



**HAL**  
open science

# Etudes des sulfures dans les alliages de fer de haute pureté

T. Wyjadlowski

► **To cite this version:**

T. Wyjadlowski. Etudes des sulfures dans les alliages de fer de haute pureté. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1973. Français. NNT: . tel-01140673

**HAL Id: tel-01140673**

**<https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/tel-01140673>**

Submitted on 15 Apr 2015

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

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

1  
J  
N° d'enregistrement

au CNRS

A.O. 8269

4677

THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

par

T. WYJADLOWSKI

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences



Sujet de la thèse : Etude des sulfures dans des alliages de fer de haute pureté

Soutenue le 16 mai 1973 devant la Commission d'Examen :

MM. G. CHAUDRON

Président

J. BENARD

C. GOUX

Examineurs

J. HOCHMANN



**N° d'enregistrement**

**au CNRS**

A.O. 8269



# THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

## A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

par

**T. WYJADLOWSKI**

pour obtenir

**le grade de Docteur ès Sciences**



Sujet de la thèse : Etude des sulfures dans des alliages de fer de haute pureté

Soutenue le 16 mai 1973 devant la Commission d'Examen :

MM. G. CHAUDRON

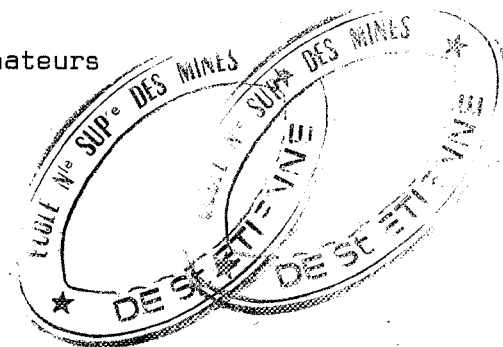
Président

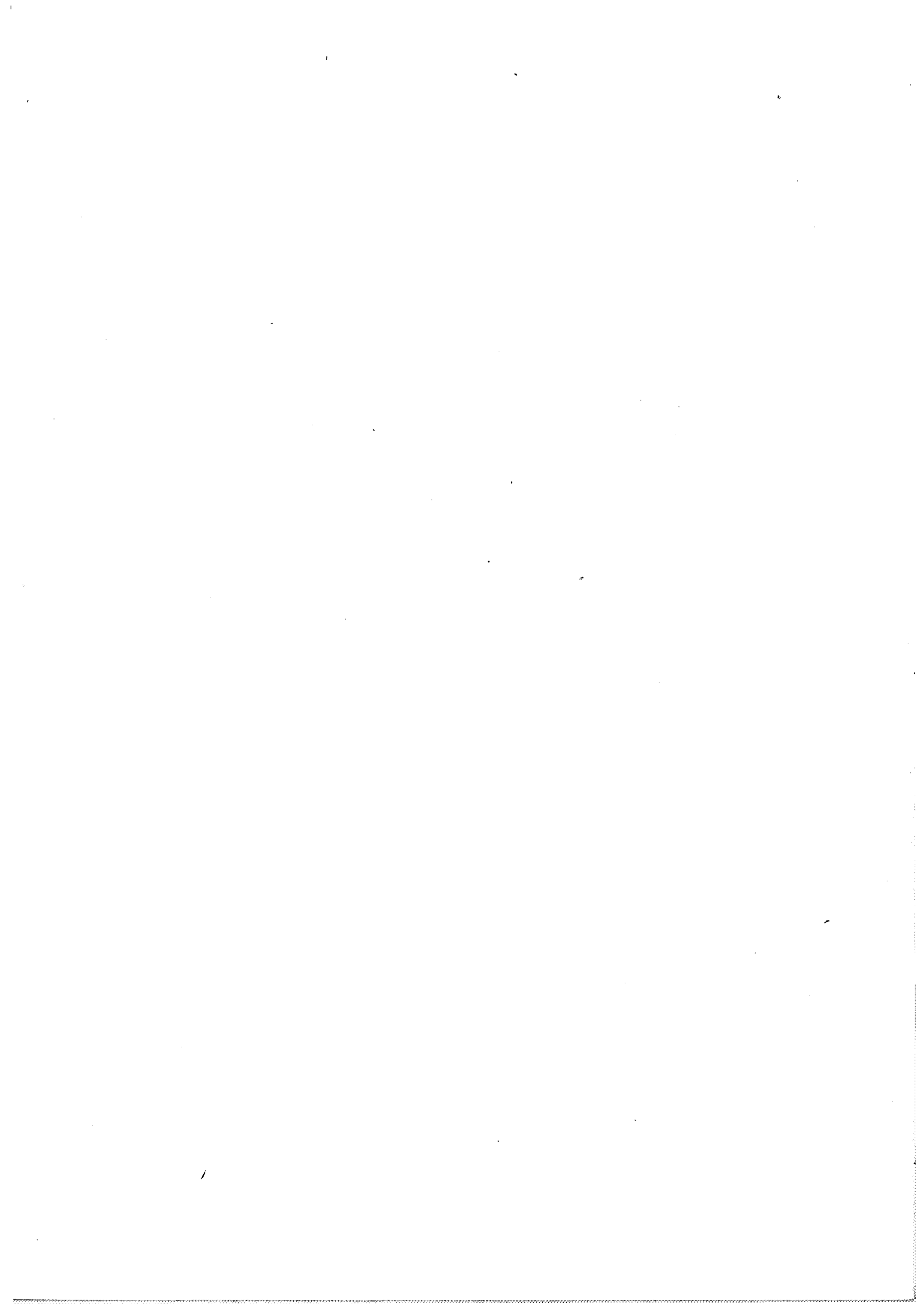
J. BENARD

C. GOUX

Examineurs

J. HOCHMANN

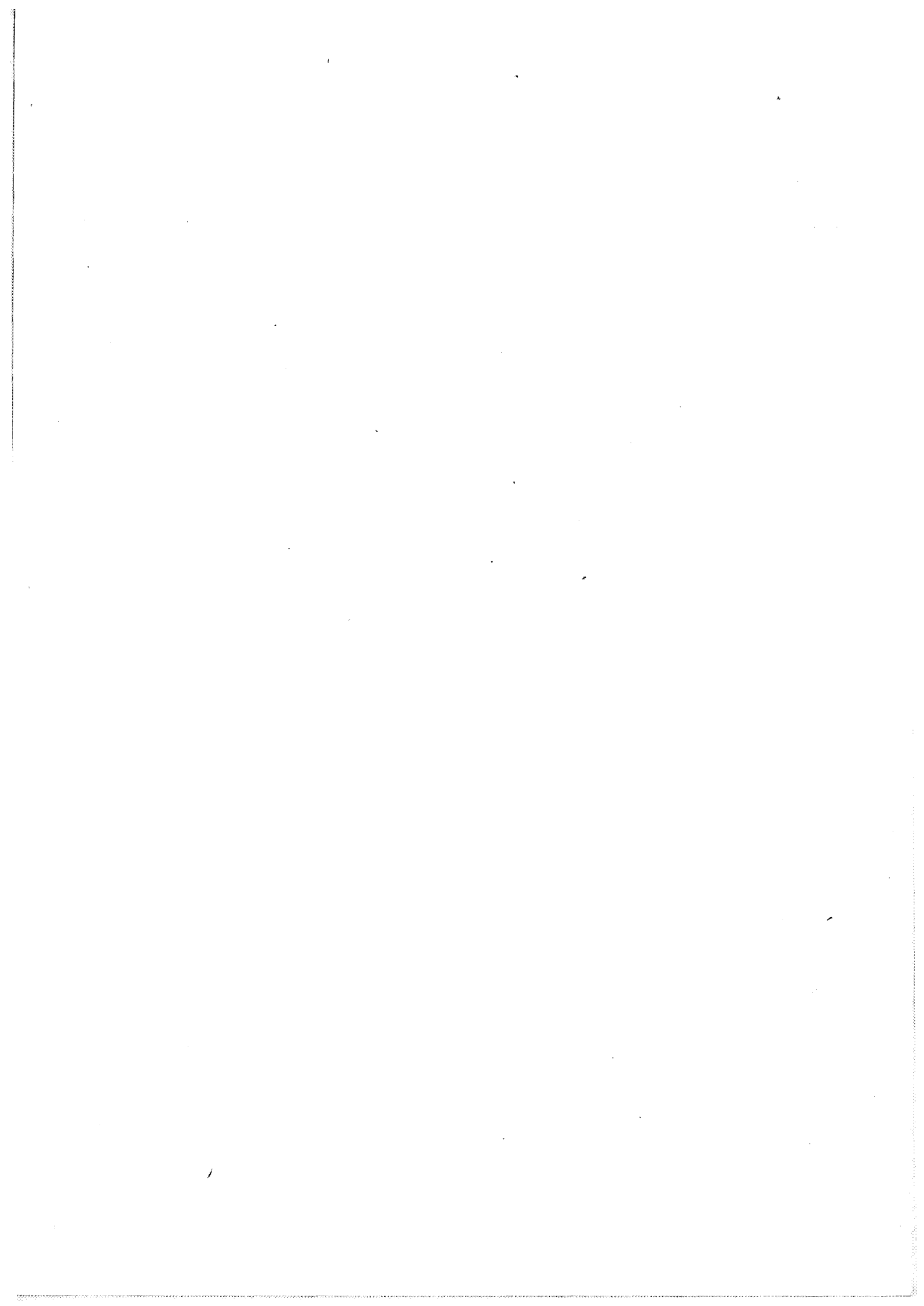




A MONSIEUR LE PROFESSEUR GEORGES CHAUDRON

Membre de l'Institut

en hommage respectueux



