification des aciers inoxydables martensitiques [37].

Groupe	Composition chimique (%) en masse			
	Carbone	Chrome	Nickel	Molybdène
1	≤ 0,15	11,5 à 13,5	≤ 1,0	≤ 0,60
2	0,15 à 0,50	12,0 à 14,5	≤ 1,0	≤ 0,80
3	0,60 à 1,20	14,0 à 18,0	≤ 1,0	≤ 0,80
4	≤ 0,22	12,0 à 18,0	1,5 à 6,0	≤ 1,50

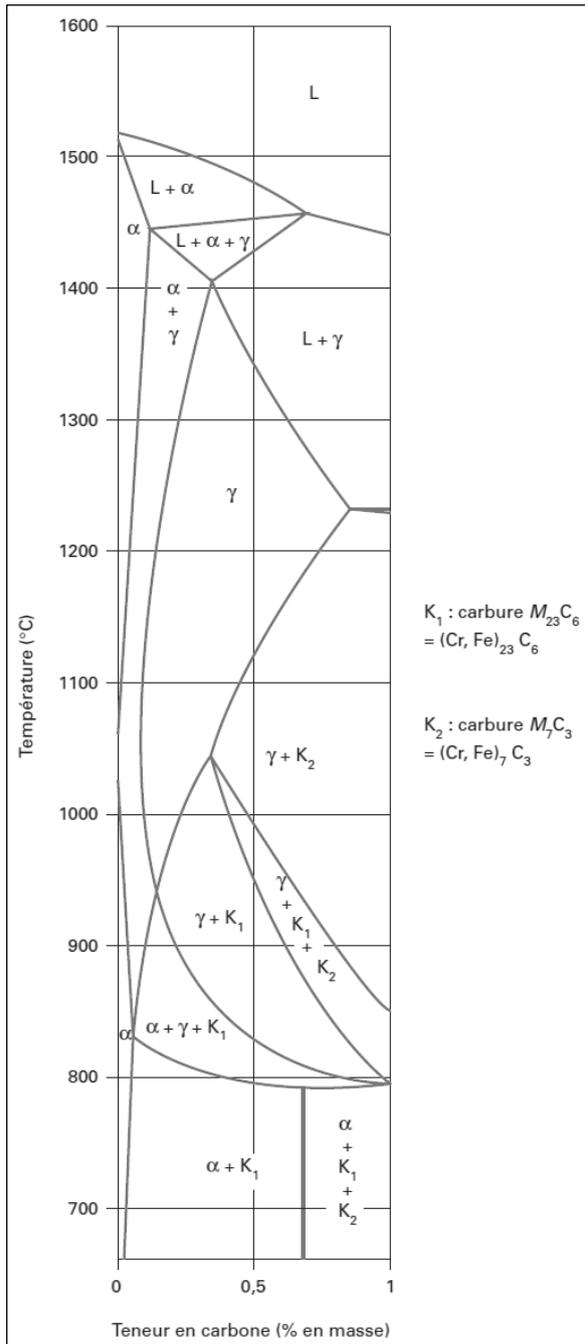


Figure 5-5 : Diagramme pseudobinaire fer-chrome à 13 % de chrome [37].

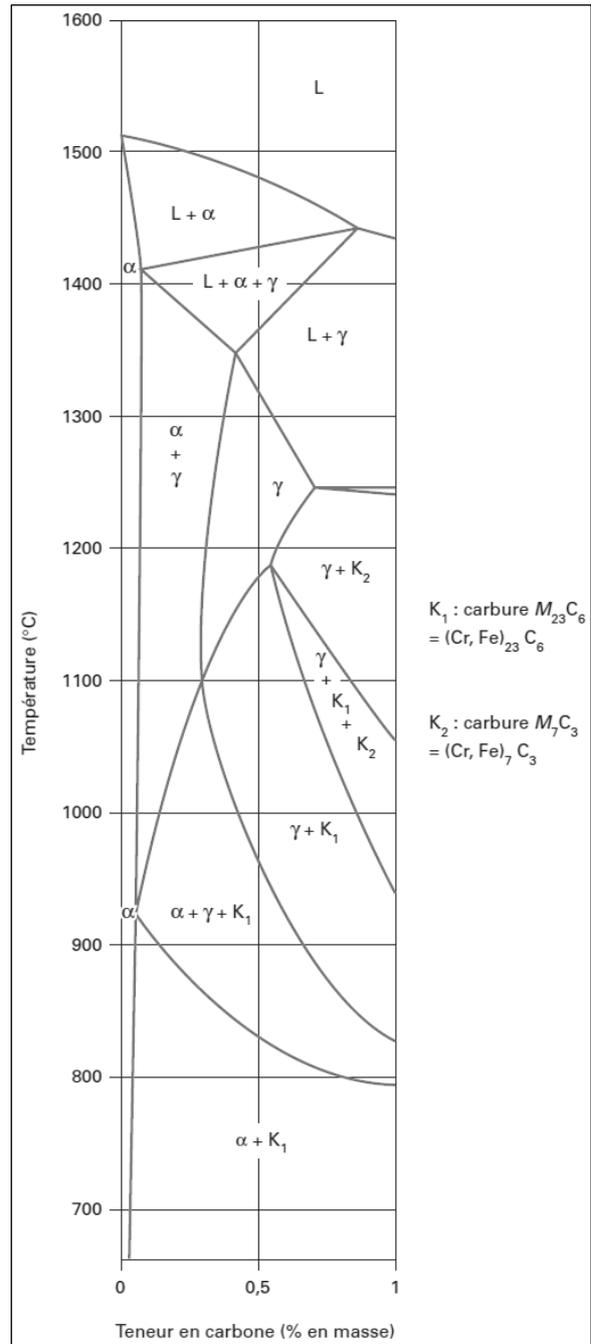


Figure 5-6 : Diagramme pseudobinaire fer-carbone à 17 % de chrome [37].

Les nuances du groupe 2 se caractérisent par une augmentation des teneurs en chrome et en carbone. Cette situation se traduit à la fois par une augmentation de la résistance à la corrosion (effet « chrome ») et de la dureté (effet « carbone »). Contrairement à celles du groupe 1, ces nuances ne sont pas soudables mais peuvent être brasées.

Les nuances du groupe 3 permettent d'obtenir les duretés les plus élevées, mais ceci est obtenu au détriment de leur ductilité. Elles sont plus difficiles à élaborer et leur traitement thermique doit faire l'objet de procédures strictement respectées. Il faut notamment éviter la formation de tapures aussi bien au chauffage qu'au refroidissement.

En fonction de la température, l'état structural des aciers à 17 % de chrome est donné par le diagramme pseudobinaire fer-carbone (Figure 5-6)

En plus des additions de nickel, les nuances du groupe 4 peuvent contenir du molybdène pour en améliorer la résistance à la corrosion par piqûres. Le maintien d'une teneur en carbone à un niveau inférieur à 0,22 % et l'addition de nickel jusqu'à 6 % confère à ces aciers une bonne ductilité.

La Figure 5-7 présente la microstructure de l'acier inoxydable martensitique AISI 403 (American Iron and Steel Institute) après la trempe et le revenu.

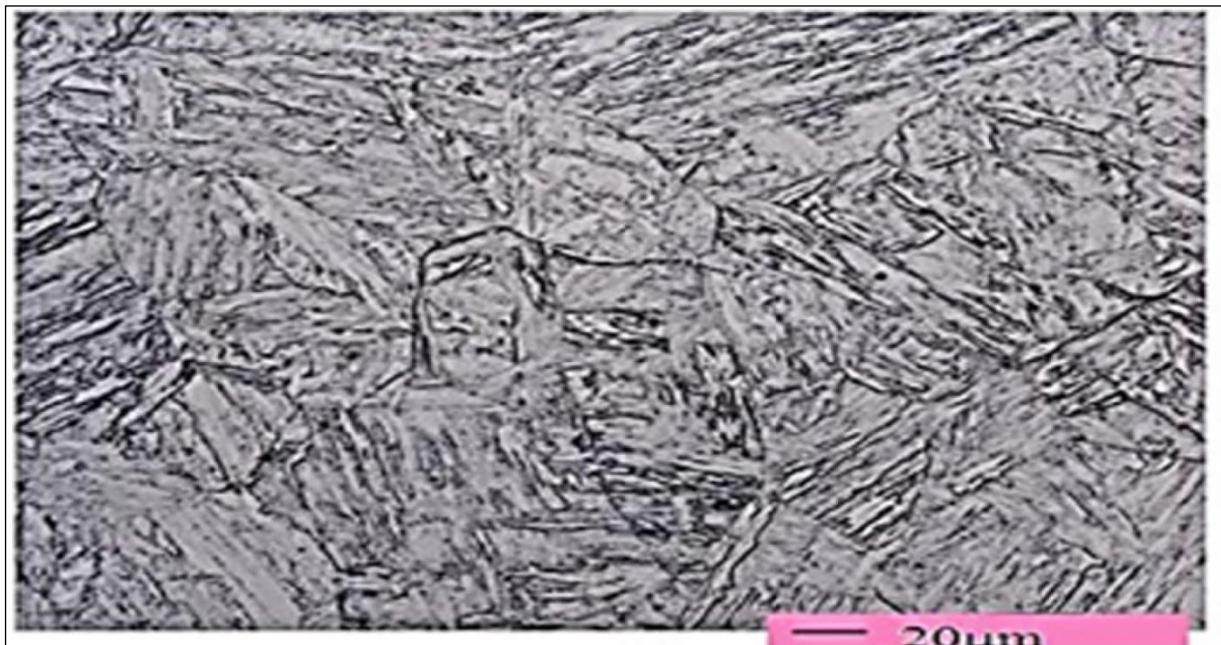


Figure 5-7 : Microstructure de l'acier inoxydable martensitique AISI 403 trempé dans l'huile à partir de 1040°C suivi par un revenu à 650°C [36].

