

CHAPITRE 13

Les aciers inoxydables martensitiques

O. Bletton

I. Introduction.

II. La transformation martensitique et les structures obtenues.

III. Solidification et constitution.

III.1 Diagrammes d'équilibre

III.2 Ferrite · Equivalents

III.3 Ségrégations

IV. Transformations · Traitements thermiques et caractéristiques mécaniques.

IV.1 Transformations de phases

IV.2 Trempe

IV.3 Revenu

IV.4 Caractéristiques mécaniques après trempe et revenu

IV.5 Autres traitements thermiques

V. Nuances principales · Propriétés et applications.

V.1 Les nuances au chrome-carbone sans nickel

V.2 Les nuances à 16 % Cr + Ni

V.3 Les nuances à durcissement structural

V.4 Les 12 % Cr améliorés

Les aciers inoxydables martensitiques

O. Bletton

I. Introduction.

Les aciers inoxydables martensitiques forment une famille de nuances connues depuis plus de 50 ans mais en perpétuelle évolution, tant sur le plan analytique que sur le plan procédé de fabrication. Ils comprennent en général 12 à 18 % de chrome et des teneurs en carbone pouvant aller jusqu'à 1 % environ. De nombreux éléments d'alliages, tels Ni, Mo, Si, Ti, V, Nb ... permettent un large éventail de propriétés et conduisent à des applications aussi variées que : construction mécanique, outillage, coutellerie, usages à chaud...

L'originalité des aciers inoxydables martensitiques est d'allier à une bonne résistance à la corrosion (due essentiellement au chrome) des caractéristiques mécaniques élevées. Ceci s'explique par la structure martensitique obtenue par refroidissement suffisamment rapide de l'austénite.

Ainsi, nous présentons dans ce chapitre un bref rappel sur la transformation martensitique puis des notions générales sur la constitution et la solidification des aciers inoxydables martensitiques, les transformations et caractéristiques principales en fonction des traitements thermiques et enfin une courte revue des principales nuances et de leurs applications (nuances au chrome-carbone sans nickel, nuances à 16 % Cr et nickel, nuances à durcissement structural, 12 % Cr améliorés).

II. La transformation martensitique et les structures obtenues.

· Nous ne présenterons dans ce paragraphe que quelques éléments nécessaires à la compréhension et à l'interprétation des propriétés présentées plus loin dans ce chapitre. Des informations plus détaillées sur la transformation martensitique et les structures obtenues peuvent être trouvées au chapitre "métallurgie structurale et méthodes d'études" (G. Henry et B. Thomas).

· La décomposition de l'austénite au refroidissement a fait l'objet de nombreuses études ([1 - 3]...). Schématiquement, elle peut se produire par 3 types de transformations :

– la première consiste à former par germination et croissance de la ferrite et des carbures spéciaux ou non (cémentite dans la perlite, carbures complexes divers) ;

– la seconde, intermédiaire, est la transformation bainitique qui fait à la fois intervenir une diffusion à courte distance avec intervention du cisaillement. Elle n'est que très rarement observée dans les aciers inoxydables ;

– la troisième est la transformation martensitique qui lors d'un refroidissement rapide de l'austénite opère sans diffusion. Ainsi, alors même que la maille cubique à faces centrées de l'austénite va tendre à se transformer en maille voisine d'une maille cubique centrée, la diffusion du carbone n'aura pas le temps de se faire et va apparaître un constituant hors d'équilibre : la martensite, qui aura la même teneur en carbone que l'austénite dont elle provient.

Cette transformation martensitique est une transformation homogène qui se fait sur un certain volume de métal par déplacement coordonné d'un très grand nombre d'atomes de l'austénite initiale ; le déplacement local des atomes est une fraction de distance interatomique comme le schématise la figure 1. La transformation se fait sans diffusion par un cisaillement de l'austénite. Elle se produit avec augmentation de volume.

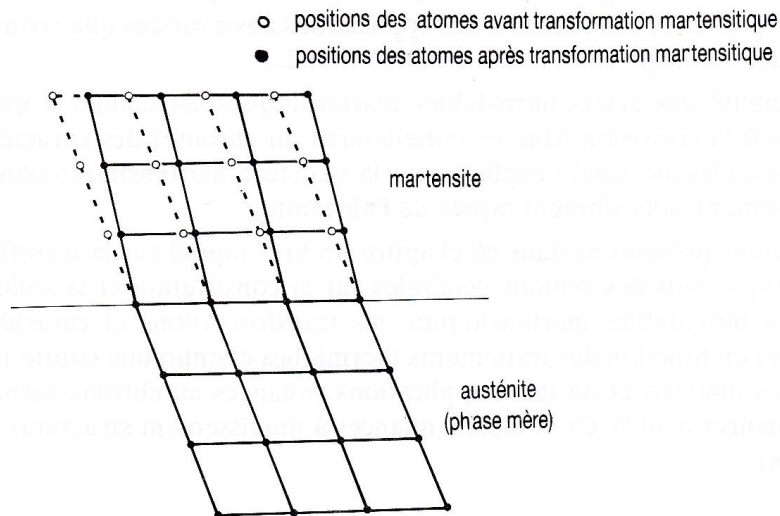


Fig. 1. — Représentation schématique du déplacement des atomes lors de la formation de la martensite.

Cette augmentation de volume crée des contraintes de compression fortes qui stabilisent l'austénite, d'où l'existence de l'austénite résiduelle dont l'influence sur les propriétés sera présentée plus loin.

Rappelons également que la transformation martensitique dans les aciers inoxydables (comme dans les autres aciers d'ailleurs) dépend de la température et non du temps. Elle débute donc à M_s pour se terminer à M_f . Ceci est caractéristique car il existe des systèmes où les transformations martensitiques

peuvent dépendre du temps (par exemple Fe-Ni-Mn) ou même peuvent être réversibles (Ti-Ni par exemple).

Dans l'austénite, le carbone est en insertion dans les interstices octaédriques du réseau cubique à faces centrées du fer gamma. Chaque atome de carbone est entouré par 6 atomes de fer qui forment donc un octaèdre régulier. Pour la martensite, il en est de même (Fig. 2) mais l'octaèdre est non régulier et fortement

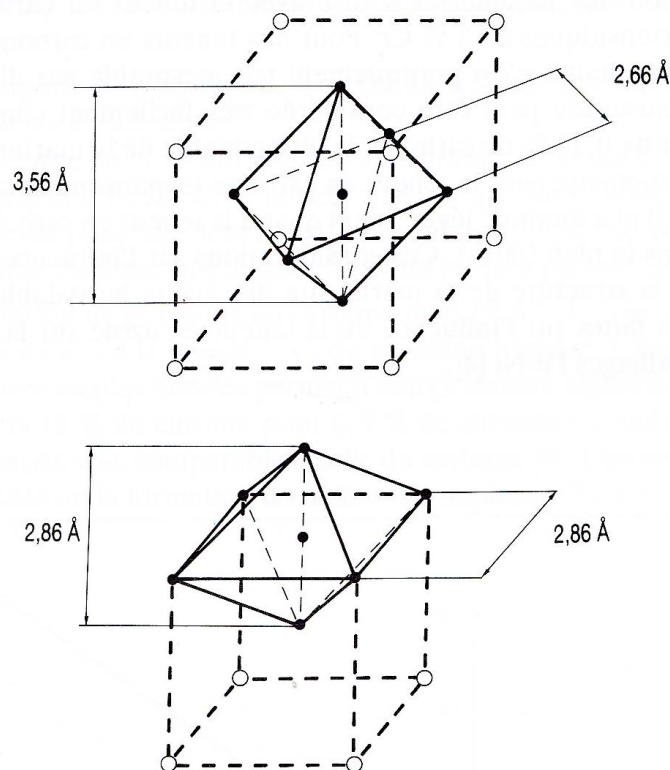


Fig. 2. — Déformation de l'octaèdre austénitique en octaèdre martensitique.

aplatis parallèlement à l'axe quaternaire. Rigoureusement, il n'y aurait pas la place nécessaire pour loger un atome de carbone, puisque la place disponible théorique dans les interstices octaédriques du système cubique centré est de 0,38 Å le long de l'axe [001] et 1,59 Å dans le plan (001). Comme le diamètre de l'atome de carbone est 1,54 Å, on comprend aisément que des forces de compression considérables vont exister suivant l'axe [001]. Deux scénarios peuvent alors se produire :

– si très peu de sites octaédriques sont occupés par un atome de carbone (cas des aciers inoxydables martensitiques à basse teneur en carbone), on peut

supposer qu'une relaxation puisse avoir lieu sur les sites non occupés et que globalement la maille ne soit pas sensiblement déformée et reste cubique centrée ;

– par contre, si la quasi-totalité des sites sont occupés par un atome de carbone (cas des aciers inoxydables martensitiques à forte teneur en carbone), la relaxation ne serait plus possible et la maille serait déformée pour devenir tétragonale.

La figure 3 tirée de travaux internes effectués en Centre de Recherches d'Ugine montre l'évolution des paramètres a et c avec la teneur en carbone d'aciers inoxydables martensitiques à 13 % Cr. Pour des teneurs en carbone inférieures à 0,18 % la tétragonalité n'est pratiquement pas mesurable par diffraction des rayons X et la structure peut être considérée très facilement comme cubique centrée. A partir de 0,18 % de carbone, la tétragonalité de la martensite est mise en évidence. c augmente avec la teneur en carbone (expansion de la maille dans la direction [001]) et a diminue légèrement quand la teneur en carbone augmente (contraction dans le plan (001)). Ces considérations sur l'influence de la teneur en carbone sur la structure de la martensite des aciers inoxydables rejoignent des observations faites sur l'influence de la teneur en azote sur la structure de la martensite d'alliages Fe-Ni [4].