A MONSIEUR LE PROFESSEUR CLAUDE GOUX

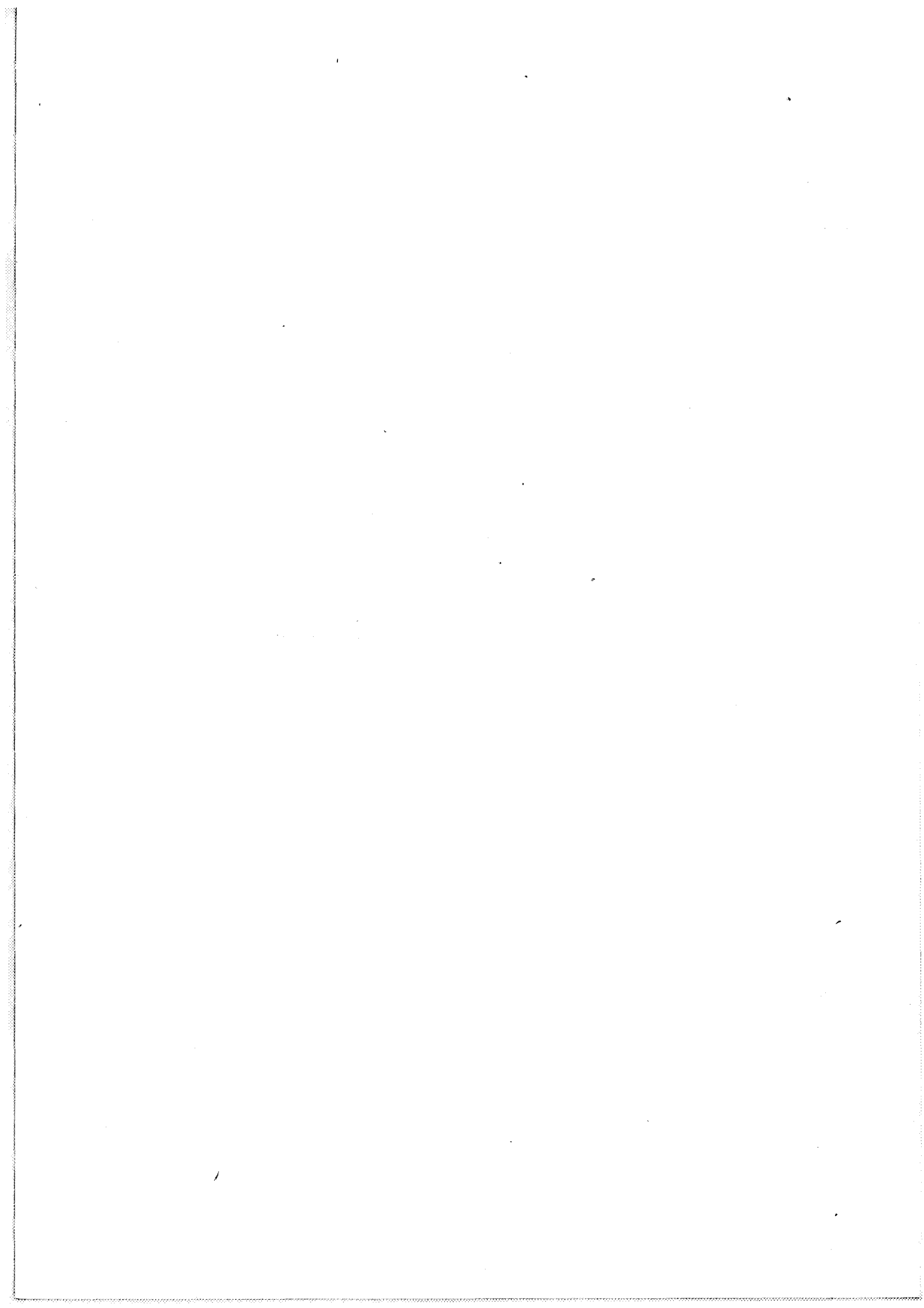
en témoignage de profonde gratitude





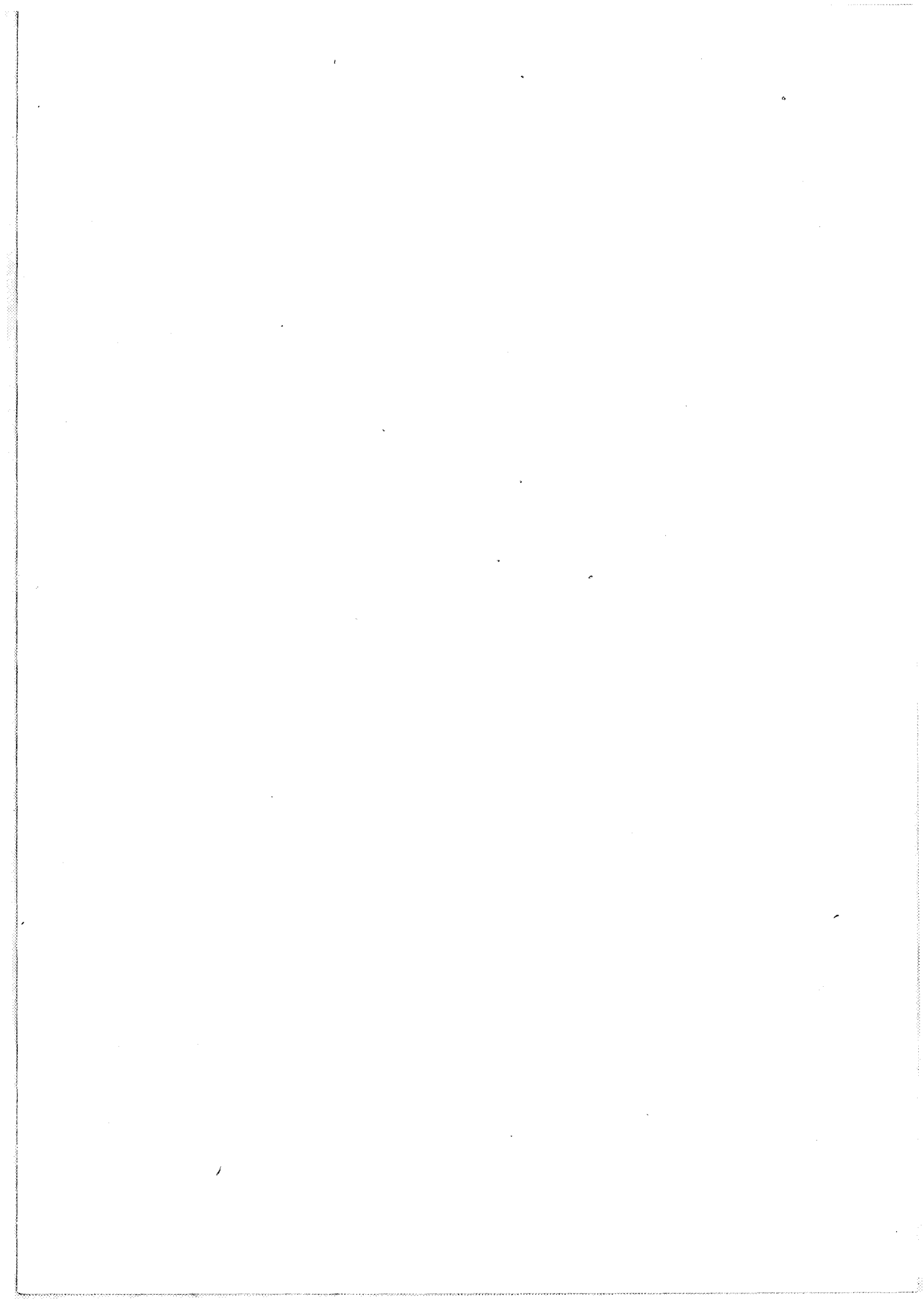
A MES PARENTS

en témoignage de reconnaissance



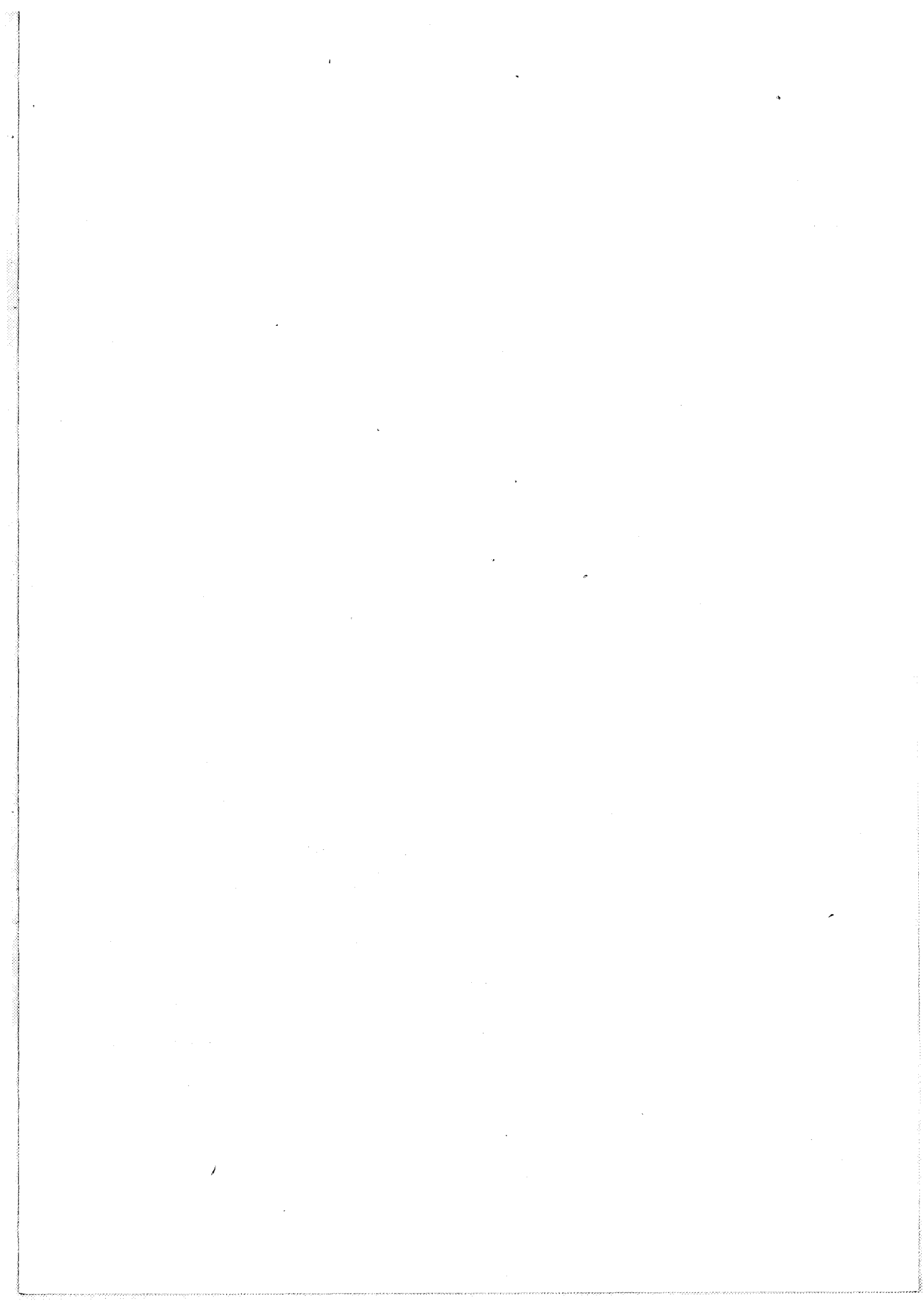
ETUDE DES SULFURES DANS DES ALLIAGES DE FER

DE HAUTE PURETE



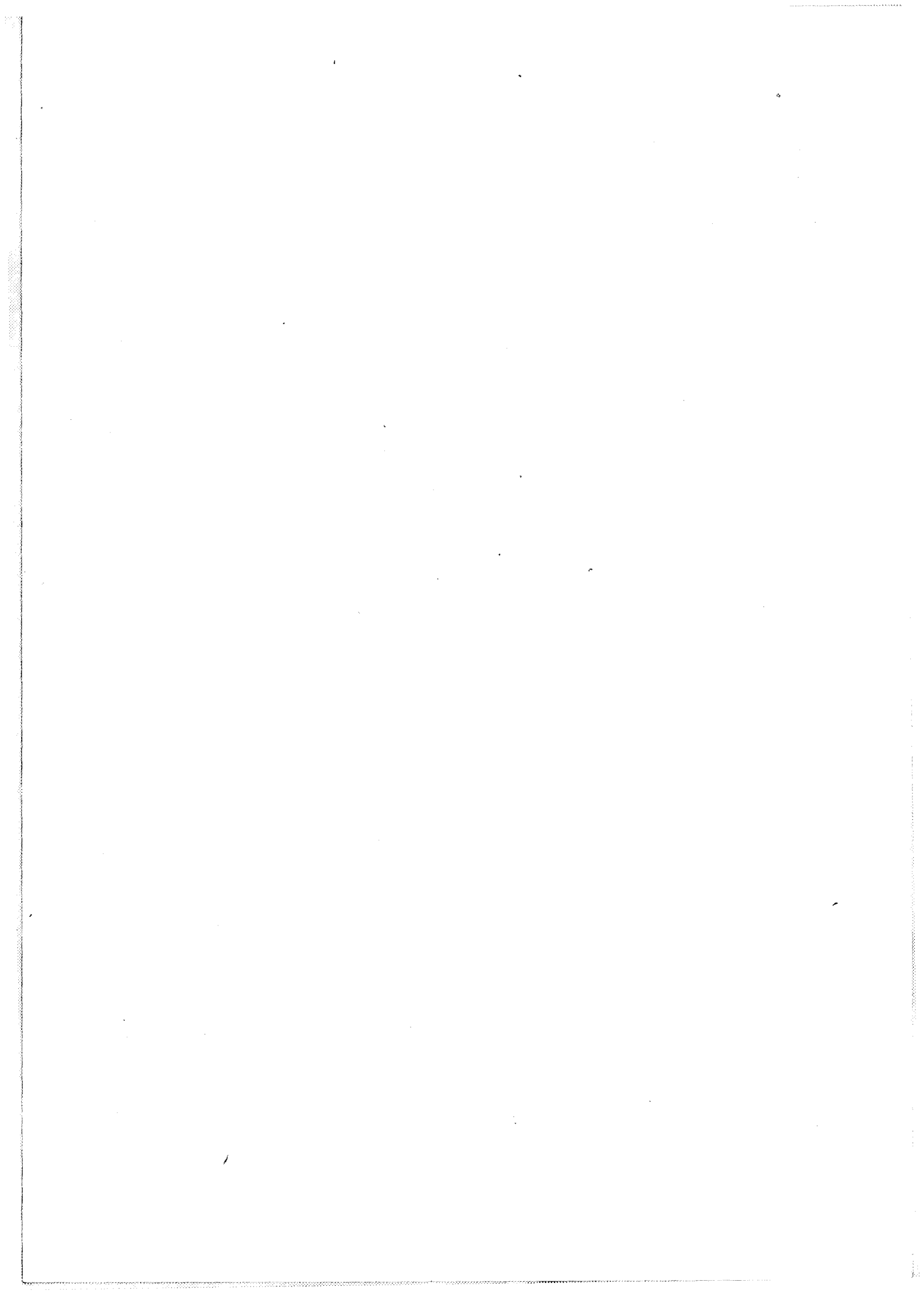
## TABLE DES MATIERES

	<u>PAGES</u>
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I - FUSION D'UNE EPONGE DE FER ET ELABORATION D'ALLIAGES FERREUX DE HAUTE PURETE .....	11
1.1 - FUSION DU FER SOUS ATMOSPHERE CONTROLEE EN NACELLE METALLIQUE REFROIDIE HORIZONTALE.....	13
1.11 - Matériau de départ.....	13
1.12 - Dispositif de fusion.....	13
1.13 - Purification du fer en carbone et en oxygène.....	17
1.14 - Purification en hydrogène.....	17
1.2 - PREPARATION D'ALLIAGES DE FER DE HAUTE PURETE .....	19
1.21 - Mise en solution d'un élément d'addition.....	19
1.22 - Homogénéisation du métal suivant la technique de "zone leveling".....	21
1.23 - Fusion des barreaux de courte longueur.....	23
1.3 - ANALYSE CHIMIQUE ET CONTROLE DE L'HOMOGENEITE DE L'ALLIAGE ELABORE.....	23
1.31 - Dosage des gaz contenus dans le métal.....	23
1.32 - Dosage des éléments d'addition.....	25
1.33 - Contrôle de l'homogénéité du métal par examen micrographique.....	27
1.4 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'ETUDE DE LA PRECIPITATION .....	29
1.41 - Préparation des échantillons .....	29
1.42 - Nature des traitements thermiques .....	29
1.43 - Examen micrographique .....	31
1.44 - Essais de laminage à chaud.....	33
1.5 - CONCLUSION .....	35