### 5.3.2 Aciers inoxydables ferritiques

En principe, les aciers inoxydables ferritiques sont caractérisés par le fait que leur structure reste ferritique dans tout l'intervalle de température c'est-à-dire qu'ils ne subissent pas de transformation  $\alpha \rightarrow \delta$ . Les nuances industrielles les plus utilisées peuvent, selon leur teneur en chrome, être divisées en trois groupes Tableau 5-5 [37].

- 1) Aciers inoxydables ferritiques à 11 % de chrome.
- 2) Aciers inoxydables ferritiques à 17 % de chrome.
- 3) Aciers inoxydables superferritiques.

#### 5.3.2.1 Aciers inoxydables ferritiques à 11 % de chrome.

Les nuances les plus courantes du groupe 1 ont une teneur en chrome de l'ordre de 11 à 12 % ainsi qu'une basse teneur en carbone (inférieure à 0,03 % et typiquement de l'ordre de 0,015 %). La plus importante, compte tenu des quantités produites est la nuance X2CrTi12/1.4512 (11,5 % Cr, Ti  $\approx$  0,2 %). Elle est surtout utilisée dans les lignes d'échappement des automobiles car, grâce à de basses teneurs en éléments interstitiels (carbone et azote) et à la stabilisation par le titane, la structure du matériau est toujours ferritique (absence de trempe partielle). Cette structure permet d'atteindre d'excellentes performances à la mise en œuvre (formage, emboutissage, cintrage et soudage) et offre une résistance à la corrosion suffisante pour l'application considérée.

Tableau 5-5 : Classification des aciers inoxydables ferritiques [37]

Groupe	Teneur en chrome (% en masse)	Teneur en carbone (% en masse)	Autres éléments (dont stabilisants)
1	10,5 à 13	$\leq 0,080$	Stabilisant : Ti
2	16 à 18	$\leq 0,080$	Stabilisants : Ti, Nb, Zr, V Résistance à la corrosion : Mo
3	< 20	$\leq 0,020$	Stabilisants : Ti, Nb Résistance à la corrosion : Mo

La seconde nuance X2CrNi12/1.4003 contient environ 11 % de chrome, 0,5 % de nickel, sa teneur en carbone étant d'environ 0,015 %. On obtient après traitement thermique à environ 800 °C, une limite d'élasticité légèrement supérieure à 320 N/mm<sup>2</sup> avec un allongement à rupture de l'ordre de 30 % ; la structure correspondante étant du type : ferrite et carbures dispersés de manière homogène. Lorsque cet alliage est soudé, l'absence voulue de stabilisant permet une transformation martensitique à plus de 90 % dans la zone affectée thermiquement (ZAT). La martensite à bas carbone, ainsi obtenue possède une excellente ténacité (KCV à - 30 °C de l'ordre de 10 daJ/cm<sup>2</sup>) et une dureté modérée (HV  $\approx$  300). Avec

de telles caractéristiques mécaniques, l'application principale de ce matériau est celle de structures soudées de haute fiabilité [37].

### 5.3.2.2 Aciers inoxydables ferritiques à 17 % de chrome

Les nuances du groupe 2 comprennent la nuance de référence X6Cr17/1.4016 contenant 16,5 % de chrome et 0,05 % de carbone ainsi que toutes les nuances dérivées obtenues par abaissement de la teneur en interstitiels (carbone plus azote), par introduction de un ou deux stabilisants (titane et/ou niobium) et éventuellement par ajout de molybdène. L'addition d'une quantité suffisante, en fonction des teneurs en carbone et en azote d'un ou plusieurs éléments stabilisants permet de fixer l'azote et le carbone sous la forme de nitrures (TiN, formés en phase liquide) et de carbures (TiC, précipités à l'état solide) ou de carbonitrures [Nb (C, N)], précipités à l'état solide). Par définition, la stabilisation doit rendre l'acier insensible à la corrosion intergranulaire. Pour que la stabilisation soit réellement efficace, elle doit satisfaire aux formules suivantes [37]:

- Pour le titane

$$\% \text{ Ti} > 0,15 + 4(\% \text{ C} + \% \text{ N})$$

- Pour le niobium

$$\% \text{ Nb} > 0,2 + 5(\% \text{ C} + \% \text{ N})$$

- Pour le vanadium

$$\% \text{ V} > 0,2 + 4(\% \text{ C} + \% \text{ N})$$

- Pour le titane et le niobium

$$\% \text{ Ti} + \frac{4}{7} (\% \text{ Nb}) > 0,15 + 4 (\% \text{ C} + \% \text{ N})$$

Lorsque, comme dans ce dernier exemple, on utilise deux éléments stabilisants, il est courant de parler de bistabilisation. En plus du rôle qu'ils jouent sur la prévention du risque de corrosion intergranulaire, les éléments stabilisants sous forme libre c'est-à-dire la quantité en excès au-delà de ce qui est strictement (nécessaire) pour assurer la stabilisation, associés aux autres éléments d'addition, influencent la microstructure de l'alliage. C'est dans ce but que Thielman puis Wright et Wood ont proposé un équivalent chrome basé sur la formule :

$$\text{Équivalent chrome (\%)} = \% \text{ Cr} + 5 (\% \text{ Si}) + 7 (\% \text{ Ti}) + 4 (\% \text{ Mo}) + 12 (\% \text{ Al}) - 40 (\% \text{ C} + \% \text{ N}) - 2 (\% \text{ Mn}) - 3 (\% \text{ Ni}) - \% \text{ Cu}$$

Cet équivalent chrome permet d'assurer lorsqu'il est supérieur à 12 que la structure du matériau brut de solidification sera entièrement ferritique.

Cette approche a été complétée par Kaltenhauser pour les soudures. Le facteur (indice ferritique) qu'il a calculé permet de connaître le risque de formation de martensite dans un joint soudé. La formule correspondante est :

$$\text{Facteur de Kaltenhauser (\%)} = \% \text{ Cr} + 6 (\% \text{ Si}) + 8 (\% \text{ Ti}) + 4 (\% \text{ Mo}) + 2 (\% \text{ Al}) - 40 (\% \text{ C} + \% \text{ N}) - 2 (\% \text{ Mn}) - 4 (\% \text{ Ni})$$

Lorsque le facteur de Kaltenhauser est au moins égal à 17 %, le risque de formation de martensite dans un joint soudé est quasi nul.

### 5.3.2.3 Aciers inoxydables superferritiques

On désigne généralement sous le nom de superferritiques les alliages du groupe 3 (Tableau 5-5). La nuance caractéristique de ce groupe est désignée par X2CrMoTi29-4/1.4592. Elle contient 29 % de chrome, 4 % de molybdène. Sa très basse teneur en carbone [(C + N) < 0,015 %] associée à une stabilisation par le titane lui confère, une bonne ténacité ainsi qu'une résistance exceptionnelle, y compris dans les zones soudées, dans des milieux aussi agressifs que l'eau de mer.

Avec les aciers inoxydables ferritiques, plus la teneur en chrome sera élevée et plus le risque dit de « fragilisation à 475 °C » sera grand. Ce phénomène se manifeste entre 400 et 550 °C et se caractérise par une augmentation de la dureté accompagnée d'une diminution de la ténacité lors de maintien de longues durées (plusieurs centaines heures). Il s'agit d'un phénomène de durcissement secondaire dû à la formation de fins précipités  $\alpha'$  dans la matrice ferritique  $\alpha$  ou  $\delta$ . Le Tableau 5-6 donne l'évolution de la dureté à 475 °C de différents aciers inoxydables ferritiques pour un temps de maintien de 1 000 h.

Bien que la cinétique de durcissement soit lente et qu'elle ne puisse se produire pendant les traitements thermiques habituels, il est déconseillé d'utiliser des aciers inoxydables ferritiques pendant de longues périodes à des températures supérieures à 300 °C. Les éléments qui favorisent la fragilisation à 475 °C sont le chrome, le molybdène, le silicium, le titane, le niobium et l'aluminium. Aux valeurs habituelles, le carbone et l'azote sont sans effet [37].

Tableau 5-6 : Evolution de la dureté d'alliages fer-chrome due à la « fragilisation à 475°C » [37]

Teneur en chrome de l'alliage (% en masse)	Dureté Brinell (HB)	
	A l'état initial	Après vieillissement à 475 °C
18	120	220
29	160	350

Le second phénomène de durcissement, accompagné d'une fragilisation du matériau, est dû à la formation de la phase  $\sigma$ . Elle apparaît dans les alliages dont la teneur en chrome est comprise entre 20 et 70 % (en masse) lors de maintiens prolongés entre 550 et 800 °C (Tableau 5-7).