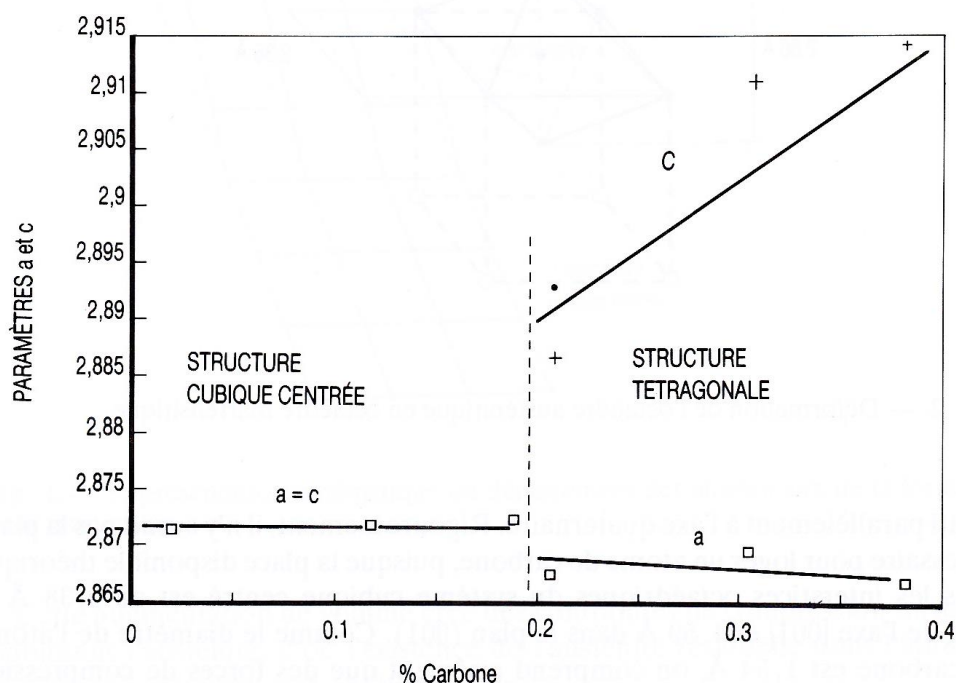


Fig. 3. — Evolution des paramètres a et c avec la teneur en carbone d'aciers inoxydables à 13 % Cr.

III. Solidification et constitution.

III.1 DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRES.

Deux conditions sont nécessaires à l'obtention d'un acier inoxydable martensitique :

- présence d'une teneur en chrome supérieure à 11 % pour assurer l'inoxidabilité ;
- présence d'un domaine de température où l'acier prend la structure austénitique.

Dans le diagramme d'équilibre, ce domaine austénitique varie beaucoup suivant les éléments en présence.

La figure 4, tirée de [8], montre l'effet du carbone sur la stabilité de l'austénite. Dans le diagramme Fe-Cr-C, la boucle austénitique ne s'étend que jusque vers 12 % de chrome pour une teneur en carbone de 0,05 %. Le domaine biphasé ferrite/austénite est assez important et s'étend jusqu'à près de 20 % de chrome.

L'augmentation de la teneur en carbone de 0,05 à 0,1 % de carbone conduit à un élargissement de la boucle γ et du domaine biphasé. L'évolution vers des teneurs en carbone plus élevées permet d'élargir encore légèrement cette boucle γ . (jusque vers 15 % de chrome pour 0,2 % de carbone). L'influence de l'azote est, de ce point de vue, comparable à celle du carbone [5]. Une seconde action du carbone consiste en la formation de carbures complexes $(Fe, Cr)_3 C$, $(Cr, Fe)_7 C_3$ et $(Cr, Fe)_{23} C_6$.

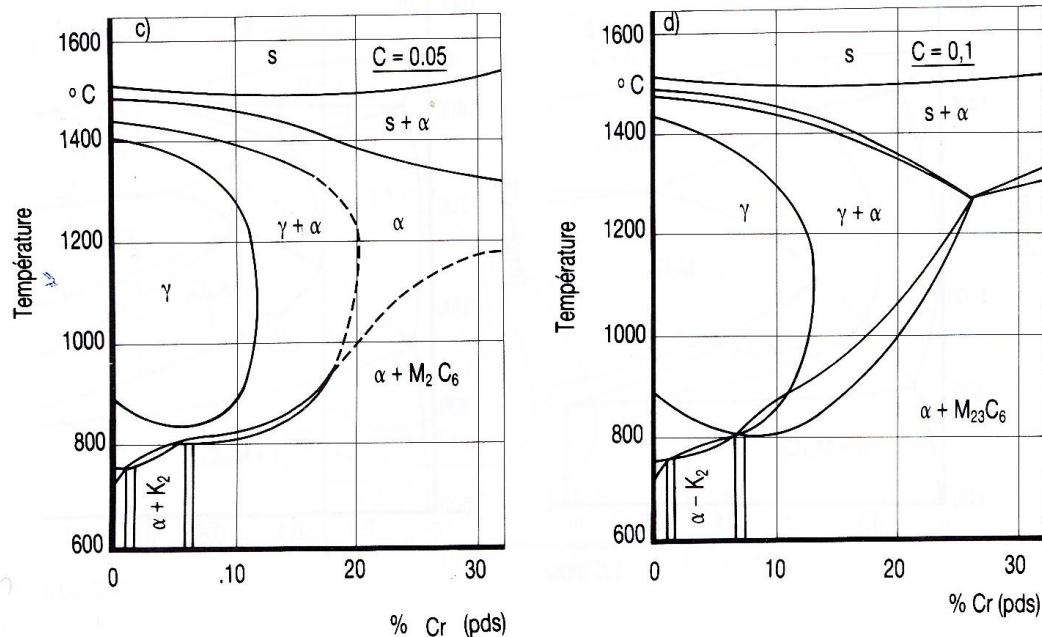


Fig. 4. — Evolution du diagramme Fe-Cr en fonction de la teneur en carbone (d'après [8]).

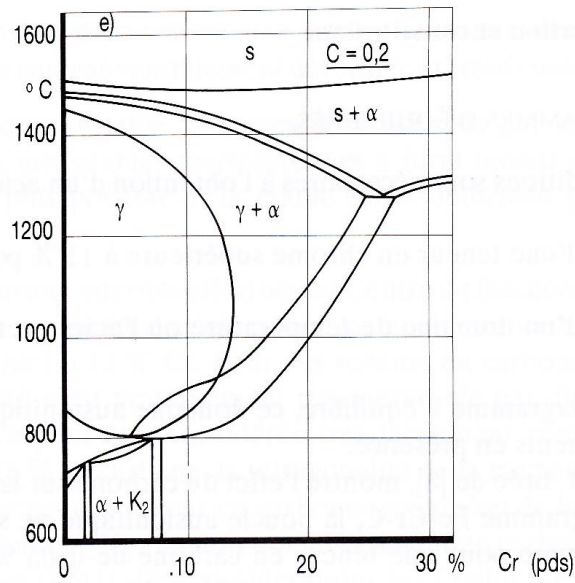


Figure 4 (suite).

La figure 5 présente cette fois l'évolution du diagramme Fe-C en fonction de la teneur en chrome. Le passage de 12 à 17 % de chrome conduit de façon évidente à un net rétrécissement du domaine austénitique.

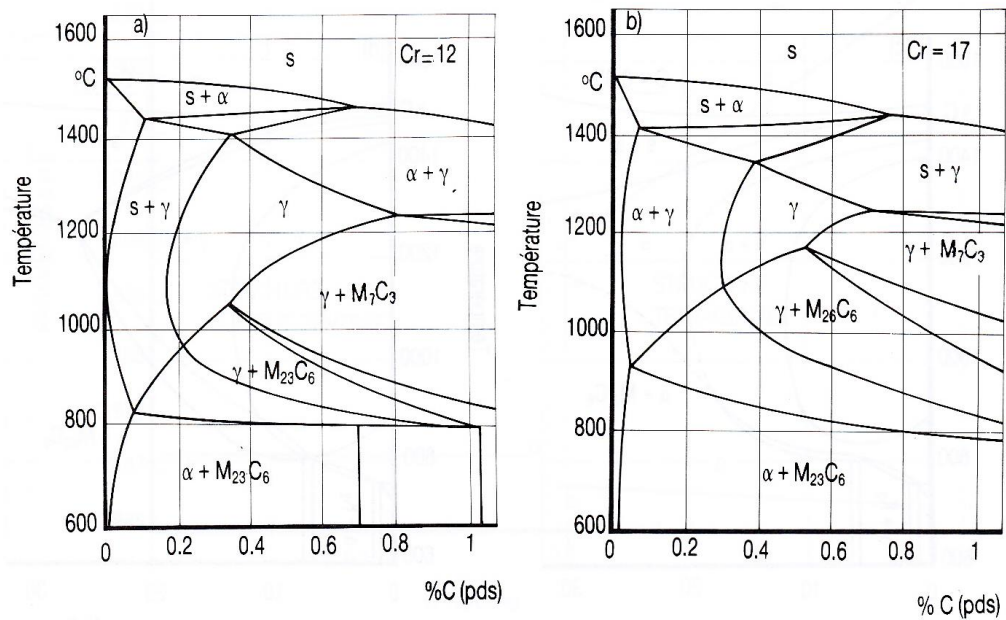


Fig. 5. — Evolution du diagramme Fe-C en fonction de la teneur en chrome (12 % et 17 %) (d'après [8]).

L'influence du nickel est illustrée figure 6. Pour des teneurs en nickel croissantes, le domaine austénitique du diagramme Fe-C est considérablement agrandi, ce qui permet d'avoir des nuances martensitiques à bas carbone. De même, la boucle γ du diagramme Fe-C est fortement élargie.

Ces quelques considérations, très générales, permettront d'expliquer plus loin le choix de certaines compositions couramment utilisées industriellement.