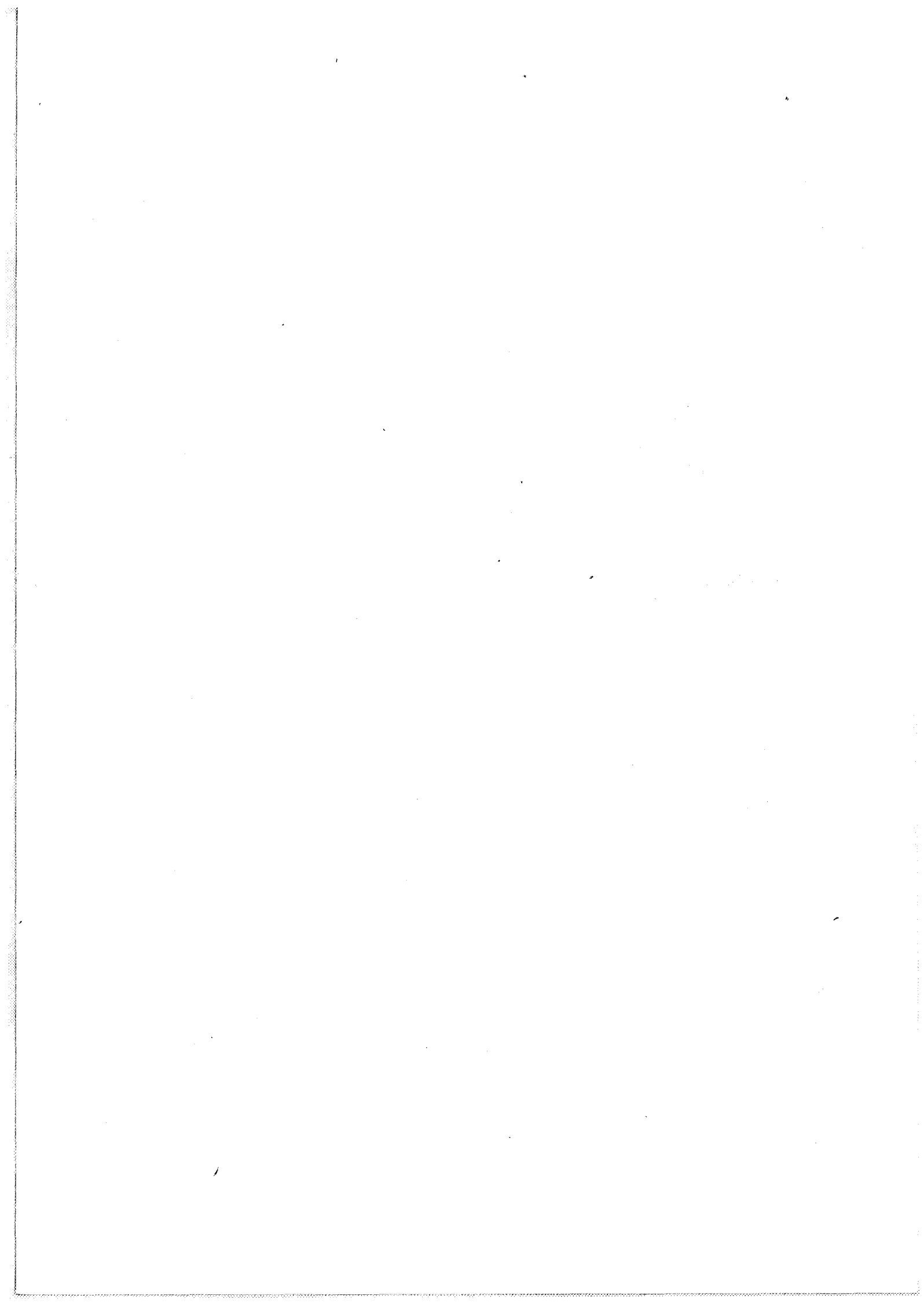


CHAPITRE II - PRECIPITATION DU SULFURE DE FER DANS DES ALLIAGES BINAIRES FER-SOUFRE DE HAUTE PURETE.....	37
2.1 - PRECIPITATION INTERGRANULAIRE DE SULFURES AU COURS DU REVENU ISOTHERME D'UNE FERRITE SURSATUREE EN SOUFRE.....	37
2.11 - Caractéristiques du diagramme d'équilibre fer-soufre...	37
2.12 - Précipitation du sulfure de fer au cours du revenu à 700°C d'un alliage à $300 \cdot 10^{-4}$ % de soufre.....	39
2.13 - Cinétique de croissance des précipités à 700°C, en fonction de la teneur en soufre de l'alliage.....	43
2.14 - Précipitation des sulfures au cours du revenu isotherme à 850°C d'un alliage à $300 \cdot 10^{-4}$ % de soufre.....	43
2.2 - PRECIPITATION INTERGRANULAIRE DES SULFURES AU COURS D'UN REVENU ISOTHERME EN DOMAINE AUSTENITIQUE.....	45
2.21 - Cinétique de croissance des précipités au cours du maintien à 930°C d'un alliage à $300 \cdot 10^{-4}$ % de soufre...	45
2.22 - Croissance des précipités de sulfure de fer au cours d'un revenu à 970°C.....	47
2.3 - MECANISME DE LA CROISSANCE DES PRECIPITES INTERGRANULAIRES DE SULFURE DE FER.....	49
2.31 - Vitesse de croissance.....	49
2.32 - Calcul de l'énergie d'activation.....	51
2.33 - Hypothèse sur le mécanisme de la précipitation inter- granulaire du sulfure de fer.....	53
2.4 - PRECIPITATION INTRAGRANULAIRE FINE AU COURS D'UNE TREMPE.....	55
2.41 - Observations préliminaires.....	55
2.42 - Conditions d'une précipitation intragranulaire fine de sulfures.....	57
2.5 - CONCLUSION.....	59
 CHAPITRE III - MORPHOLOGIE DES SULFURES DANS DES ALLIAGES BINAIRES FER-SOUFRE DONT LA TENEUR EN SOUFRE EST SUPERIEURE A $500 \cdot 10^{-4}$ %.....	 61
3.1 - INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE SUBI PAR LE METAL SUR LA MORPHOLOGIE DU SULFURE DE FER.....	61
3.11 - Maintien en domaine austénitique au-dessus de 988°C suivi d'une trempe.....	61
3.12 - Trempe à l'eau à partir du domaine austénite + liquide suivie d'un revenu isotherme.....	63
3.13 - Refroidissement lent à partir du domaine austénite + liquide.....	65