Tableau 5-7 : influence de la teneur en chrome sur l'apparition de la phase  $\sigma$  à 650°C [37]

Teneur en chrome de l'alliage (% en masse)	Durée de maintien nécessaire à la formation de phase $\sigma$ à 650 °C
25	1000
30	100

### 5.3.3 Aciers inoxydables austénitiques

#### 5.3.3.1 Alliages : fer-chrome-nickel (molybdène)

Malgré les progrès incontestables réalisés, en matière de ductilité et de ténacité, par les aciers inoxydables ferritiques, les aciers inoxydables austénitiques du type Fe-Cr-Ni représentent encore 80 % du marché mondial. Ceci est dû au fait que leur structure cristallographique de type cubique à faces centrées leur confère une ductilité et une ténacité exceptionnelles depuis les températures cryogéniques jusqu'à plusieurs centaines de degrés Celsius. A ces propriétés intrinsèques, il faut ajouter une excellente soudabilité opératoire et métallurgique, ce qui facilite la mise en œuvre [37].

La nuance de base X5CrNi18-10/1.4301 contient 18 % de chrome, 9,5 % de nickel et 0,05 % de carbone. Grâce à ses remarquables propriétés d'emploi, elle couvre environ 80 % des applications des nuances austénitiques.

Suivant le type d'application visé (c'est-à-dire les conditions de service) ainsi que les conditions de mise en œuvre, on a développé de nombreux alliages répondant à des utilisations plus spécifiques. Ces développements sont basés sur l'influence isolée ou combinée des éléments d'alliage sur les propriétés de l'acier. Nous passerons successivement en revue, le rôle des principaux éléments d'addition.

Le chrome, élément de base de tous les aciers inoxydables augmente la résistance à la corrosion (sauf en milieu sulfurique) et la résistance à l'oxydation à chaud.

Le nickel, grâce à son rôle gammagène, stabilise l'austénite aussi bien à la température ambiante qu'aux températures très basses. Il favorise ainsi la mise en œuvre par déformation plastique.

Le manganèse, bien que classé comme élément gammagène, a un rôle alphasène pour des teneurs supérieures à 7 % renforçant ainsi la résistance à la fissuration à chaud lors de solidifications rapides (telles que celles rencontrées dans des opérations de soudage).

## Chapitre 5 : Influence des additions sur les traitements des aciers spéciaux et des alliages

Le carbone, élément fortement gammagène, contribue à stabiliser l'austénite lors de déformations à froid. Par contre, il peut provoquer la formation de carbures de chrome  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  intergranulaires diminuant la résistance à la corrosion intergranulaire.

L'azote, puissant élément gammagène, contribue également à stabiliser l'austénite. Associé à une basse teneur en carbone, l'azote permet d'atteindre des limites d'élasticité élevées sans diminuer la résistance à la corrosion intergranulaire.

Le silicium, autre élément alphagène, améliore les propriétés d'emploi à haute température mais diminue la résistance à la fissuration lors du soudage.

Le soufre, à des teneurs de l'ordre de 0,2 %, améliore considérablement l'usinabilité (tournage, fraisage, perçage, etc.) mais cela se fait au détriment de la résistance à la corrosion par piqûres. Pour certains procédés de soudage à l'arc, son niveau doit être maintenu à environ 0,07 % pour assurer une bonne soudabilité opératoire. Pour des utilisations à des températures très élevées, l'alliage doit résister au fluage. Il est alors fréquent d'utiliser des additions de cérium (40 p.p.m.) ou de bore (20 p.p.m.).

Enfin, le molybdène, élément alphagène, est fréquemment utilisé à la hauteur de 2 à 5 % pour améliorer la corrosion dans presque tous les milieux, à l'exception des solutions nitriques bouillantes. Cependant, lorsque ce type d'alliage est soumis à des températures comprises entre 500 et 1 000 °C pendant des durées allant de 1 à 1 000 heures, on observe la formation de différents types de composés intermétalliques dont la présence va altérer à la fois la résistance à la corrosion et les caractéristique mécaniques. Ainsi pour l'alliage X2CrNiMoN17-13-5/1.4439 contenant : 17 % de chrome, 13 % de nickel et 4,5 % de molybdène, ayant subi un hypertrempe à 1150°C et ayant été soumis à des essais de longue durée (1 à 1 000 heures) dans une gamme de température comprise entre 550 et 900 °C, on a observé la formation des composés intermétalliques dont la composition est donnée au Tableau 5-8 [37].

Tableau 5-8 : Nature et composition des précipités rencontrés dans une nuance X2CrNiMoN17-13-5/1.4439 après exposition entre 550 et 900 °C [37]

précipité	Symbole	Composition chimique (% en masse)			
		Cr	Mo	Ni	Fe
Carbure	$\text{M}_{23}\text{C}_6$	65	15	5	15
Phase sigma	$\sigma$	30	10	5	55
Phase ksi	$\chi$	20	20	5	55
Phase de laves	$\eta$	10	45	5	40

### 5.3.3.2 Alliages fer-chrome-manganèse-nickel

Le rôle du manganèse dans les aciers inoxydables austénitiques est fondamentalement différent de celui du nickel car il n'élargit pas le domaine d'existence de la phase  $\gamma$  aux températures élevées. Le diagramme Fe-Cr-Mn (Figure 5-8) met en évidence cette propriété pour des températures de l'ordre de 1 000 °C. Sur ce diagramme, la ligne AB représente la frontière entre les domaines  $\gamma$  et  $\alpha + \gamma$  pour des teneurs en chrome comprises entre 13 et 15 %. Si par comparaison, l'on se réfère au diagramme Fe-Cr-Ni, la ligne AB' représentant la frontière entre les domaines  $\gamma$  et  $\alpha + \gamma$  est fortement influencée par la teneur en nickel alors qu'elle ne l'est pas par le manganèse. Par contre, le manganèse joue un rôle important dans la cinétique de transformation au refroidissement en maintenant à la température ambiante, l'austénite formée à haute température. Autrement dit, le manganèse stabilise l'austénite formée à haute température mais ne contribue pas à sa formation [37].

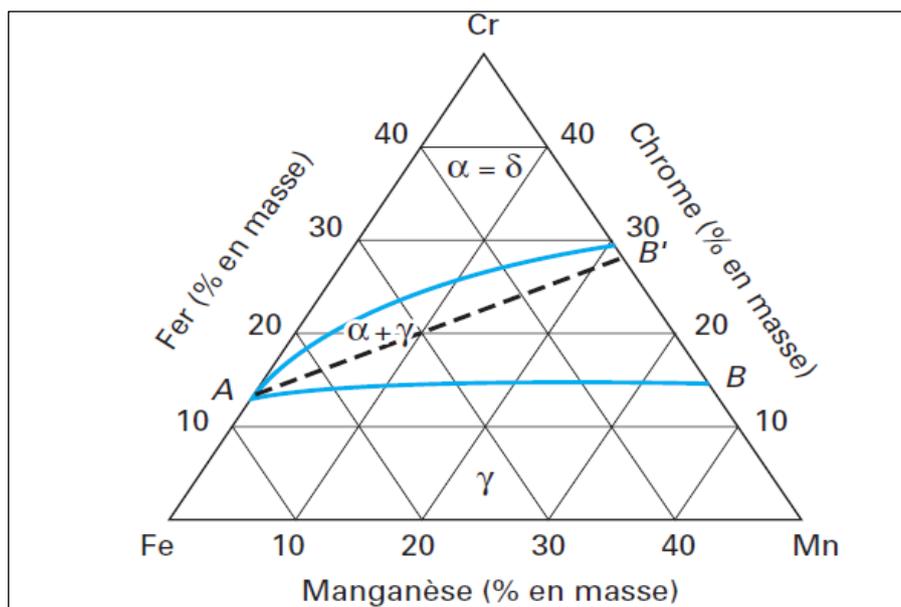


Figure 5-8 : Section isotherme à 1 000 °C du diagramme fer-chrome-manganèse (C = 0,10 %) [37]

La figure 5-9 montre, en fonction des teneurs respectives en chrome et en nickel, les limites entre les aciers inoxydables monophasés et biphasés austénitiques suivant la teneur en manganèse.

Les alliages austénitiques Fe-Cr-Mn-Ni s'écrouissent plus rapidement que les alliages Fe-Cr-Ni et se prêtent donc moins bien à la mise en forme à froid par déformation plastique (emboutissage, étirage, etc.). Les alliages Fe-Cr-Mn-Ni contenant plus de 16 % de chrome sont sensibles à la formation de phase  $\sigma$  après des maintiens prolongés entre 600 et 800 °C et n'ont pas la même résistance à la corrosion que les nuances austénitiques au nickel.