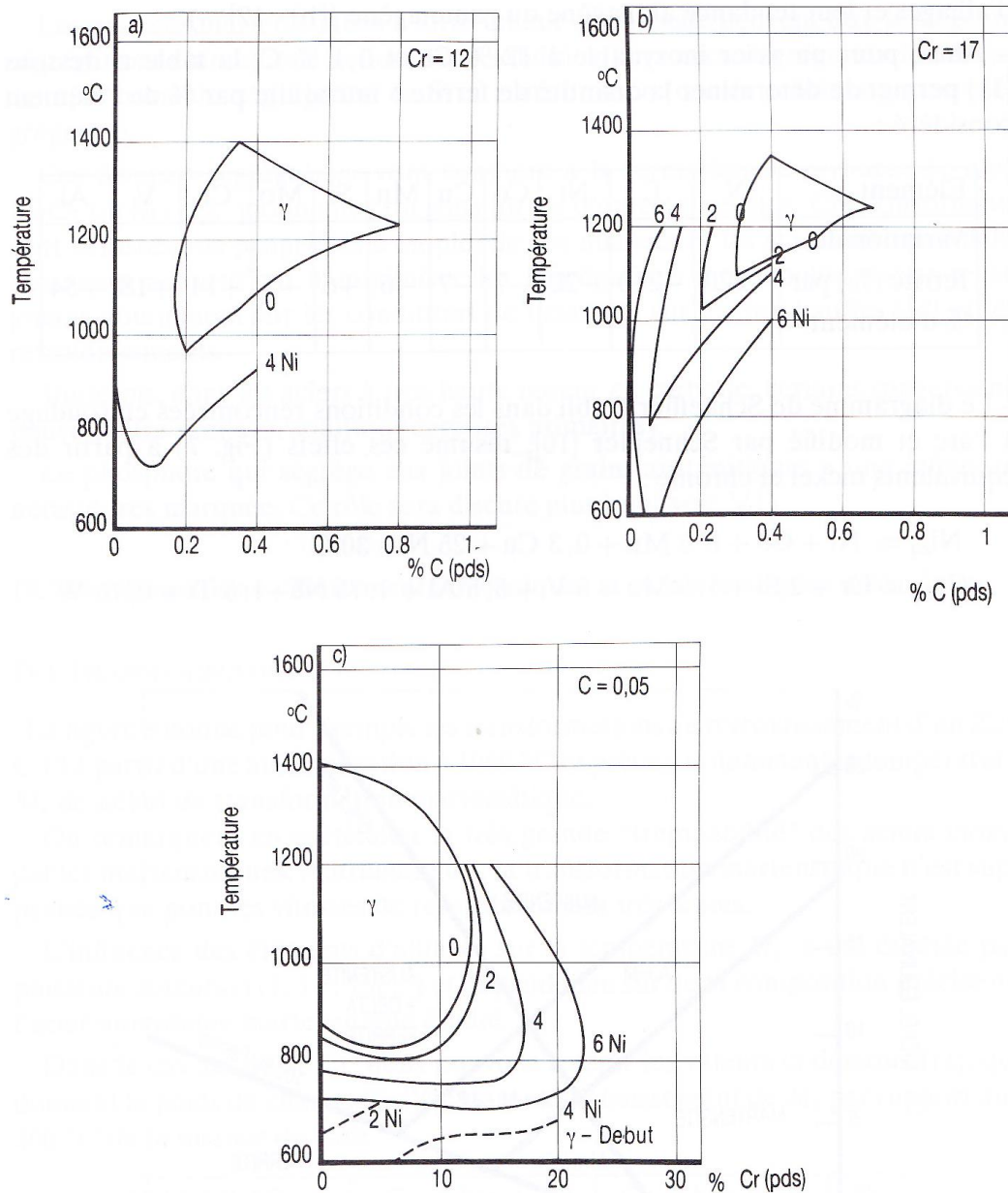


Fig. 6. — Influence de la teneur en Ni sur le domaine austénitique des diagrammes Fe-C ($Cr = 12$ ou 17%) et Fe-Cr ($C = 0,05$) (d'après [8]).

III.2 FERRITE · EQUIVALENTS.

– Les diagrammes des figures 4, 5 et 6 montrent en fonction des compositions la présence possible de ferrite δ , qui se retrouvera dans la structure après trempe. La ferrite δ n'est pas recherchée puisqu'elle limite les caractéristiques mécaniques de la nuance. Toutefois, son effet bénéfique sur la transformation à chaud est bien connu [9]. De nombreux auteurs ont étudié l'influence des divers éléments d'alliages et leur tendance alphagène ou gammagène ([10 - 12] ...).

– Ainsi, pour un acier inoxydable à 12 % Cr et 0,1 % C, la table ci-dessous [11] permet de déterminer la quantité de ferrite δ introduite par % de l'élément considéré :

Elément	N	C	Ni	Co	Cu	Mn	Si	Mo	Cr	V	Al
Variation de ferrite (%) par % d'élément	-220	-210	-20	-7	-7	-6	+6	+5	+14	+18	+54

– Le diagramme de Schaeffler établi dans les conditions rencontrées en soudage à l'arc et modifié par Schneider [10], résume ces effets (Fig. 7) à partir des équivalents nickel et chrome :

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

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

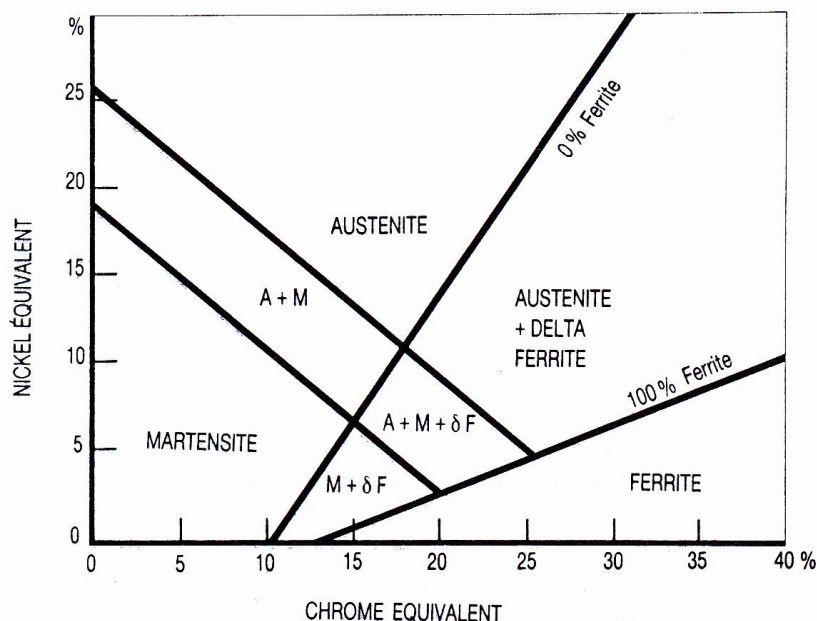


Fig. 7. — Effet des équivalents Cr et Ni sur la constitution des aciers inoxydables d'après Schneider [10].

Les effets d'éléments tels que Ti, Nb ... sont complexes car en solution solide ils sont alphagènes et de plus en se combinant au carbone et à l'azote pour donner des carbures, nitrures ou carbonitrures, ils réduisent la teneur en solution solide de ces éléments gammagènes.

III.3 SÉGRÉGATIONS.

Les nuances martensitiques à forte teneur en carbone peuvent être le siège de ségrégations chimiques au cours de la solidification : microségrégation interdendritique normale, ségrégation en V en zone brassée (coulée continue), macroségrégation.

Ces diverses ségrégations vont conduire à la formation de carbures de type M_7C_3 ou $M_{23}C_6$, globulaires ou sous forme d'eutectiques fins. Ces constituants sont néfastes aux propriétés d'emploi de ces nuances et les aciéristes travaillent beaucoup aujourd'hui à minimiser les ségrégations à la coulée continue en jouant notamment sur les conditions de brassage, sur les surchauffes [13] et les refroidissements.

Toutefois, dans les aciers à très haute teneur en carbone, certains carbures ne peuvent être remis en solution (carbures primaires).

Le phosphore qui ségrège aux joints de grains austénitiques a une influence néfaste très marquée. Ce rôle sera discuté plus loin (voir V.1).

IV. Transformations · Traitements thermiques et caractéristiques mécaniques.

IV.1 TRANSFORMATIONS DE PHASES.

· La figure 8 donne pour exemple les transformations au refroidissement d'un Z30 C 13 à partir d'une austénitisation à 1060 °C et précise notamment la température M_s de début de transformation martensitique.

On remarquera en particulier la très grande "trempeabilité" des aciers inoxydables martensitiques. Autrement dit, la transformation martensitique n'est supprimée que pour les vitesses de refroidissement très lentes.

L'influence des éléments d'alliages sur la température M_s a été étudiée par plusieurs auteurs ([11, 14, 15] ...) et dépend bien sûr de la composition précise de l'acier inoxydable martensitique étudié.

Dans le cas des 12 % Cr, nous pouvons retenir les valeurs ci-dessous [11], qui donnent le poids de chaque % d'élément sur l'abaissement de M_s par rapport aux 300 °C de la nuance de base :

ELEMENT	C	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Si
Abaissement de M_s (°C) par % d'élément	- 475	- 33	- 17	- 17	- 21	- 11	- 11

Z 30 C 13

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	Co	N	V
0,33	0,21	0,31	13,41	0,15	0,02	0,02	0,02	0,024	0,06

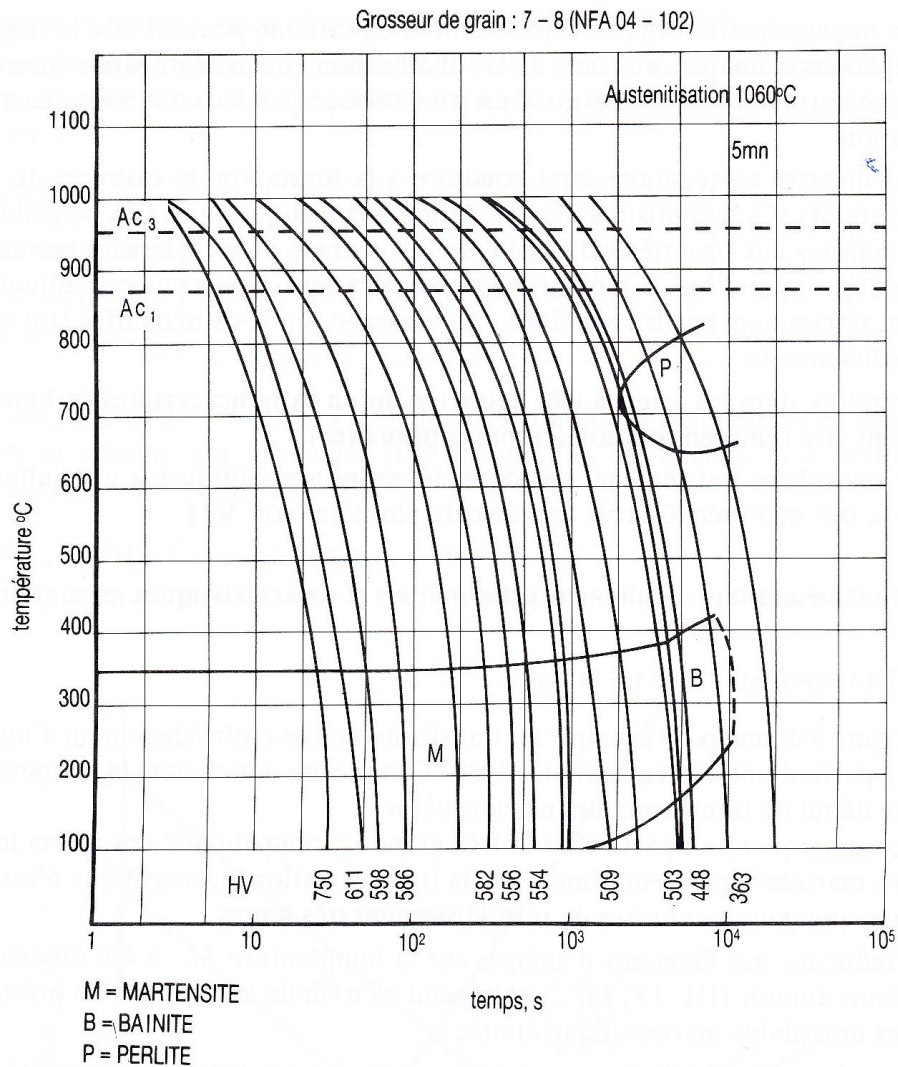


Fig. 8. — Transformation au refroidissement d'un Z30 C13.