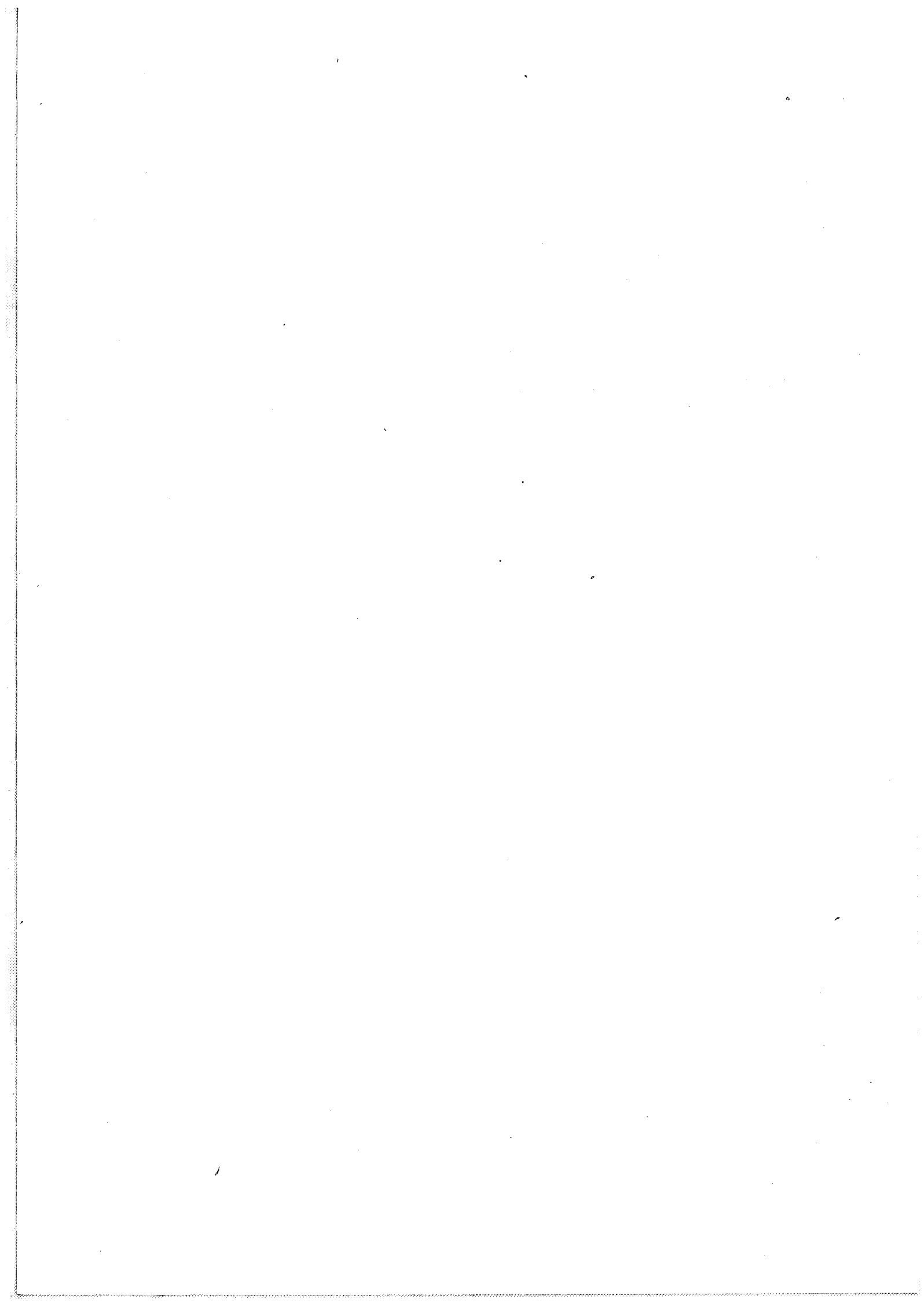




	<u>PAGES</u>
3.2 - TAILLE DES PRECIPITES EN FONCTION DE LA TENEUR EN SOUFRE DE L'ALLIAGE.....	67
3.21 - Précipités intergranulaires en équilibre à haute température.....	67
3.22 - Précipités intragranulaires d'équilibre au-dessus de 988°C.....	67
3.23 - Fins précipités intragranulaires qui apparaissent au cours de la trempe.....	71
3.24 - Précipités intergranulaires qui apparaissent au cours d'un revenu isotherme au-dessous de la température eutectique de 988°C.....	71
3.3 - MODE DE RUPTURE DES ECHANTILLONS A LA TEMPERATURE AMBIANTE...	71
3.31 - Influence du traitement thermique.....	71
3.32 - Influence de la teneur en soufre.....	73
3.4 - CONCLUSION.....	73
 CHAPITRE IV - MORPHOLOGIE DES SULFURES DANS DES ALLIAGES TERNAIRES FER-SOUFRE-ELEMENT D'ADDITION.....	 75
4.1 - ELEMENTS QUI NE MODIFIENT NI LA MORPHOLOGIE NI LA COMPOSITION DU SULFURE DE FER.....	75
4.11 - Addition de silicium.....	75
4.12 - Addition de molybdène.....	77
4.13 - Addition de carbone.....	77
4.2 - ADDITION D'ALUMINIUM.....	79
4.21 - Augmentation de la quantité de sulfures intergranulaires lamellaires.....	79
4.22 - Modification de la composition du sulfure.....	79
4.3 - ADDITION DE MANGANESE.....	81
4.31 - Système Fe-S-Mn.....	81
4.32 - Sulfures intergranulaires mixtes de fer et de manganèse.....	83
4.33 - Sulfures intragranulaires.....	83
4.34 - Affinité du manganèse pour le soufre.....	85
4.35 - Hypothèse sur le mode d'apparition des sulfures mixtes de fer et de manganèse.....	87
4.36 - Disparition de la fragilité du métal. Essais de laminage à 1150°C.....	89