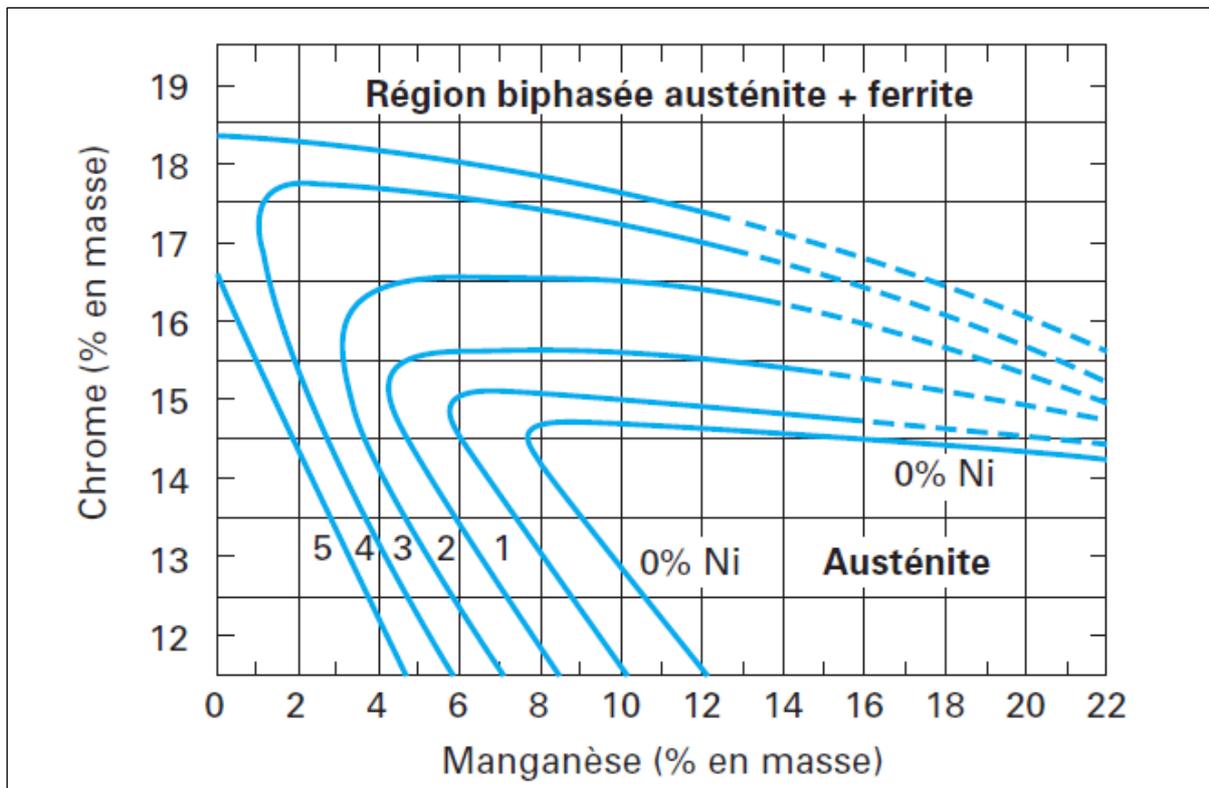


Figure 5-9 : Structure des alliages Fe-Cr-Mn-Ni en fonction des teneurs respectives en éléments d'alliages [37]

### 5.3.3.3 Aciers inoxydables superausténitiques

On désigne généralement sous ce vocable, les nuances destinées à résister à des milieux particulièrement agressifs. Les compositions chimiques sont adaptées pour optimiser la résistance à la corrosion vis-à-vis de milieux spécifiques. En plus du chrome et du nickel, les éléments d'alliage sont le molybdène et l'azote. La composition chimique des nuances les plus courantes est donnée au Tableau 5-9 [37].

Tableau 5-9 : Composition chimique des principales nuances « superausténitiques » [37]

Désignation européenne NF EN 10088-2		Composition chimique (% en masse)					
Nom	Numéro	C	Cr	Ni	Mo	N	Autres
X2CrNiMoN 17-13-3	1.4429	≤ 0,03	17	13	2,5	0,15	
X2CrNiMoN 18-12-4	1.4434	≤ 0,03	19	12	3,5	0,15	
X1NiCrMoCu 25-20-5	1.4539	≤ 0,02	20	25	4,5	≤ 0,15	Cu = 1,5

L'addition de molybdène à une teneur supérieure à 2,0 %, a pour effet d'améliorer très nettement la résistance à la corrosion par piqûres dans les milieux chlorurés (environnements « marins ») et au contact des acides réducteurs. Compte tenu de l'effet alphagène du molybdène, il est nécessaire pour maintenir une structure austénitique d'augmenter la teneur en éléments gammagènes (nickel). L'azote joue un rôle particulier. En solution solide dans la matrice austénitique, l'azote peut précipiter sous la forme de nitrures de chrome Cr<sub>2</sub>N

transgranulaires n'affectant pas, de ce fait, la résistance à la corrosion intergranulaire. Par ailleurs, l'azote retarde la formation de précipités riches en molybdène tels que ceux décrits au Tableau 5-8.

### 5.4 Aciers à outils

Les aciers à outils sont utilisés, comme leur nom l'indique, dans tous les problèmes de mise en forme des matériaux au sens le plus large. Il peut s'agir d'opérations d'usinage (tournage, perçage, fraisage...) de mise en forme à froid et à chaud (poinçons, matrices, cylindres de laminoirs), de moulage (alliages légers, alliages de zinc, plastiques renforcés ou non par des fibres), de filage et d'extrusion (alliages légers, plastiques...). Les aciers à outils font partie intégrante du domaine des aciers spéciaux, mais ils diffèrent sensiblement des aciers de construction mécanique, tant par les conditions de leur utilisation que par les critères d'emploi qui servent à les définir. En effet, dans le cas d'un outil de qualité, on recherche le maximum de durée, sans fixer de limite supérieure, alors que l'acier de construction mécanique doit présenter une aptitude suffisante à l'emploi avec des caractéristiques spécifiques bien déterminées comme la tenue à la fatigue, la résistance à la rupture brutale, l'aptitude à subir un cycle thermomécanique au cours de la mise en œuvre et l'usinabilité [38].

#### 5.4.1 Emboutissage

Les propriétés qui sont exigées d'un outil en service dépendent, dans une large mesure, des conditions d'utilisation de cet outil et de la température à laquelle peut être portée sa partie active. Lorsqu'il s'agit par exemple d'un problème de mise en forme à froid tel que le découpage, l'**emboutissage**, le roulage,... la température superficielle de l'outil ne dépasse pas, en général, 200 °C et les propriétés requises pour l'outillage sont essentiellement une dureté et une ténacité élevées, compatibles avec une bonne tenue à la fatigue mécanique et une grande résistance à l'usure. Lorsqu'il s'agit d'un problème de mise en forme à chaud, abordé en pratique dès que la température de la partie active de l'outil dépasse 300 °C, les propriétés requises pour l'outillage sont une dureté à chaud et une ténacité élevées, une grande résistance à l'adoucissement en service, compatibles avec une bonne résistance à la fatigue mécanique et thermique et une résistance à l'usure suffisante. On voit donc apparaître dans les outillages utilisés pour les problèmes de mise en forme un ensemble de propriétés qui peut se caractériser globalement de la manière suivante [38]:

- La ténacité, ou faculté de résister à des niveaux de contraintes très élevés sans entraîner de rupture brutale, propriété qui doit être accompagnée, dans de nombreux cas, par une bonne résistance aux chocs répétés.
- La dureté, qui exprime la résistance du matériau à l'enfoncement ou à la déformation, propriété qui doit être atteinte soit à la température ambiante, soit le plus souvent à chaud, avec des maintiens sous charge souvent prolongés.
- La résistance à la fatigue thermique, c'est-à-dire au cyclage de contraintes de traction et de compression qui sont le résultat de chauffages et de refroidissements successifs d'outillages utilisés notamment dans la mise en forme à chaud, cycles au cours desquels il y a en plus une oxydation superficielle.
- La résistance à l'usure, qui se caractérise par la faculté, pour la surface de l'outil, de conserver son état initial le plus longtemps possible sans endommagements en cours de service.
- la tenue à la corrosion qui traduit la résistance de la surface aux agressions liées à la chimie du milieu environnant.

### 5.4.2 Forgeage

#### 5.4.2.1 Aciers résistant aux chocs mécaniques

Ces aciers, du type chrome-molybdène ou nickel-chrome-molybdène, sont essentiellement conçus pour résister aux chocs (exemple : matrice de forge). Ils sont analogues aux aciers de construction, avec une teneur en carbone plus élevée et une addition de vanadium pour augmenter la résistance au revenu.

L'acier au chrome-molybdène-vanadium (45 CrMoV 6) a une bonne résistance au revenu. Il peut s'utiliser jusqu'à 550 °C s'il est traité pour un niveau de résistance compris entre 1 250 et 1 400 MPa et jusqu'à 450 °C lorsque son niveau de résistance est de 1 600 MPa. Il est couramment trempé à l'huile à partir de 1 000 à 1 050 °C et sa capacité de trempe est bonne. Les revenus sont effectués, selon les conditions d'emploi, entre 500 et 650 °C.

Les aciers au nickel-chrome-molybdène ont une excellente trempabilité, surtout avec Ni = 4 % (40 NiCrMo 16). Les températures de trempe normales sont comprises entre 850 et 880 °C, avec un refroidissement à l'air ou à l'air soufflé selon la teneur en nickel. Les revenus sont faits à des températures comprises entre 500 et 600 °C. Les caractéristiques de ductilité de ce type d'acier sont excellentes mais sa résistance à l'adoucissement, comparativement à celle de l'acier au chrome-molybdène-vanadium, est faible, ce qui limite ses conditions d'emploi aux températures inférieures à 500 °C [38].

Citons quelques exemples d'utilisation de ce groupe d'aciers d'outillage à chaud :

- Pour les aciers sans nickel : âmes de conteneurs des pièces à filer les alliages d'aluminium, matrices d'estampage ;
- Pour les aciers au nickel : matrices d'estampage avec gravures profondes dont l'échauffement est limité. Selon les dimensions des matrices, le niveau de résistance visé varie entre 1 100 et 1 300 MPa.