Notons, qu'à l'exception du cobalt, tous les éléments abaissent M_s .

La température A_{C1} de début de transformation austénitique au chauffage est également une température très importante puisqu'elle a un rapport direct avec

la température de revenu admissible (voir IV.3).

Là encore de nombreux travaux ([11, 14 - 16], ...) ont porté sur l'influence des éléments d'alliages sur la température A_{C1} . Nous pouvons retenir pour les 12 % Cr les valeurs suivantes :

ELEMENT	Ni	Mn	Co	Si	Al	Mo	V
Variation A_{C1} (°C) par % d'élément	- 30	- 25	- 5	+ 25	+ 30	+ 25	+ 50

C et N ne semblent pas modifier A_{C1} de façon importante dans les 12% Cr.

Pour les alliages plus chargés en chrome (17 % Cr), la formule :

$$\begin{aligned}
 A_{C1} = & 310 + 35 \text{ Cr} + 3,5 (\text{Cr} - 17)^2 + 60 \text{ Mo} + 73 \text{ Si} + 170 \text{ Cb} \\
 & + 290 \text{ V} + 620 \text{ Ti} + 750 \text{ Al} + 1400 \text{ B} - 250 \text{ C} \\
 & - 280 \text{ N} - 115 \text{ Ni} - 66 \text{ Mn} - 18 \text{ Cu}
 \end{aligned}$$

tirée de [16] est plus applicable.

· Il est intéressant d'examiner le rôle du nickel. Un des intérêts du Ni est de supprimer la transformation perlitique. De plus, le Ni est un élément qui permet d'abaisser nettement la teneur en ferrite δ (voir III.3) et qui n'abaisse pas trop M_s . Toutefois, l'influence du Ni sur A_{C1} pourrait conduire à des limitations (revenu) ce qui explique l'existence de nuances au nickel comportant des éléments remontant A_{C1} (Mo, V...).

Le manganèse tout en stabilisant l'austénite a par contre une influence très minime sur la formation de ferrite [III.3]. Il abaisse fortement M_s mais a moins d'influence que le nickel sur A_{C1} , surtout pour les nuances à chrome élevé.

IV.2 TREMPÉ.

– Le but de la trempe est de donner à l'acier inoxydable une structure martensitique et une dureté élevée. Les paramètres principaux influant sur la structure et la dureté obtenues sont la composition, la température et le temps d'austénitisation ainsi que la vitesse de refroidissement.

– En ce qui concerne la composition, une teneur croissante en carbone va conduire à des duretés croissantes ([1]). Pour les autres éléments, si l'on compare, à l'état brut de trempe les duretés d'un acier inoxydable martensitique à 12% Cr et 0,1% C et d'un acier faiblement allié à même teneur en carbone, il faut remarquer que l'acier inoxydable donne des duretés plus élevées. Deux raisons expliquent cette propriété. La première est que l'addition de chrome entraîne un durcissement en solution solide. La seconde est liée à la valeur plus basse du point M_s pour l'acier inoxydable, ce qui va limiter l'autorevenu et ainsi permettre d'utiliser tout le carbone pour durcir la martensite.

– L'influence de la température d'austénitisation sur la dureté passe souvent par un maximum se trouvant généralement entre 1000 °C et 1100 °C (voir Fig. 9 tirée de [17]). En effet, pour les températures plus basses, la mise en solution incomplète des carbures va limiter la teneur en carbone de l'austénite, donc de la martensite obtenue après trempe. D'autre part, pour des températures très élevées (au-delà de 1150 °C), la dureté peut chuter à cause de la présence de ferrite δ qui peut se former en fonction des compositions (voir III.2) ou à cause de la présence d'austénite résiduelle pour les nuances à fort carbone.

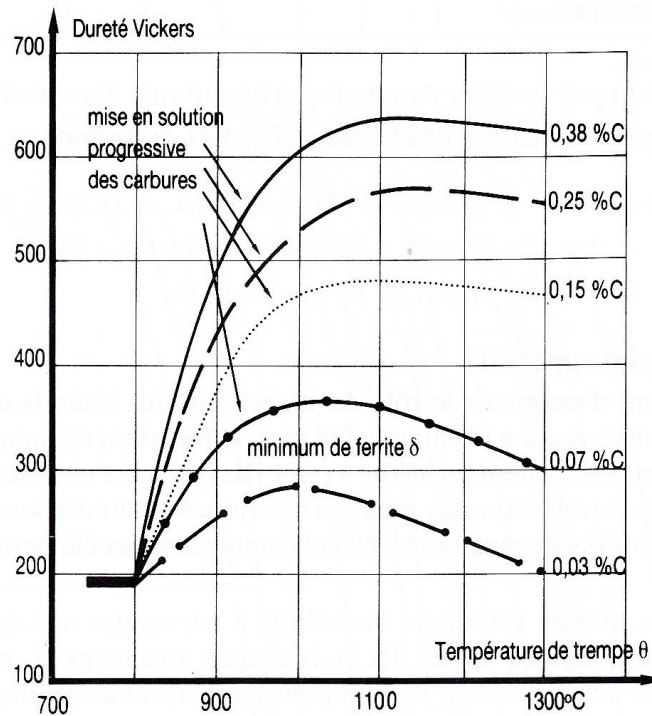


Fig. 9. — Dureté Vickers après trempe huile à 0 °C + détente à 200 °C des aciers à 13 % Cr, à teneur croissante en carbone (d'après [17]).

– La figure 10 illustre l'influence de la température d'austénitisation sur la teneur en austénite résiduelle et sur la dureté d'un acier inoxydable à 16 % Cr - 0,4 % C - 0,9 % Mo et 0,5 % Ni. Pour des températures supérieures à 1150 °C et un refroidissement air, des teneurs de 80 % d'austénite résiduelle peuvent être mises en évidence. Il est important d'avoir cette notion à l'esprit lors du laminage ou du forgeage de telles nuances, l'austénite résiduelle formée devant ensuite être déstabilisée par un traitement à 600 ou 700 °C.

– Cette même figure montre également l'importance de la vitesse de refroidissement : une vitesse trop faible va favoriser la stabilité de l'austénite [19] et ainsi conduire à de fortes teneurs en austénite résiduelle, d'où de faibles duretés.

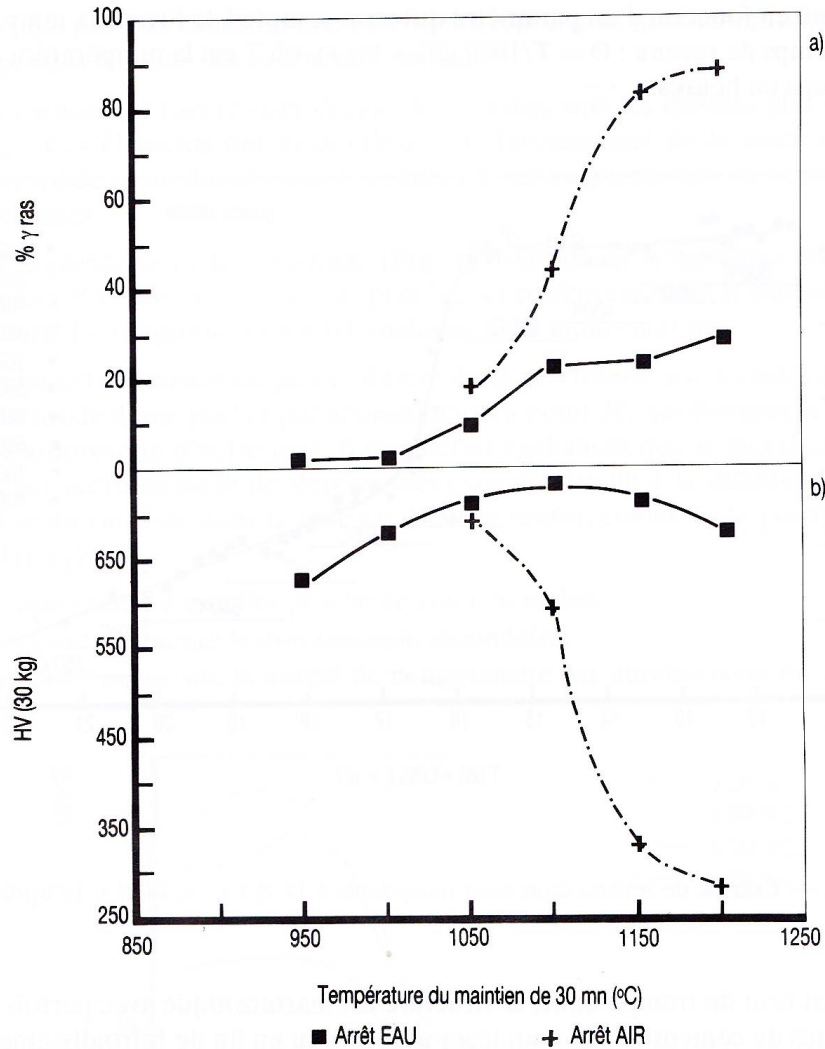


Fig. 10. — Influence de la température d'austénitisation et de la vitesse de refroidissement sur : a) la teneur en austénite résiduelle (% γ res.) ; b) la dureté d'un acier inoxydable à 16 % Cr - 0,4 % C - 0,9 % Mo - 0,5 % Ni.

IV.3 REVENU.

– La martensite, brute de trempe a une dureté très élevée, mais une ductilité très faible. Il faut alors effectuer un traitement thermique après trempe pour donner à l'alliage des propriétés permettant son utilisation.

– Le traitement le plus courant sur les 12 % Cr est le revenu. Le revenu de la martensite a été beaucoup étudié ([5-8, 11, 20, 21]...). La figure 11, tirée de [11], donne la courbe de revenu d'un 12 % Cr - 0,1 % C sous la forme de l'évolution de

la dureté en fonction d'un paramètre qui tient compte à la fois de la température et du temps de revenu : $\Theta = T/1000 (20 + \log t)$, où T est la température en K et t le temps en heures.