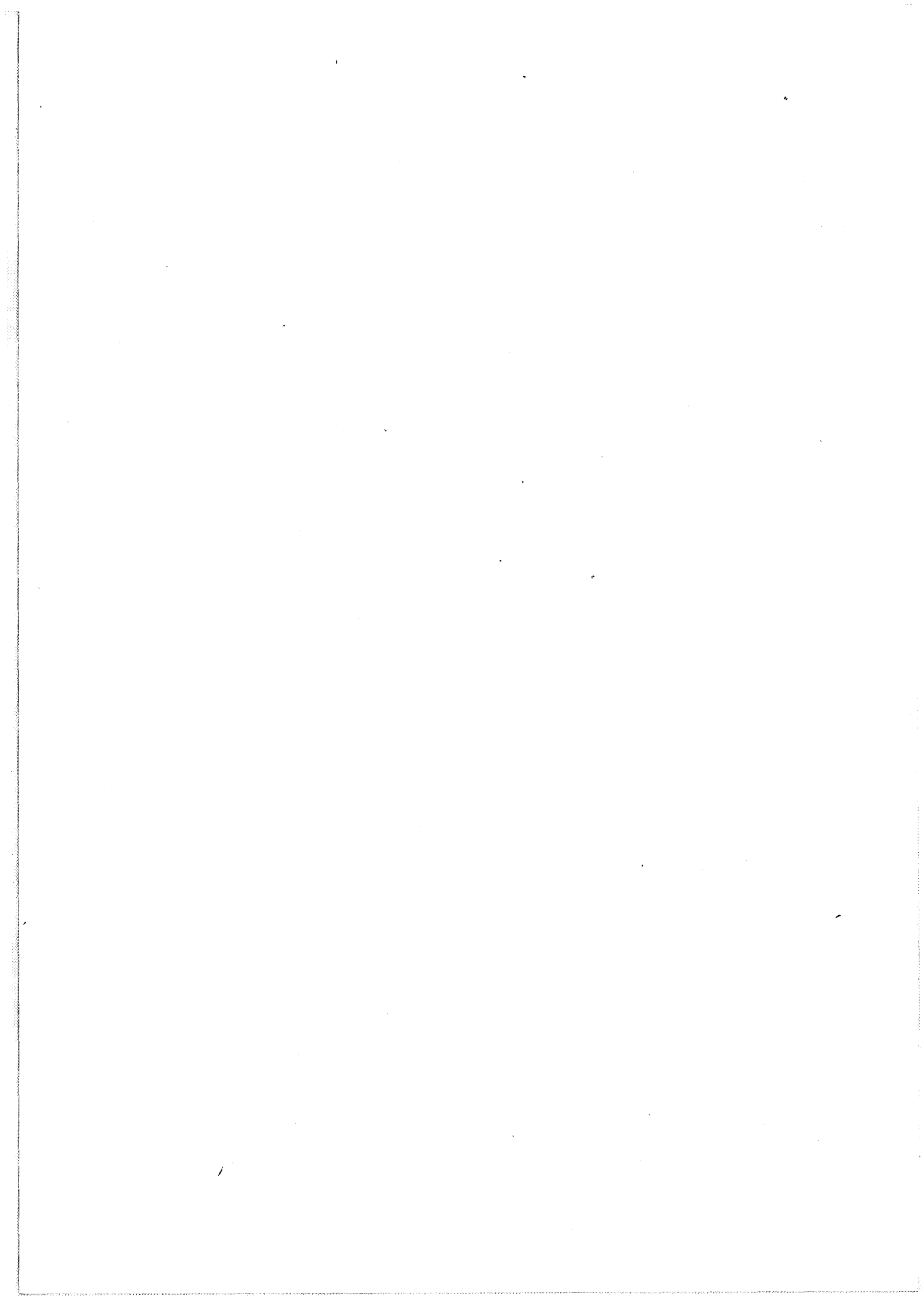
	<u>PAGES</u>
4.4 - MODE DE RUPTURE DES ALLIAGES TERNAIRES A LA TEMPERATURE AMBIANTE.....	89
4.41 - Rupture fragile.....	91
4.42 - Rupture mixte.....	91
4.43 - Rupture ductile.....	93
4.5 - CONCLUSION.....	93
CONCLUSION GENERALE.....	97
BIBLIOGRAPHIE .....	107



## INTRODUCTION

Les inclusions dans un acier suscitent toujours un grand intérêt pratique et scientifique, du fait de l'influence qu'elles exercent sur ses propriétés physiques et mécaniques. Chaque gramme d'acier contient en effet en moyenne  $10^6$  à  $10^7$  inclusions non-métalliques. Elles ont essentiellement deux origines. Les inclusions exogènes résultent de l'introduction accidentelle, dans le métal liquide, de morceaux des garnissages réfractaires du four ou des poches de coulée. Elles sont plutôt rares et de taille importante. Les inclusions endogènes (oxydes, nitrures, sulfures, etc.) résultent généralement du fait qu'un abaissement de la température peut diminuer la solubilité de certains des éléments entrant dans la composition d'un alliage. Ces inclusions apparaissent par précipitation au sein du métal liquide ou solide. Elles sont liées à la composition de l'alliage. Leur présence dans le métal peut modifier ses propriétés mécaniques telles que : résistance à la rupture, allongement, résistance à la fatigue, etc. Elles déterminent parfois les facteurs de transformation plastique à chaud de l'acier, c'est le cas des sulfures. Les inclusions jouent également un rôle dans certains phénomènes métallurgiques comme la précipitation et la croissance des grains du métal. Elles sont enfin un facteur non négligeable de la corrosion par piqûres des aciers. L'influence qu'exercent les inclusions non-métalliques sur les propriétés mécaniques des aciers est en général néfaste. Mais elles peuvent jouer un rôle positif : c'est le cas des sulfures qui confèrent une bonne usinabilité aux aciers de décolletage.

Le soufre contenu dans l'acier, en général sous forme de sulfures, a une importance toute particulière pour les métallurgistes, d'abord parce qu'il est présent en quantité plus ou moins importante dans presque chaque type d'acier, ensuite parce que le rôle qu'il joue peut être bénéfique ou nuisible suivant la



nature et la morphologie des sulfures qu'il forme.

La morphologie des sulfures a parfois plus d'importance que leur nature propre. C'est le cas des aciers de construction soumis à des efforts de fatigue. L'apparition de la microfissure qui amorce la rupture a fréquemment lieu en un site occupé par un sulfure, et elle dépend du facteur de forme du sulfure c'est-à-dire de sa morphologie et du sens de sollicitation de l'effort.