### 5.4.3 Aciers rapides

Les aciers rapides étaient utilisés jusqu'au début de la décennie 80 essentiellement comme outils de coupe. Il faut signaler que, de nos jours, une part grandissante de ces aciers est utilisée comme outils de découpage, d'emboutissage ou de frappe en remplacement des aciers d'outillage à froid ou à chaud tels que les aciers lédeburitiques au chrome ou les aciers de la famille X 38 CrMoV 5.

Les caractéristiques requises pour la mise en forme avec ou sans enlèvement de copeaux sont essentiellement la dureté (à froid et surtout à chaud), la résistance à l'usure et la ténacité.

Ces caractéristiques ont été obtenues au moyen d'additions importantes d'éléments carburigènes tels que le tungstène, le molybdène et le vanadium, combinés à des éléments tels que le chrome et le cobalt donnant, l'un la trempabilité, l'autre la dureté à chaud.

L'augmentation de la teneur en vanadium de ces aciers ainsi que l'augmentation correspondante de la teneur en carbone ont conduit à la mise au point de nuances d'aciers rapides dites surcarburées, dont la résistance à l'usure et la dureté à chaud sont nettement supérieures à celles des aciers rapides classiques.

Tous ces aciers ont été classés suivant le mode d'emploi en cinq catégories [38]:

- Les aciers rapides de base.
- Les aciers rapides surcarburés.
- Les aciers rapides au cobalt.
- Les aciers rapides au cobalt à haute teneur en carbone.
- Les aciers rapides à haute teneur en cobalt.

Malgré la diversité de leur composition chimique, la structure de ces aciers est la même quel que soit leur traitement thermique. Il s'agit d'une dispersion de carbures spéciaux dans une matrice ferritique ou martensitique.

## **Chapitre 6 : Aciers spéciaux et superalliages**

### 6.1 Aciers Hadfield

L'acier Hadfield a été inventé par Sir Robert Hadfield en 1882. Ce type d'acier avec sa matrice austénitique à température ambiante présente une ténacité, une ductilité et une capacité d'écaillage élevées avec une excellente résistance à l'usure. En conséquence, cet acier est largement utilisé depuis de nombreuses années dans une variété d'applications telles que : le terrassement, l'exploitation minière, les chemins de fer, les carrières, le dragage et le forage pétrolier/gazier [39].

#### 6.1.1 Composition chimique

Le manganèse et le carbone sont les principaux éléments d'alliage d'un acier de Hadfield au manganèse : ils assurent la formation de la phase austénitique cubique à faces centrées (cfc)  $\gamma$ . Combiné avec le manganèse, le carbone influence beaucoup les caractéristiques de l'austénite, c'est-à-dire sa résistance et sa limite élastique. La stabilité de l'austénite croît avec la teneur en carbone, mais la ductilité globale de l'alliage diminue quand cette dernière dépasse 1.2 % par suite de formation de précipités que l'on ne peut totalement remettre en solution. La teneur en manganèse n'a pas un grand effet sur la limite élastique ; en revanche il augmente la résistance et la ductilité. Pour avoir une bonne ténacité et une bonne ductilité de l'austénite, il faut que la teneur en manganèse soit supérieure à 10 % [40].

La figure 6-1 présente la microstructure d'un acier Hadfield à une teneur en manganèse de 12 à 14%.

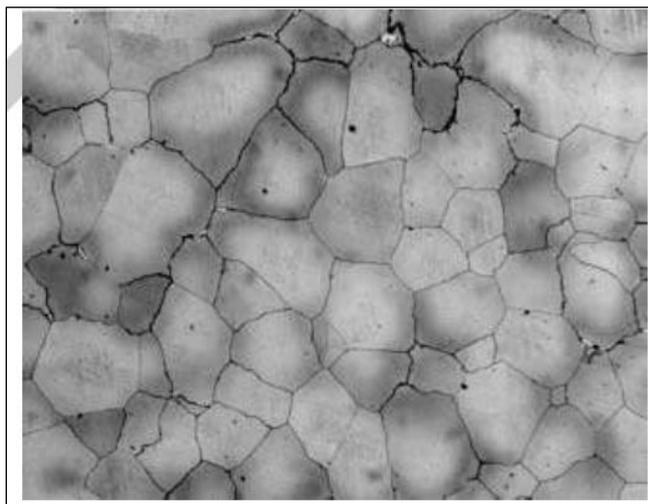


Figure 6-1 : Microstructure de l'acier Hadfield Mn montre des points noirs de carbure de Mn et de grains austénitiques [39].

Les effets de différents éléments sur les propriétés des aciers Hadfield sont [39]:

- **Silicium** : la mauvaise utilisation du silicium a un effet néfaste sur la réputation de l'acier au manganèse. Le silicium peut être utilisé jusqu'à 2 % pour augmenter modérément la limite d'élasticité sans affecter de manière significative la ténacité. Cela peut être vrai pour les données de barre d'essai de 25 mm, mais lorsque nous parlons de moulages de section lourde, le silicium peut avoir des conséquences négatives sur la ténacité.
- **Phosphore** : Une teneur en phosphore de 0,08 % est autorisée dans les spécifications. Le grave problème rencontré avec les teneurs élevées en phosphore est la fissuration.
- **Soufre** : La soudabilité diminue avec l'augmentation de la teneur en soufre. Cet élément est très nocif pour la qualité de surface, notamment dans les aciers à faible teneur en carbone et en manganèse. La seule exception est le groupe des aciers de décolletage, où le soufre est ajouté pour améliorer l'usinabilité.
- **Chrome**: Il pourrait être plus prudent d'identifier le chrome comme une impureté de l'acier au manganèse, car la mauvaise utilisation de cet élément engendre des pertes colossales pour les producteurs que pour les utilisateurs. Le chrome augmente la limite d'élasticité.
- **Nickel** : Il a été démontré que l'addition de nickel à l'acier au manganèse austénitique diminue la résistance à la traction, augmente légèrement la ductilité mais n'a aucun effet sur la limite d'élasticité. Cependant, le nickel améliore la ténacité d'un tel acier en bloquant la précipitation des carbures aux joints de grains pendant le réchauffage et le refroidissement. Cela produit un acier moins sensible à la fissuration à chaud et plus apte au soudage.
- **Molybdène** : Une contribution importante apportée par l'addition de molybdène est l'amélioration significative des propriétés mécaniques de coulée et la résistance accrue au carbure qui se produit si l'acier au manganèse est réchauffé. En termes de fonderie, cela se traduit par une manipulation en atelier plus facile avec une propension réduite à la fissuration. Pour cette raison, le molybdène (généralement une addition de 1%) est un contributeur précieux à la production de moulages de concasseurs massifs. Cependant, il est très important de se rappeler que le carbone est l'élément fragilisant et que ces effets bénéfiques pour la production de grandes coulées n'ont d'importance pratique qu'à des teneurs en carbone plus faibles.

- **Titane** : L'addition de titane à l'acier au manganèse austénitique avec des quantités allant de 0,03 % à 0,24 % afin d'affiner la taille des grains des pièces moulées des concasseurs à mâchoires et par conséquent d'augmenter leur durée de vie en minimisant la fissuration. Dans les sections lourdes, l'effet d'affinage du grain n'est pas important, mais le titane fixe le carbone et, en fait, rend l'acier équivalent en termes de ductilité et de limite d'élasticité à une nuance d'acier au manganèse à plus faible teneur en carbone.
- **Vanadium** : Le vanadium a été ajouté à l'acier au manganèse austénitique afin d'augmenter la dureté de l'acier et de le rendre ainsi plus résistant à l'usure dans des conditions d'abrasion à faible contrainte.
- **Tungstène** : Des additions allant jusqu'à 3 % de tungstène à l'acier au manganèse austénitique ont été étudiées. De tels aciers sont soumis au traitement de durcissement par dispersion pour obtenir une valeur de dureté plus élevée que celle qui serait obtenue en appliquant le traitement de trempe à l'eau à la composition conventionnelle. Les aciers contenant 2 et 3 % de tungstène s'écrouissent plus rapidement que l'acier au manganèse conventionnel, mais pas aussi rapidement qu'un acier à 2 % Mo traité par dispersion.

### 6.1.2 Cycle de traitement thermique pour l'acier Hadfield au manganèse

Le cycle de traitement thermique est comme suit [39]:

- 1) Augmenter la température de 200 à 700 °C (120 °C par heure).
- 2) Maintien à 700°C pendant 3 heures.
- 3) Augmenter la température de 700 à 1100 °C (120 °C par heure).
- 4) Maintien = 1 pouce/1 h + 1 h.
- 5) Trempe immédiatement dans l'eau dans les 40 secondes à l'intérieur de l'eau agitée.
- 6) La température de l'eau ne doit pas dépasser 40 °C et faire circuler de l'eau de refroidissement.

### 6.2 Aciers Maraging

Les aciers maraging contiennent moins de 0,03 % de carbone, moins de 0,10 % de manganèse et de silicium et moins de 0,01 % de phosphore et de soufre. Ils sont constitués d'environ 18% de nickel, 10% de cobalt, jusqu'à 5 % de molybdène et de petites quantités de titane et d'aluminium. L'un de ces alliages utilise 5% de chrome, en remplacement du cobalt [8].