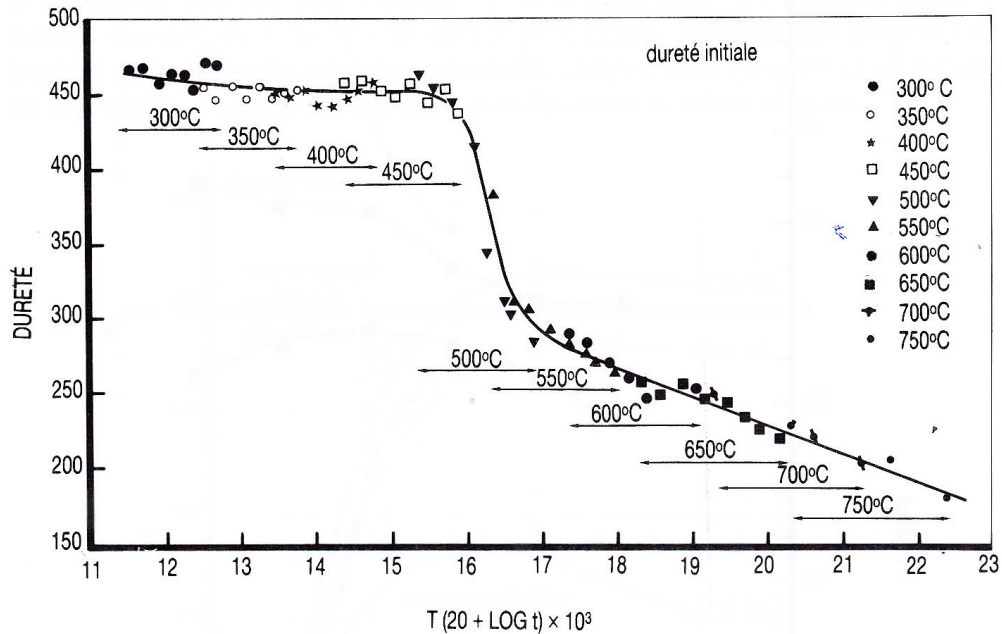


Fig. 11. — Courbe de revenu d'un acier inoxydable à 12 % Cr - 0, 14 % C (d'après [11]).

· A l'état brut de trempe donc, la structure est martensitique avec parfois de fins précipités de cémentite dus à un léger autorevenu en fin de refroidissement. Un très léger abaissement de dureté apparaît vers 300/350 °C qui pourrait s'expliquer par une augmentation du nombre de précipités de cémentite conduisant à un appauvrissement en carbone de la solution solide. Puis un durcissement secondaire vers 400/450 °C se produit, qui semble maximal vers 450 °C. Ce durcissement est lié à un changement de précipitation : formation de phases du type M_2X et de précipités de types M_7C_3 . Cette précipitation serait formée par nucléation séparée mais aussi par transformation *in situ* de M_3C en M_7C_3 [21]. La phase M_2X est sans doute à base de Cr_2C dans les 12 ou 17 % de chrome sans addition d'éléments d'alliages ; si des additions de Mo, V, N ... sont effectuées, cette phase M_2X devient plus stable que M_7C_3 et est responsable de l'essentiel du durcissement secondaire ([21-23]). Enfin, à partir de 500 °C, des carbures relativement gros de type $M_{23}C_6$ se forment aux joints de grains. Au cours du revenu, ces précipités croissent aux dépens des fins M_7C_3 qui deviennent plus grossiers. Cette modification est à relier à l'adoucissement mis en évidence sur la courbe de revenu.

· Tout ce qui précède concerne une base 12 % Cr, 0,1 % C. Les différents éléments d'alliage vont modifier les courbes de revenu.

– Le carbone et l'azote vont décaler les courbes vers les duretés plus élevées (Fig 12). Ces éléments ont deux effets : un durcissement de la martensite en solution solide et un durcissement secondaire par augmentation du nombre des fins précipités.

– Le molybdène et le vanadium (Fig. 13) stabilisent le précipité M_2X qui serait alors $(Cr, Mo, V)_2(C, N)$ d'après [22] et renforcent ainsi le durcissement secondaire. Le tungstène a un effet analogue mais moins marqué.

– Le nickel augmente un peu la dureté de la martensite par formation d'une solution solide d'une part et par abaissement du point M_s qui diminue le phénomène d'autorevenu d'autre part. Il semblerait également que le nickel conduise à un léger accroissement de durcissement secondaire lié à la diminution de la solubilité du carbone dans la matrice d'où un renforcement de la précipitation secondaire [21].

– Le manganèse a un effet proche de celui du nickel.

– Le cuivre augmente le durcissement secondaire.

– Le cobalt augmente la dureté de la martensite par durcissement en solution solide.

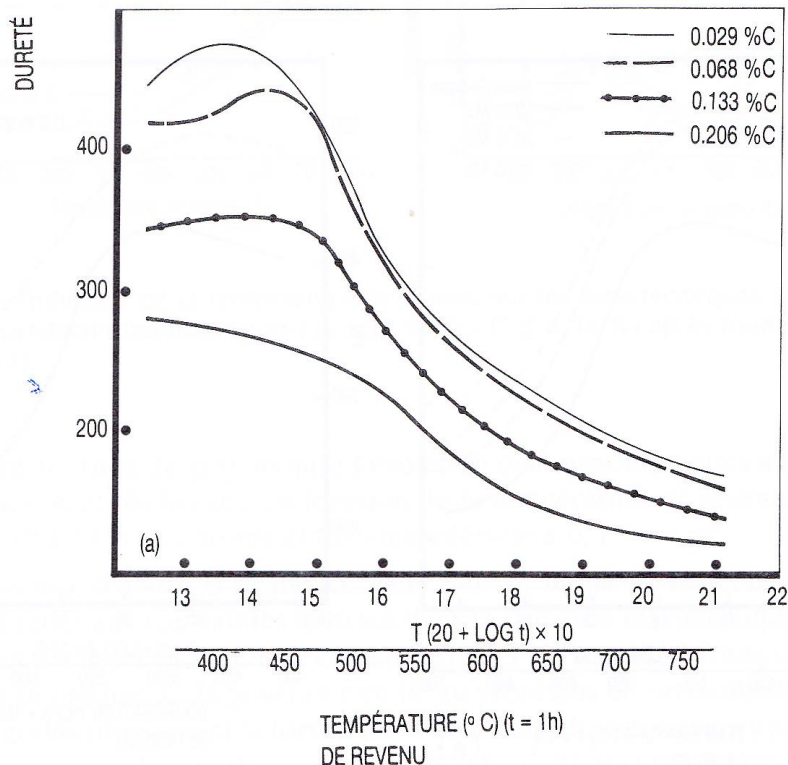


Fig. 12. — Influence du carbone et de l'azote sur la courbe de revenu d'un 12 % Cr (d'après [21]).

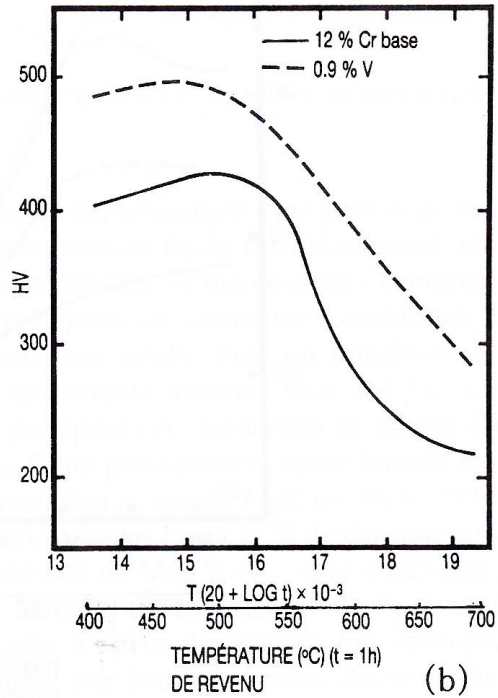
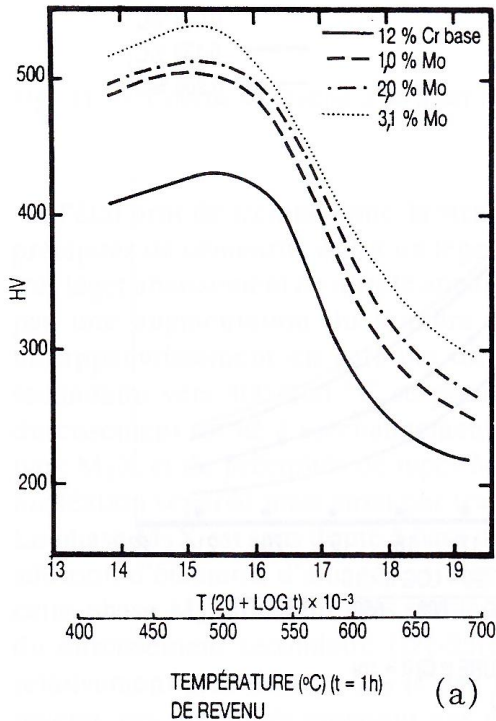
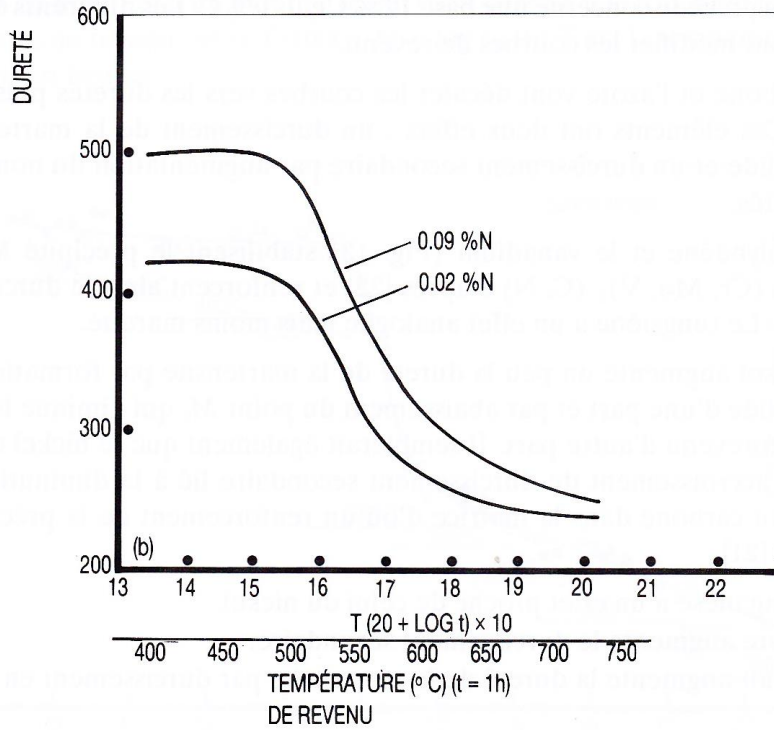


Fig. 13. — Influence du Mo (Fig. 13a) et du V (Fig. 13b) sur la courbe de revenu d'un 12 % Cr (d'après [6]).