L'acier maraging est dur, très résistant et relativement facile à souder. Le terme maraging combine le mot martensite et le mot anglais aging, qui signifie vieillissement. Quand cet acier refroidit après l'atteinte d'une température très élevée lors de la phase d'austénite, de la martensite se forme. L'acier est ensuite maintenu à environ 480 °C (900 °F) pendant environ douze heures pour faire vieillir la martensite. En fait, c'est ce vieillissement qui permet d'augmenter la résistance et la dureté de l'acier. Ces aciers peuvent être soudés avec les procédés de soudage à l'arc. Il suffit d'utiliser un métal d'apport de composition identique au métal de base. Pour minimiser l'oxydation, il est donc recommandé de choisir une longueur d'arc courte [8].

Les aciers maraging sont une classe spéciale d'aciers à très haute résistance qui diffèrent des autres aciers en ce qu'ils ne sont pas durcis par le carbone. Le carbone, en fait, est un élément d'impureté dans ces aciers. Au lieu de dépendre de la précipitation des carbures, ces aciers sont durcis par la précipitation de composés intermétalliques. L'absence de carbone dans les aciers confère une trempabilité, une formabilité nettement meilleures et une combinaison de résistance et de ténacité [41].

Un certain nombre de nuances d'aciers maraging ont été optimisées pour fournir des niveaux de limite d'élasticité spécifiques. Les compositions de certaines qualités courantes développées par International Nickel Ltd. (Inco) sont présentées dans le Tableau 6-1. En règle générale, ces aciers contiennent des niveaux élevés de nickel, de cobalt et de molybdène.

Le maraging fait référence au vieillissement de la martensite, une microstructure dure que l'on trouve couramment dans les aciers. La martensite est facilement obtenue dans ces aciers en raison de la teneur élevée en nickel. La seule transformation qui se produit à des vitesses de refroidissement ordinaires est la formation de martensite. La martensite sans carbone est assez molle, mais fortement disloquée. Le durcissement et le renforcement de ces aciers sont ensuite réalisés par traitement thermique (vieillissement) pendant plusieurs heures à 480-510°C, causés par les précipitations, comme observé pour la première fois par Floreen et Decker [41].

Tableau 6-1 : Composition chimique en pourcentage massique et la résistance des aciers maraging commerciaux [41]

Désignation des alliages	Ni	Mo	Co	Ti	Al	Ys(MPa)
18 Ni (200)	18	3,3	8,5	0,2	0,1	1400
18 Ni (250)	18	5,3	8,5	0,4	0,1	1700
18 Ni (300)	18	5,3	9,0	0,7	0,1	2000
18 Ni (350)	18	4,2	12,5	1,6	0,1	2400
18 Ni (cast)	17	4,6	10,0	0,3	0,1	1650

### 6.2.1 Microstructure et propriétés mécaniques

De nombreuses recherches ont été menées au fil des années sur la microstructure de vieillissement, les propriétés mécaniques et les mécanismes de renforcement des aciers maraging 18Ni. Des microstructures denses, fines et complexes se forment dans les aciers maraging pendant le traitement de vieillissement, avec des précipités ayant des motifs de diffraction compliqués. Celles-ci, associées aux variations de composition de différents aciers, ont donné lieu à des opinions divergentes dans la littérature de recherche. Par exemple, concernant le processus de germination pour la réaction de vieillissement, la théorie de la germination classique ainsi que la décomposition spinodale ont été proposées [41].

Différentes phases de précipitation ont été identifiées, dont  $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Mo,  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti, Laves-Fe<sub>2</sub>Mo,  $\sigma$ -FeMo,  $\mu$ -Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>, FeTi, Fe<sub>2</sub>Ti, dispersion d'austénite, soit seule soit simultanément.

Passant aux mécanismes de renforcement des précipitations, il existe des mécanismes de boucle de dislocation et des mécanismes de cisaillement. De nombreux auteurs ont observé une austénite résiduelle avec une morphologie différente dans des conditions de surveillance ou de traitement spécial.

À ce jour, la recherche sur les aciers maraging sans cobalt s'est concentrée sur le T-250 et d'autres nuances avec un niveau de résistance de 1800 MPa. Il existe une divergence entre les résultats similaires à ceux des aciers maraging au cobalt 18Ni. Par exemple, certains pensaient que dans le T-250, l'austénite avait d'abord germé dans la martensite, suivie de la germination de Ni<sub>3</sub>Ti à partir du site d'austénite, contrairement à d'autres travaux montrant que Ni<sub>3</sub>Ti était la seule phase de précipitation. Dans le T-300 (Fe-18,5Ni-4Mo-1,85Ti, en pourcentage massique), Ni<sub>3</sub>Ti se forme d'abord suivi de la précipitation d'une phase sphéroïdale Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub> après un temps de vieillissement plus longs, principalement sur des sites différents de Ni<sub>3</sub>Ti. Aucune austénite ne se forme après 360 heures à 510°C [41].

### 6.3 Aciers réfractaires

Les aciers et alliages réfractaires sont des matériaux qui peuvent de façon permanente être utilisés au-dessus de 600 °C environ. En dessous de cette limite, on ne parle que d'aciers tenaces à chaud. Vers les hautes températures, c'est uniquement la disparition des propriétés d'usage qui limite le domaine des aciers et alliages réfractaires [42].

La norme européenne NF EN 10095 donne la définition suivante des nuances d'aciers et alliages réfractaires :

« matériaux qui sont utilisés à plus de 550 °C compte tenu de leur excellente résistance aux effets des gaz chauds et des produits de combustion, ainsi qu'à l'influence des sels et des métaux fondus mais qui possèdent également de bonnes caractéristiques mécaniques lorsqu'ils sont soumis à une contrainte de courte et longue durée » [42].

Sous l'effet d'une élévation de la température, le métal peut subir une agression de la part du milieu avec lequel il est en contact : air, autres atmosphères gazeuses, notamment gaz de combustion, métaux et sels fondus et, enfin, certains produits solides tels les cendres. Ce sont des phénomènes de corrosion à haute température. Les métaux résistant à ce type de corrosion sont qualifiés de réfractaires [43].

L'adjectif réfractaire est défini de la façon suivante dans les dictionnaires :

(Littré) « Qui résiste à diverses actions physiques ou chimiques » ;

(Robert) « Qui résiste à de très hautes températures » ;

(Petit Larousse) « Qui résiste à certaines influences physiques ou chimiques/Qui résiste à de très hautes températures ».

Dans l'air, la limite d'utilisation des aciers non alliés ou faiblement alliés peut être fixée à 450-550 °C, suivant les critères de vitesse de corrosion acceptés. Une augmentation de la résistance à la corrosion est obtenue généralement par une addition de chrome et, souvent, la composition des aciers réfractaires est voisine de celle des aciers inoxydables résistant chimiquement aux températures voisines de l'ambiante : le chrome confère la résistance chimique, à la fois dans ces milieux et dans ceux pouvant altérer les métaux lorsqu'ils sont portés à haute température. Mais le seuil de la teneur en chrome à partir duquel la résistance à l'oxydation dans l'air est nettement améliorée est de 5 à 6 %, donc plus bas que dans le cas d'aciers résistant chimiquement aux températures voisines de l'ambiante.

Les nuances plus faiblement alliées, utilisées très couramment pour leurs excellentes caractéristiques mécaniques aux températures atteignant 550 °C, ne font pas partie de ce groupe d'aciers ; elles n'apportent pas d'amélioration sensible à la résistance à l'oxydation à haute température et ne correspondent donc pas à la définition d'aciers réfractaires.

L'augmentation de la température modifie, par ailleurs, le comportement mécanique des matériaux : elle provoque une diminution de leur rigidité. Sous l'effet d'une sollicitation mécanique, ils subissent une déformation plastique se présentant comme une fonction du temps : c'est le phénomène de fluage, souvent accompagné d'altérations de la structure.

Suivant l'emploi auquel est destiné le métal, la résistance au fluage est secondaire (certaines pièces de four) ou, au contraire, peut revêtir une importance primordiale (pièces de turbines, boulonnerie à chaud, par exemple) [43].

### **6.3.1 Résistance à la corrosion à haute température**

De très nombreuses études ont été faites, depuis les années vingt, concernant la résistance à l'oxydation à l'air, à haute température, des aciers réfractaires. Les progrès plus récents dans la production d'énergie ont suscité des études du comportement de ces aciers dans d'autres milieux : monoxyde de carbone, dioxyde de carbone et vapeur d'eau.

D'autres ingrédients contenus dans les gaz de combustion et les atmosphères gazeuses à haute température sont susceptibles d'affecter la résistance à la corrosion des aciers réfractaires : les composés du soufre (dioxyde de soufre, hydrogène sulfuré), les hydrocarbures et les halogènes. L'action néfaste des impuretés non gazeuses contenues dans ces gaz, tels le pentoxyde de vanadium et les sels alcalins, a également été étudiée [43].

Enfin, une attention particulière a été portée, depuis les années cinquante, à l'action corrosive des métaux et des sels fondus : problème posé surtout par le développement des réacteurs nucléaires.