IV.4 CARACTÉRISTIQUES MÉCANIQUES APRÈS TREMPE ET REVENU.

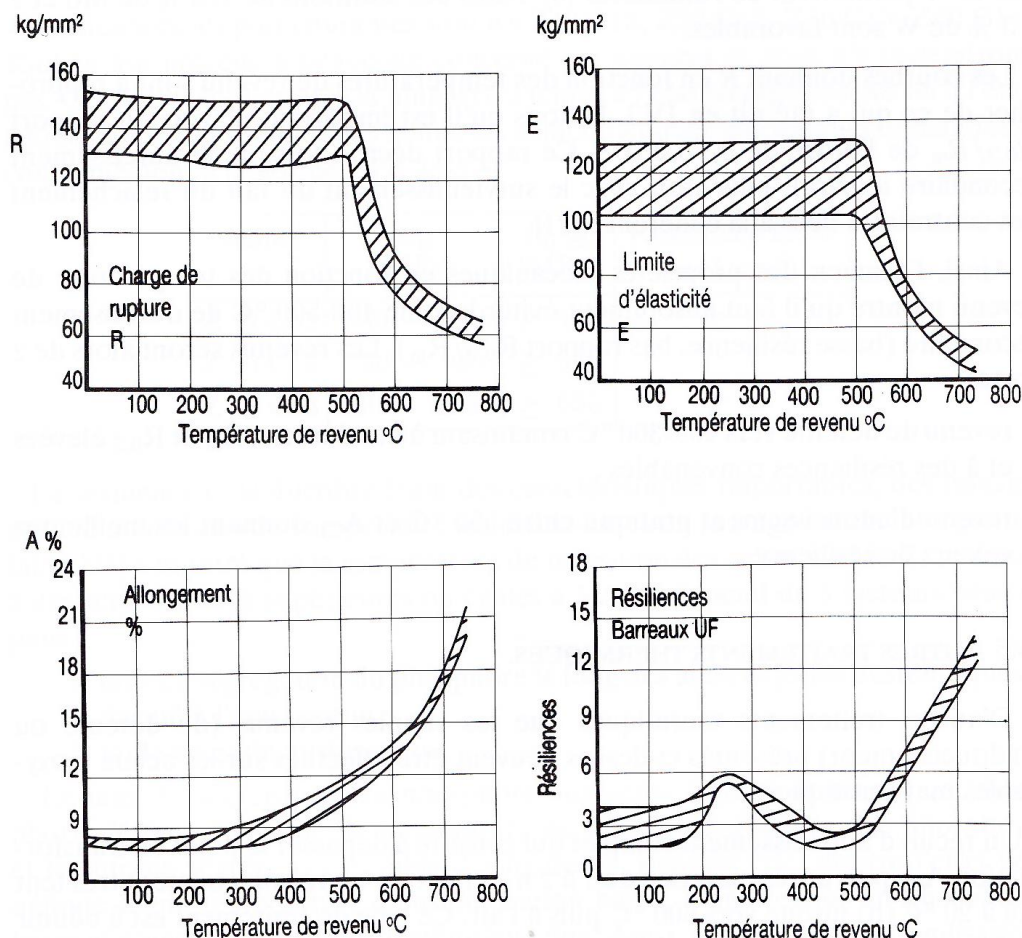


Fig. 14. — Influence de la température de revenu sur les caractéristiques mécaniques d'aciers inoxydables martensitiques (12 à 14 % Cr - C ≤ 0,15 %) après trempe 1000 °C (d'après [24]).

– La figure 14, tirée de [24], montre l'évolution des caractéristiques mécaniques (R_m , $R_{0,002}$, A et résilience), en fonction de la température de revenu pour des alliages à 12 à 14 % de chrome et carbone inférieur à 0,1 %.

– Etudions tout d'abord la résilience. Vers 250 °C, un pic de résilience est noté. Ceci est à relier aux contraintes internes dans la structure martensitique qui sont accentuées par la précipitation de cémentite [21]. Puis vers 450 °C une chute de la résilience se produit. Cela pourrait être lié au processus de survieillissement aux joints de grains provoquant la formation d'un précipité grossier en appauvrissant localement le métal en carbone et en éléments d'alliages. Ce survieillissement intergranulaire favoriserait alors l'initiation de criques puis la propagation d'une rupture fragile [21]. Enfin, au-delà de 500 °C, la résilience croît à nouveau.

Le carbone a un effet néfaste sur la résilience, par contre des éléments comme Mo et W permettent de l'améliorer [6]. Ainsi des additions de 1,5 % de Mo et 2 à 3 % de W sont favorables.

– Les courbes donnant R en fonction des températures de revenu sont à rapprocher de ce qui a été dit en IV.3. Notons qu'il est important d'avoir un rapport $R_{0,2}/R_m$ de l'ordre de 0,75 à 0,8. Ce rapport décroît lorsque le durcissement secondaire apparaît puis croît avec le survieillissement du fait du relâchement des contraintes liées à la cohérence [21].

– Ainsi, l'examen des propriétés mécaniques en fonction des température de revenu montre qu'il faut absolument éviter la zone 400-500 °C de durcissement secondaire (basse résilience, bas rapport $R_{0,2}/R_m$). Les revenus seront alors de 2 sortes :

- revenu de détente vers 200-300 °C conduisant à des duretés, R_m et $R_{0,2}$ élevées et à des résiliences convenables ;
- revenu d'adoucissement pratiqué entre 550 °C et A_{C1} donnant les meilleures valeurs de résilience.

IV.5 AUTRES TRAITEMENTS THERMIQUES.

D'autres traitements thermiques que les simples revenus (de détente ou d'adoucissement) présentés ci-dessus peuvent être effectués sur les aciers inoxydables martensitiques.

– Un recuit d'adoucissement complet qui consiste à dépasser le point de transformation A_{C1} puis après maintien de 1 à 2 h à effectuer un refroidissement très lent (15 à 20 °C/h) jusque vers 600 °C puis à l'air. Ce type de traitement est à définir en fonction des courbes T.R.C pour chaque composition et conduit à une globulisation efficace des carbures et une structure bien coalescée. L'adoucissement est alors maximal.

– Un double revenu est utilisé souvent pour les nuances à chrome élevé contenant du nickel. Le premier revenu est pratiqué au-dessus de A_{C1} et suivi d'un refroidissement lent, le second au-dessous de A_{C1} . Le recuit complet d'adoucissement n'est pas efficace pour ces alliages à cause de la stabilisation de l'austénite par le nickel.

V. Nuances principales · Propriétés et applications.

L'objet de ce paragraphe n'est pas de dresser la liste exhaustive des nuances d'aciers inoxydables martensitiques, mais seulement de montrer, à travers quelques exemples tirés des nuances couramment utilisées, les propriétés et applications de ces aciers.

V.1 LES NUANCES AU CHROME-CARBONE SANS NICKEL.

– Les nuances les plus courantes sont les Z12 C13, Z20 C13, Z30 C13, Z40 C14. Tout ce qui précède a beaucoup concerné ces nuances et nous n’y reviendrons pas. Ces aciers sont utilisés la plupart du temps à l’état trempé-revenu ou à l’état adouci. Le tableau ci-dessous donne les caractéristiques mécaniques demandées, conformément à la norme NFA 35-574.

Nuance	R_m (MPa)	$R_{0,2\%}$ (MPa)	Résilience KCU (daJ/cm ²)
Z 12 C13	640 – 830	≥ 440	≥ 8
Z 20 C13	790 – 930	≥ 540	≥ 4
Z 30 C13	830 – 1030	≥ 635	≥ 3

– La résilience et la ductilité étant des caractéristiques importantes, des travaux ont été menés afin de comprendre les mécanismes de la fragilisation intergranulaire. [25] a montré que la température de transition des aciers à 13 % Cr revenus à des températures supérieures ou égales à 550 °C dépend de 3 facteurs principaux :

- le taux de ségrégation du phosphore le long des anciens joints austénitiques ;
- la dureté à l’état revenu ;
- la taille de grain austénitique.

Le taux de ségrégation du phosphore augmente lorsque la teneur en phosphore s’élève et lorsque la température de revenu est abaissée. Le phosphore et le chrome ségrègent ensemble. La figure 15, tirée de [25], illustre l’effet bénéfique d’une température d’austénitisation basse, d’une teneur en phosphore basse et d’une taille de grain austénitique fine. Ainsi, pour réduire la fragilisation intergranulaire, il faut réduire les teneurs en phosphore au minimum accessible par les pratiques d’élaboration industrielle et contrôler la taille du grain austénitique grâce au choix de la température d’austénitisation, à l’addition d’éléments dispersoïdes, au rôle de traitements thermo-mécaniques. L’addition d’éléments comme le molybdène est favorable en réduisant la limite de solubilité du phosphore en solution solide et ainsi le taux de ségrégation aux joints [25].

Des éléments comme l’étain, le plomb ou le cuivre n’affectent que modérément les caractéristiques de résilience et de ductilité des aciers inoxydables martensitiques [26].

– Parmi les applications de ces aciers inoxydables martensitiques au chrome-carbone figure la coutellerie. La nuance Z20 C13 couvre en général la coutellerie de basse et moyenne gamme. Pour les couteaux orfèvre de haut de gamme, des nuances plus chargées en carbone sont utilisées (Z40 C14) ainsi que des nuances à chrome plus élevées et contenant du molybdène. Les caractéristiques recherchées sont la dureté, la résistance à la corrosion et la polissabilité. Les duretés visées sont souvent de l’ordre de 50 à 52 HRC mini et s’obtiennent par trempe et revenu de détente vers 200 °C.

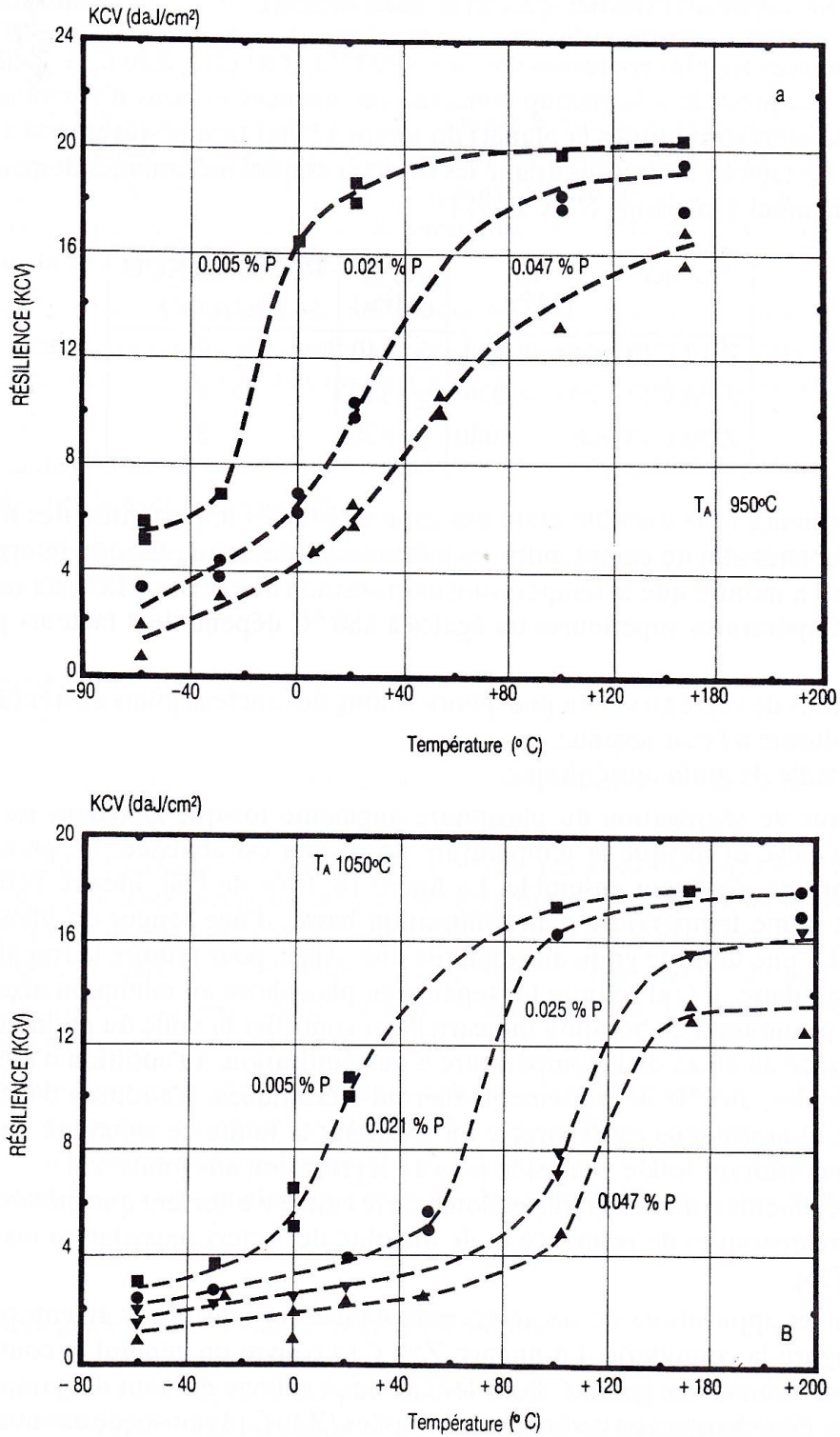


Fig. 15. — Influence de la température d'austénitisation, de la teneur en phosphore et de la taille de grain austénitique sur la température de transition de la résilience d'inox à 13 % Cr revenus à $T^\circ \geq 550^\circ\text{C}$ (d'après [25]).

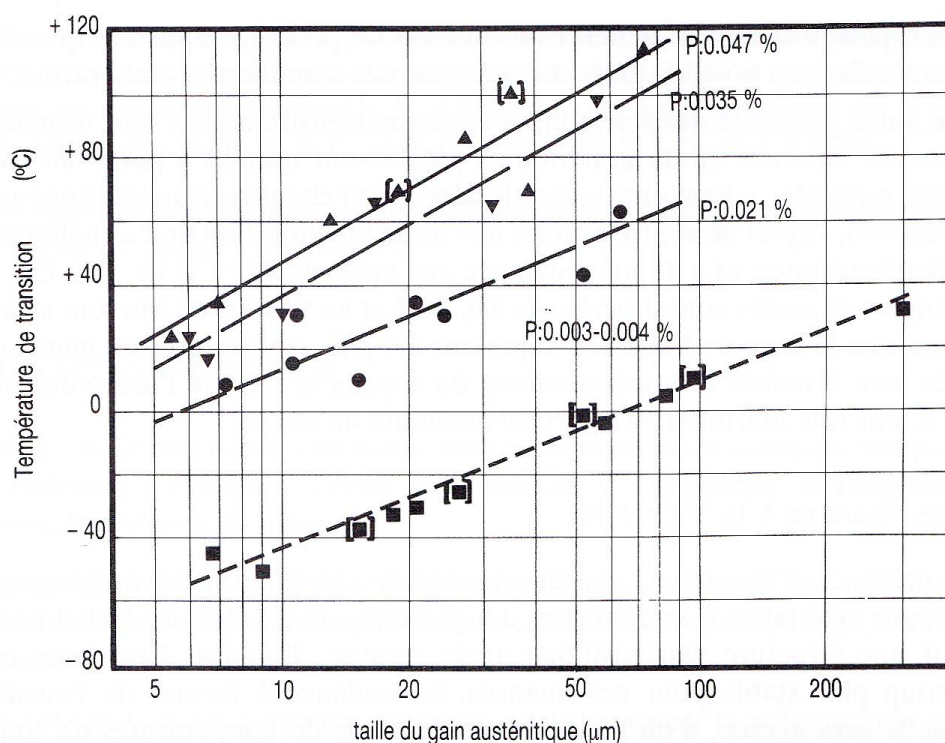


Figure 15 (suite).

La résistance à la corrosion dépend de la composition chimique, des conditions de traitement thermique et de la qualité de l'état de surface. Aujourd'hui, le lavage avec des produits agressifs en lave-vaisselle nécessite tout particulièrement d'être attentif à la résistance à la corrosion par piqûres notamment. Les études réalisées à ce sujet [27] montrent qu'une température de trempe élevée est favorable (meilleure remise en solution du chrome), que pour un revenu de détente (200-300 °C), la température de revenu n'influe pas et qu'il faut absolument éviter les revenus entre 400 et 600 °C qui entraînent une sensibilisation considérable à la corrosion par piqûres associée à la précipitation massive des carbures de chrome qui entraîne une déchromisation des zones autour de ces carbures. Vers 700 °C, [27] constate une amélioration puis ensuite une nouvelle chute de la résistance à la corrosion par piqûres pour des températures plus élevées à associer à la structure ferritique. Un autre facteur important à prendre en compte est la vitesse de trempe : une vitesse de trempe trop faible (air par exemple) induit également une sensibilisation à la corrosion par piqûres aussi importante que le revenu à moyenne température [27]. Il est également bien connu que le molybdène améliore très sensiblement la résistance à la corrosion.

La polissabilité est une propriété importante puisqu'elle conditionne l'aspect de surface du couteau à l'état final. Elle dépend beaucoup de la nature et de la densité des inclusions. Les inclusions dures de type chromite ou alumine sont

à éviter, puisqu'elles vont générer des défauts de polissage appelés "queues de comètes". Ceci est possible grâce à la maîtrise des conditions d'élaboration.

– Une autre propriété des aciers inoxydables martensitiques est leur usinabilité, à partir du moment où de nombreuses pièces sont usinées à partir de barres (vannes, raccords...). Sans entrer dans le détail (voir chapitre usinabilité des aciers inoxydables), l'ajout de soufre permet une nette amélioration de l'usinabilité des inox martensitiques et a donné naissance aux nuances Z12 CF 13, Z30 CF 13... Les teneurs en soufre sont supérieures à 0,15 % et les teneurs en Mn sont ajustées de sorte que le rapport Mn/S soit supérieur à 7 [28]. Les sulfures de manganèse formés vont favoriser le fractionnement du copeau et réduire l'usure des outils grâce à leur rôle lubrifiant à l'interface inox/outil de coupe.

V.2 LES NUANCES À 16 % Cr + Ni.

La présence d'une teneur en chrome élevée (16 %) confère à ces nuances une bonne résistance à la corrosion. La présence de 2 à 4 % de nickel permet d'avoir une structure martensitique après trempe. Toutefois l'austénite étant beaucoup plus stable pour ces nuances, la tendance à former de l'austénite résiduelle sera accrue, d'où l'importance du choix de températures de trempe relativement basses. Les principales nuances sont le Z15 CN 16-2 et le Z6CND 17-4-1. Les caractéristiques mécaniques garanties suivant la norme NFA 36-574 sont précisées ci-après :

Nuance	R_m (MPa)	$R_{0,2\%}$ (MPa)	Résilience KCU (daJ/cm ²)
Z 15CN 16 – 2	880 – 1080	≥ 690	≥ 4
Z 6CND 17 – 4	900 – 1050	≥ 700	≥ 10
	ou > 1000	≥ 850	≥ 6

Les points de transformation sont fortement abaissés. Par exemple A_{C1} avoisine 650 °C pour le Z15 CN 16-2. Le double revenu conduit souvent au meilleur compromis de propriétés.

Ces nuances sont utilisées en construction mécanique, dans le domaine aéronautique, dans la fabrication de pièces d'acastillage ou encore dans la fabrication de turbines hydrauliques.

V.3 LES NUANCES À DURCISSEMENT STRUCTURAL.

Nous ne ferons ici que mentionner l'existence de nuances martensitiques à durcissement structural puisqu'un chapitre de cet ouvrage est consacré à ces aciers.

Elles constituent un pas supplémentaire vers le domaine des hautes caractéristiques mécaniques tout en ayant une excellente résistance à la corrosion. La plus connue est vraisemblablement le 17-4 PH à durcissement structural par le cuivre qui contient environ 0,05 % C, 16 % Cr, 4,5 % Ni, 3,3 Cu et 0,3 % Nb.

Les applications se situent dans le domaine aéronautique, nucléaire, dans la fabrication de moules, robinetterie,...

V.4 LES 12 % Cr AMÉLIORÉS.

Les 12 % Cr améliorés sont des aciers inoxydables martensitiques comportant des additions d'éléments comme le vanadium, le molybdène, le tungstène, le silicium, le niobium, le titane...

En combinant ces différents éléments, on peut optimiser une ou plusieurs propriétés du matériau obtenu, notamment résistance à chaud, fluage, résilience, résistance à la corrosion... ([11, 14]).

Le rôle majeur des éléments d'alliages est de renforcer la précipitation secondaire et de la stabiliser par création de carbures de ces divers éléments.