### **6.3.2 Résistance mécanique à haute température**

#### **6.3.2.1 Fluage**

Un acier soumis à chaud à un effort mécanique statique constant subit une déformation plastique qui augmente avec le temps. Ce phénomène, appelé fluage. Ce phénomène, spécifique des alliages sollicités mécaniquement à chaud, exige la détermination expérimentale des contraintes qui provoquent soit la rupture, soit un allongement plastique critique (0,1 % - 0,5 % - 1 %) après un temps donné d'application statique de la charge. Ces contraintes varient avec la durée de fonctionnement et avec la température.

#### **6.3.2.2 Caractéristiques de relaxation**

La relaxation constitue un autre aspect intéressant du fluage. D'un emploi pratique plus limité, cet essai est indispensable pour résoudre certains problèmes particuliers tels que celui des boulons ou ressorts, pièces chargées de transmettre un effort tout en conservant des

dimensions constantes. Cet essai permet également de mettre au point les traitements thermiques de détente, nécessaires pour la suppression des contraintes internes existant dans les pièces après conformation ou après soudure. L'essai de relaxation consiste à déterminer la diminution, en fonction du temps, de l'effort initial imposé au métal à température et longueur constantes.

### **6.3.2.3 Fatigue à chaud**

Tous les essais précédents correspondent à des efforts statiques. Des études beaucoup moins nombreuses ont été entreprises pour étudier le comportement à chaud des aciers sous des efforts de fatigue alternés.

Il n'y a pas de limite de fatigue proprement dite. Comme il y a une charge provoquant la rupture par fluage après un temps donné, variable avec ce temps, il y a une charge provoquant la rupture par fatigue après un nombre  $N$  d'alternances, qui varie avec  $N$ . L'essai de fatigue à chaud, comme l'essai de fluage, nécessite par conséquent, pour donner des résultats pratiques, une expérimentation de longue durée dont les résultats sont également difficiles à extrapoler avec sécurité.

Des hétérogénéités structurales se produisant dans un métal homogène augmentent le risque de rupture par fatigue thermique (précipitation de carbures, formation de phase sigma, carburation ou nitruration superficielle, etc.). Toutefois, il semble que, pour les aciers moulés inoxydables, une structure mixte austéno-ferritique résiste mieux aux chocs thermiques qu'une structure entièrement austénitique. Toute cause préexistante de fragilité de la pièce ou du métal favorise également la rupture par fatigue thermique : des variations brusques de section, une oxydation ou une corrosion intergranulaire, des fissures microscopiques peuvent servir d'amorce à des ruptures par chocs thermiques [43].

### **6.3.2.4 Fragilisation à chaud**

Si la mesure des allongements et des durées avant rupture a constitué pendant longtemps l'essentiel du travail des chercheurs dans le domaine des aciers réfractaires, on s'intéresse de plus en plus à d'autres propriétés de ces métaux. En particulier, une attention croissante est apportée aux phénomènes de fragilisation consécutifs aux maintiens prolongés sous charge. Cette fragilisation se manifeste souvent par la diminution de l'allongement à la rupture lorsque celle-ci se produit après des temps croissants. Cette tendance à la fragilisation est également mise en évidence par des essais de rupture sur éprouvettes entaillées, le diamètre à fond d'entaille étant le même que celui de l'éprouvette lisse. Lorsque des éprouvettes lisses et entaillées d'un même acier sont soumises aux mêmes conditions de charge et de température,

les durées avant rupture sont plus grandes pour l'éprouvette entaillée, lorsque le métal n'est pas fragile [43].

### **6.3.2.5 Fragilité à la température ambiante, après un service prolongé à chaud**

Indépendamment des variations de ductilité à chaud des alliages avec le temps ou la température, une question qui préoccupe également le constructeur est celle de l'évolution des propriétés mécaniques à froid après des maintiens prolongés à la température d'emploi. Cette question concerne notamment les problèmes soulevés par l'arrêt ou la réparation des machines. On a observé, par exemple, que des boulons travaillant à chaud peuvent devenir extrêmement fragiles à froid, après un maintien prolongé à la température d'emploi. Il est possible d'étudier expérimentalement ce phénomène par des essais réalisés à l'ambiante sur des éprouvettes maintenues pendant de longues durées, avec ou sans charge, à température élevée. On a observé que l'évolution des aciers avec le temps se traduit surtout par une variation de leurs caractéristiques de ductilité à froid et notamment de la résilience. Dans certains cas, un parallélisme existe entre cette fragilité à froid et la fragilité à chaud observée à la température même de fonctionnement, lorsque toutes les deux sont liées à des phénomènes de précipitation (carbures, nitrures).

En plus de ce type de fragilité qui ne s'accompagne d'aucune modification importante de structure, on peut observer une fragilisation spécifique liée à l'apparition de phases nouvelles, par exemple phase sigma (la phase sigma est un composé intermétallique FeCr, dur et fragile, qui se forme entre 500 et 900 °C), sous l'effet de maintiens prolongés à la température d'emploi. Cette fragilité peut se manifester en général aussi bien à froid qu'à chaud. Dans la plupart des cas, la fragilisation observée à froid disparaît après un nouveau traitement de l'éprouvette : le métal est susceptible d'une régénération [43].

Nous mentionnerons deux types particuliers de fragilisation des aciers réfractaires, qui se manifestent aussi bien à froid qu'à chaud :

- Fragilisation par formation de la phase sigma
- Fragilisation par les carbures

### **6.3.2.6 Influence des facteurs métallurgiques**

On peut résumer l'étude de l'influence des facteurs métallurgiques dans les points suivants :

- Influence de la grosseur du grain
- Influence de la structure
- Influence de l'écroutissage
- Effet des éléments d'alliage

### 6.3.3 Superalliages à base de nickel-cobalt

Des progrès spectaculaires ont été accomplis depuis une quarantaine d'années dans le domaine des alliages réfractaires destinés à la construction des parties chaudes de turbomachines. C'est la disponibilité sur le marché des alliages résistant mécaniquement et chimiquement à des températures de plus en plus élevées qui conditionne le développement de ces machines. On sait, en effet, que le rendement de la turbine à gaz augmente rapidement avec la température : ainsi, une élévation de la température d'entrée des gaz de combustion de 900 à 1 250 °C, atteinte actuellement dans les turbines poussées, permet un gain de 20 %. Une telle température est supérieure aux possibilités des alliages connus et nécessite un système de refroidissement efficace ; mais on conçoit le très grand intérêt de disposer des matériaux résistant à des températures de plus en plus élevées, simplifiant le système de refroidissement. Ces matériaux, qui sont des alliages au chrome à base de nickel, ou de cobalt ou encore d'une combinaison de ces éléments avec le fer, sont appelés superalliages [43].

#### 6.3.3.1 Alliages à base de nickel

Le facteur de durcissement de ces alliages est surtout la phase intermétallique  $\gamma'$ , à structure cubique, cohérente avec la matrice nickel-chrome. Sa composition est  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$  ; elle peut contenir également, en solution, du chrome ou du cobalt ; d'autres phases intermétalliques peuvent précipiter dans les superalliages à base de nickel, telles que la phase orthorhombique  $\text{Ni}_3\text{Nb}$ .

Les carbures jouent également un rôle important : leur présence dans les joints de grains favorise la résistance au-dessus de 750°C et, parfois, les caractéristiques de ductilité. Deux autres éléments, ajoutés en faible quantité, contribuent à une amélioration, souvent importante, des caractéristiques des superalliages : ce sont le bore et le zirconium, soit séparés, soit ajoutés ensemble.

Ces superalliages sont, d'une façon générale, hypereutectés, à partir d'une température suffisamment élevée (1 100 à 1 200°C) pour dissoudre les éléments d'addition, et subissent ensuite un double revenu [43].

#### 6.3.3.2 Alliages à base de cobalt

Bien que les premiers superalliages soient des alliages à base de cobalt, les alliages de cette famille n'ont pas connu le même succès que ceux à base de nickel.

La plupart des superalliages à base de cobalt sont durcis par des carbures et par la solution solide. Jusqu'à ce jour aucun précipité n'a été trouvé capable de conférer le même durcissement que celui obtenu par la phase  $\gamma'$  dans les alliages de nickel. En effet, il est

possible de précipiter un composé  $(Ni, Co)_3 (Ti, Al)$ , mais il se remet en solution à des températures peu élevées.

Le Tableau 6-2 donne les compositions de quelques alliages à base de cobalt. On remarque les fortes teneurs en carbone ainsi que les concentrations importantes en éléments réfractaires pour durcissement par solution solide [43].

**Tableau 6-2 : Composition et caractéristiques de quelques superalliages à base de cobalt [43]**

Alliage	Composition (%)										Charge (MPa) 650°C	Provoquant une rupture en 1000 h à	
	C	Cr	Ni	Mo	W	Nb	Ti	Ta	Fe	Zr		815°C	980°C
S816 forgé	0,38	20,0	20,0	4	4	4	.....	.....	4	.....	317	124	
HS 25 forgé	0,10	20,0	10,0	.....	15	.....	.....	.....	....	.....	372	117	26
W1-52 moulé	0,45	21,0	1,0	.....	11	2	.....	.....	2	.....	.....	.....	54
MAR-M 322 moulé	1,0	21,5	....	.....	9	.....	0,75	4,5		2,25	.....	193	103

Par rapport aux superalliages à base de nickel, les alliages à base de cobalt présentent les avantages suivants [43]:

- Leur résistance à la corrosion dans les atmosphères sulfureuses, aux sels de sodium, aux oxydes de vanadium et de plomb, prenant naissance à la suite de la combustion des fuels et des essences, est nettement supérieure.
- L'action de la température sur la résistance au fluage de ces alliages est moins drastique que dans le cas d'alliages à base de nickel ; cela signifie qu'à température plus basse (aux environs de 700 à 800 °C) leur résistance est moins bonne ; en revanche, aux températures élevées ( $\geq 800^\circ\text{C}$ ), l'abaissement de la résistance au fluage se fait moins sentir ; en somme, la courbe de la résistance au fluage en fonction de la température est plus plate que celle des superalliages à base de nickel : il en résulte un avantage en cas de surchauffe.