Ainsi les figures 13 et 16 montrent l'effet bénéfique de Mo et du V sur la dureté après revenu et sur la résilience, même si le creux de résilience reste marqué. Le molybdène accroît légèrement la résistance obtenue après revenu et fortement la résilience tant que la teneur n'est pas trop forte. Le vanadium joue peu sur la résilience mais accroît nettement la résistance obtenue après revenu, à condition d'éviter des teneurs trop fortes qui deviennent néfastes. Le tungstène a les mêmes effets que le molybdène mais en gros deux fois moindres. Comme il est cher, il est en fait moins employé.

La figure 16 illustre également l'effet néfaste du carbone sur la résilience ce qui fait que malgré l'effet durcissant, il est préférable de garder C et N à des niveaux bas, typiquement 0,08 à 0,15 % pour le carbone et 0,01 à 0,04 % pour l'azote [11], d'autant plus que ces éléments affectent la soudabilité.

Le niobium et le titane sont très carburigènes [29]. Pour que le carbone et l'élément d'alliage soient actifs, il faut dissoudre préalablement les carbures à haute température, ce qui est souvent difficile pour les conditions de traitement industrielles courantes.

Par contre, Mo, W, V, Nb, et Ti, employés simultanément, ont un effet complexe sur la précipitation des carbures et ont conduit à la définition de nuances spéciales résistant à haute température.

Les principaux éléments d'alliage étant alphagènes, il importe de rétablir la tendance gammagène par l'ajout de Ni ou Co. Le cobalt n'abaisse pas A_{C1} et permet de remonter M_s , ce qui est très intéressant.

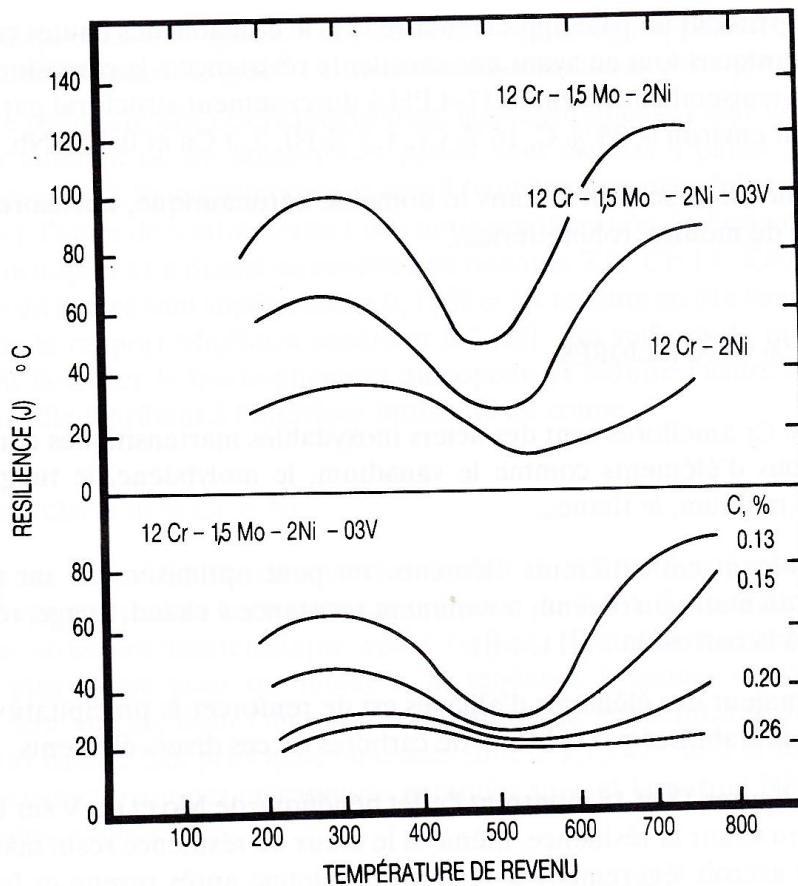


Fig. 16. — Influence des éléments d'alliages et du C sur la résilience à diverses températures de revenu (d'après [6]).

Ainsi, un alliage à 0,12 % C, 1,2 % Si, 12 % Cr, 2 % Ni, 3 % Mo, 0,35 % V, 0,4 % Nb, 4 % Co et 0,05 % N conduit, après revenu de 1 h à 650 °C aux caractéristiques suivantes [30].

R_m MPa	1350
$R_{0,2\%}$ PMPa	1100
Résilience J/cm ²	8

Ces nuances sont essentiellement utilisées dans les turbines à vapeur (aubes, enveloppes, boulonneries, rotors) dans les chaudières et surchauffeurs, dans les turbines à gaz, en outillage, dans le domaine aéronautique. Leur remarquable tenue au fluage reste une des propriétés principales, comme l'illustre la figure 17, tirée de [31].

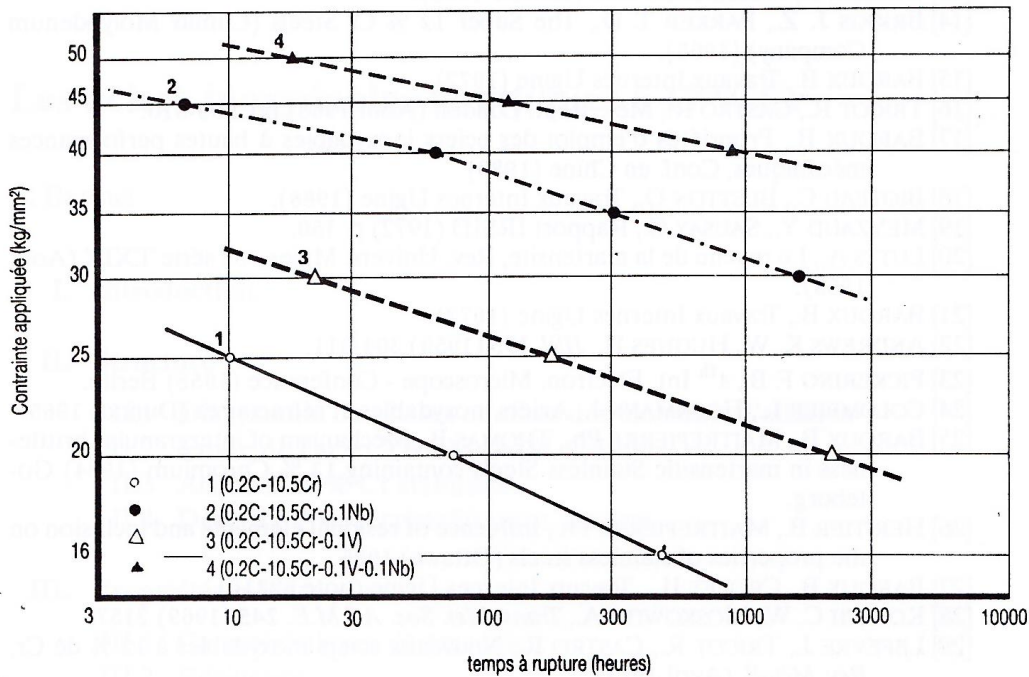


Fig. 17. — Influence de Nb et V sur la tenue au fluage d'acier inoxydable à 12 % Cr - (T° 550 °C) (d'après [31]).

Bibliographie.

- [1] CONSTANT A., HENRY G., Transformation $\rightarrow \alpha$. Principes de base du traitement thermique des aciers. Traitements Thermiques n° 159 (1981).
- [2] CONSTANT A., HENRY G., Traitements Thermiques n° 166 (1982).
- [3] OISON G.B., COHEN M., A general mechanism of martensite nucleation : part II : FCC \rightarrow BCC and other martensitic transformations.
- [4] BELL T., OWEN WS., *JISI* 205 (1967) 428.
- [5] PECKNER D., BERNSTEIN I. M., Handbook of Stainless Steels (Mc Graw-Hill Book Company) 1977.
- [6] PICHERING F. B., Physical Metallurgy and the Design of Steels (Applied Science Publishers LTA) 1978.

- [7] WISNIEWSKI H., *Dew Tech. Ber.* **9** (1969) 117-124.
- [8] BREZINA P., Martensitische Stähle mit Niedrigen C Gehalt, *HTM* **38** (1983) 197-298.
- [9] ELFMARK J., *Met. Treatm. Drop Forg.* **31** (1964) 21-30.
- [10] SCHNEIDER H., *Foundry Trade J.* (1960) 108-562.
- [11] IRVINE K. J., CROWE D. J., PICKERING F. B., *J. Iron Steel Inst.* **195** (1960) 386-405.
- [12] BAROUX B., Travaux Ugine Internes (1972).
- [13] GRESSIN P., Présentation ATS (Janvier 1988).
- [14] BRIGGS J. Z., PARKER T. D., The Super 12 % Cr Steels (Climax Molybdenum Company) (1965).
- [15] BAROUX B., Travaux Internes Ugine (1972).
- [16] TRICOT R., CASTRO R., *Met. Treat. London* (Août 1966) pp. 299-310.
- [17] BAROUX B., Propriétés d'emploi des aciers inoxydables à hautes performances mécaniques, Conf. en Chine (1980).
- [18] BIOTEAU C., BLETTON O., Travaux Internes Ugine (1988).
- [19] MEYZAUD Y., SAUSAY C., Rapport IRSID (1972) p. 150.
- [20] LUTTS A., Le revenu de la martensite, *Rev. Univers. Mines - 9e série TXIX* (Août 1963).
- [21] BAROUX B., Travaux Internes Ugine (1972).
- [22] ANDREWS K. W., HUGUES H., *JISI* **193** (1959) 304-311.
- [23] PICKERING F. B., 4th Int. Electron. Microscope - Conference (1958) Berlin.
- [24] COLOMBIER L., HOCHMANN J., *Aciers inoxydables et réfractaires* (Dunod) 1965.
- [25] BAROUX B., MAITREPIERRE Ph., THOMAS B., Mechanism of intergranular brittleness in martensitic Stainless Steels containing 13 % Chromium (1984) Goteborg.
- [26] HERITIER B., MAITREPIERRE Ph., Influence of residual elements and inclusion on the properties of stainless steels (Ottawa) 1985.
- [27] BAROUX B., CROLET JL., Travaux Internes Ugine (note 62310).
- [28] KOVACH C. W., MOSKOWITZ A., *Trans. Met. Soc. A.I.M.E.* **245** (1969) 2157.
- [29] LEFEVRE J., TRICOT R., CASTRO R., Nouveaux aciers inoxydables à 12 % de Cr, *Rev. Métall.* (Avril 1973).
- [30] IRVINE KJ. MURRAY JD., *Eng. Mat. Des.* **3** (1960) 606.
- [31] FUJITA T., TAKANASHI N., *Trans. ISIJ* **18** (1978).