## Références

- [1] Jean Philibert et Alain Vignes, Yves Bréchet, Pierre Combrade, *MÉTALLURGIE Du minerais au matériau*. 2013, Paris, France: DUNOD.
- [2] Jeanne Mager Stellman, *Encyclopédie de sécurité et de santé au travail*. 2000, Genève: Bureau international du travail.
- [3] Kozłowski Albert, *Aciers de construction métallique Normalisation. Désignations. Techniques de l'ingénieur Propriétés et usages des aciers et des fontes*, 2006. **base documentaire : TIB349DUO**(ref. article : m4520).
- [4] ASM International. Handbook Committee, *ASM Handbook, Volume 04 - Heat Treating*. 1990, Californie, USA: ASM International.
- [5] Jitesh Kumar Singh et Arun Kumar Rout, *Advances in Green Steel Making Technology - A Review*. American Journal of Materials Engineering and Technology, 2018. **6**(1): p. 8-13.
- [6] Yogeshwar Sahai et Toshihiko Emi, *Tundish Technology for Clean Steel Production*. 2008: World Scientific.
- [7] Annick Pokorny et Jean Pokorny, *Inclusions non métalliques dans l'acier*. Techniques de l'ingénieur Méthodes de caractérisation et d'analyse des métaux et alliages, 1998. **base documentaire : TIB532DUO**(ref. article : m220).
- [8] Michel Bramat et Martin Villeneuve, *Technologie des métaux, contrôles et essais des soudures*. 2007: De Boeck Supérieur.
- [9] Marc Grumbach, *Aciers d'usage général Classification et métallurgie*. Techniques de l'ingénieur Propriétés et usages des aciers et des fontes, 2015. **base documentaire : TIB349DUO**(ref. article : m4515).
- [10] Xuan Hung Dang, *Identification de la variabilité spatiale des champs de contraintes dans les agrégats polycristallins et application à l'approche locale de la rupture*, Doctorat en Génie mécanique. 2013, Université Blaise Pascal - Clermont II: France.
- [11] MASCLE Christian et Wygowski Walery, *Fabrication avancée et méthodes industrielles: du dossier produit au dossier fabrication*. 2013: Presses internationales Polytechnique.
- [12] Saleil Jean, Jean Le Coze, *La coulée continue des aciers. Un exemple de développement technique où l'étroite coopération entre métallurgistes, constructeurs et exploitants a été d'une grande fécondité*. Matériaux & Techniques, 2018. **106**(5): p. 505.
- [13] Murry Guy, *Aciers. Généralités*. Techniques de l'ingénieur Propriétés et usages des aciers et des fontes, 1993. **base documentaire : TIB349DUO**(ref. article : m300).
- [14] Michel Soustelle, *Modélisation des phases solides*. 2015: ISTE éditions.
- [15] Robert Valls, *Chimie inorganique: De la classification périodique au cristal*. 2018: ISTE Editions Limited.
- [16] Michael Ashby, Hugh Shercliff, David Cebon, *Matériaux: Ingénierie, science, procédé et conception*. 2013: Presses polytechniques et universitaires romandes.

- [17] Guy Murry, *Transformations dans les aciers*. Techniques de l'ingénieur Traitements thermiques des métaux : généralités, 1998. **base documentaire : TIB500DUO**(ref. article : m1115).
- [18] Michel Soustelle, *Transformations entre phases*. 2016: ISTE editions.
- [19] Madeleine Durand Charre, *Microstructure des aciers et des fontes*. 2012: EDP Sciences.
- [20] Kenji Watanabe et Takashi Taniguchi, *Hexagonal Boron Nitride as a New Ultraviolet Luminescent Material and Its Application*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2011. **8**(5): p. 977-989.
- [21] Robert Lévêque, *Traitements thermiques dans la masse des aciers à outils*. Techniques de l'ingénieur Traitements thermiques des aciers, des alliages et des fontes, 2013. **base documentaire : TIB364DUO**(ref. article : m1134).
- [22] Shein. I. R, Medvedeva.N.I, Ivanovskii. A. L, *Electronic and structural properties of cementite-type M3X (M=Fe, Co, Ni; X=C or B) by first principles calculations*. Physica B: Condensed Matter, 2006. **371**(1): p. 126-132.
- [23] Cao Yong, Jingchuan Zhu, Liu Yong, Lai Zhonghong, Nong Zhisheng, *First-principles studies of the structural, elastic, electronic and thermal properties of  $\gamma'$ -Ni3Ti*. Physica B: Condensed Matter, 2013. **412**: p. 45-49.
- [24] Amandeep Singh Wadhwa, H.S.D., *A Textbook of Engineering Material and Metallurgy*. 2008: University Science Press.
- [25] Furuwara T, *11 - Carbide-containing bainite in steels*, in *Phase Transformations in Steels*, E. Pereloma and D.V. Edmonds, Editors. 2012, Woodhead Publishing. p. 417-435.
- [26] Flake. C. Campbell, *Elements of Metallurgy and Engineering Alloys*. 2008: ASM International.
- [27] Romesh. C. Sharma, *Principles of heat treatment of steels*. 2003: New Age International.
- [28] Louis. Fruitet et Guy Murry, *Aciers de construction Caractéristiques et bases de choix*. Techniques de l'ingénieur, 1997.(ref. article : c2501).
- [29] Jacques Besson, Anne-Françoise Gourgues-Lorenzon, Jean-Marc Haudin, Ecole nationale supérieure des mines de Paris.; et al, *Matériaux pour l'ingénieur*. 2006: École des Mines de Paris.
- [30] Grumbach Marc, *Aciers microalliés*. Techniques de l'ingénieur Propriétés et usages des aciers et des fontes, 2000. **base documentaire : TIB349DUO**(ref. article : m4525).
- [31] Fonstein, N., *7 - Dual-phase steels*, in *Automotive Steels*, R. Rana and S.B. Singh, Editors. 2017, Woodhead Publishing. p. 169-216.
- [32] Hilditch. T. B, de Souza, T, Hodgson. P. D, *2 - Properties and automotive applications of advanced high-strength steels (AHSS)*, in *Welding and Joining of Advanced High Strength Steels (AHSS)*, M. Shome and M. Tumuluru, Editors. 2015, Woodhead Publishing. p. 9-28.

- [33] Asahi Hitoshi, Hara Takuya, Terada Yoshio, Terada Yoshio, Sugiyama Masaaki, Bangaru Narasimha-rao V, Koo Ja-young, Jin Hyun-woo, Ozekcin Adnan, Fairchild Douglas P, *High Strength Dual Phase Steel With Low Yield Ratio, High Toughness and Superior Weldability*. 2007, ExxonMobil Upstream Research Company: United States.
- [34] Claude Leroux, *Cémentation par le carbone et carbonitruration Mise en œuvre des traitements*. Techniques de l'ingénieur Traitements thermiques superficiels et thermochimiques, 2011. **base documentaire : TIB501DUO**(ref. article : m1226).
- [35] Claude Leroux, *Nitruration et nitrocarburation Procédés et pratiques industrielles*. Techniques de l'ingénieur Traitements thermiques superficiels et thermochimiques, 2012. **base documentaire : TIB501DUO**(ref. article : m1227).
- [36] Banerjee Malaviya, *2.8 Heat Treatment of Commercial Steels for Engineering Applications*, in *Comprehensive Materials Finishing*, M.S.J. Hashmi, Editor. 2017, Elsevier: Oxford. p. 180-213.
- [37] Pierre-Jean Cunat, *Aciers inoxydables - Critères de choix et structure*. Techniques de l'ingénieur 2000(ref. article : m4540).
- [38] Robert Lévêque, *Aciers à outils – Classification et évolution*. Techniques de l'ingénieur Étude et propriétés des métaux, 2013. **base documentaire : TIP551WEB**(ref. article : m4588).
- [39] Keyur Panchal, *Life Improvement of Hadfield manganese steel castings*. International Journal of Scientific Development and Research, 2018. **1**(5): p. 817-825.
- [40] Harzallah, R., *Étude du comportement mécanique et tribologique des aciers austénitiques au manganèse : application aux coeurs de voies ferroviaires*, in *l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris*. 2010: Paris.
- [41] Wei Sha et Zhanli Guo, *Maraging Steels: Modelling of Microstructure, Properties and Applications*. 2009: Elsevier Science.
- [42] Albert Kozłowski, *Aciers et alliages réfractaires Données numériques*. Techniques de l'ingénieur Étude et propriétés des métaux, 2006. **base documentaire : TIP551WEB**(ref. article : m4570).
- [43] Albert Kozłowski, *Aciers et alliages réfractaires Fabrication*. Techniques de l'ingénieur Mise en forme des aciers, aluminium, autres métaux et alliages, 2010. **base documentaire : TIB356DUO**(ref. article : m3175).