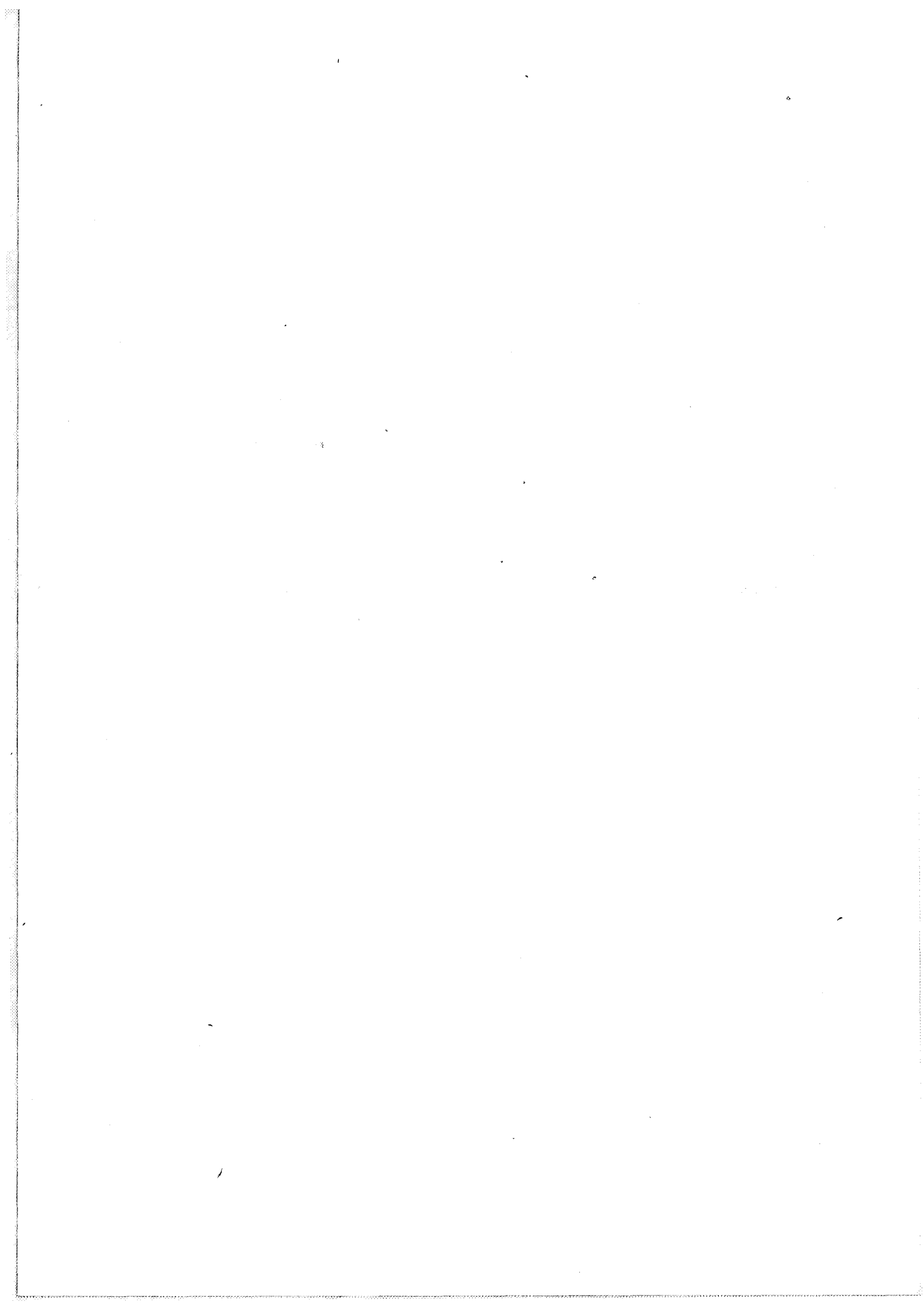
Le premier ouvrage important entièrement consacré aux inclusions non-métalliques dans l'acier, et traitant de leur origine, de leur nature, et de l'influence qu'elles exercent sur les propriétés mécaniques est apparu en 1930 [1]. Six ans après, un travail intéressant a été publié [2] sur la morphologie des inclusions dans différents produits sidérurgiques contenant des additions de chrome, de zirconium, de titane ou de vanadium. Divers atlas d'inclusions non-métalliques dans l'acier sont apparus depuis, grâce au développement des techniques d'examen des inclusions in situ, comme la diffraction des rayons X, ou l'analyse quantitative à la microsonde électronique [3,4].

Les recherches relativement nombreuses concernant la morphologie des inclusions dans l'acier ont été effectuées en majorité dans des alliages industriels. Dans ce cas, déterminer l'influence spécifique d'un élément d'alliage sur la nature et la forme des inclusions s'avère une démarche difficile, à cause du nombre élevé des éléments présents.

Deux facteurs importants influent sur la forme et la composition des inclusions. Le premier est la composition du métal et la nature de ses impuretés. Le deuxième est le traitement thermique qu'il a subi.

Notre travail a consisté à étudier la morphologie et la composition des sulfures en fonction de ces deux facteurs métallurgiques. Pour éliminer l'éventuelle influence d'une impureté quelconque, et mieux comprendre l'action spécifique de chaque addition sur la morphologie des inclusions, nous avons choisi de travailler sur des alliages de haute pureté, d'abord binaires, puis ternaires, dont la composition peut être rigoureusement contrôlée et dont les impuretés sont à l'état de traces.





par là certaines propriétés mécaniques des alliages, dont ils diminuent la fragilité par exemple. Les autres entrent difficilement dans la composition des sulfures, ou pas du tout. Parmi les éléments que l'on rencontre dans la pratique industrielle, nous avons choisi le carbone, le silicium, le molybdène, le manganèse et l'aluminium, qui sont classés ainsi par ordre d'affinité croissante pour le soufre.

Nous avons porté une attention particulière au manganèse. En effet, des sulfures de manganèse, contenant ou non du fer, sont présents dans de nombreux aciers de construction. Dans ces aciers, en raison des valeurs relatives des teneurs en manganèse et en soufre, il ne se forme en général qu'un type de sulfure, voisin du composé  $MnS$ . En est-il toujours ainsi, ou apparaît-il dans d'autres conditions des composés différents ? L'effet bénéfique du manganèse sur la fragilité du métal se traduit-il dans la morphologie des sulfures ? Ces problèmes ont pu être étudiés dans des alliages ternaires de haute pureté fer-soufre-manganèse à 0,3 % de soufre. Nous verrons que l'action du manganèse sur le sulfure de fer est en réalité plus complexe qu'on pouvait le supposer.



REMERCIEMENTS
---------------

Monsieur Georges CHAUDRON, Membre de l'Institut, Professeur honoraire à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, a bien voulu s'intéresser à ce travail. Nous le prions d'accepter l'expression de notre profonde et respectueuse gratitude.

Nous remercions Monsieur Jacques BENARD, Professeur à l'Université de Paris, d'avoir eu l'obligeance de nous faire bénéficier de son patronage.

Monsieur Claude GOUX, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, nous a initié avec beaucoup de patience aux démarches de la recherche expérimentale, a orienté nos études et nous a guidé dans notre travail avec une grande bienveillance ; nous pensons que c'est un très grand privilège que d'avoir été formé par lui et d'avoir travaillé sous sa direction. Qu'il nous soit permis de lui présenter l'expression de notre profonde et fidèle gratitude.

Nous remercions Monsieur Jacques LEVY, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, de l'aide et des conseils toujours très profitables qu'il a bien voulu nous accorder tout au long de notre travail.

Il nous est particulièrement agréable de remercier Monsieur Jean-Yves BOOS, Maître de Recherche à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, qui a bien voulu nous aider dans la présentation de nos résultats et qui a eu l'obligeance de corriger notre manuscrit.

Nos remerciements vont aussi au personnel du Laboratoire pour son grand dévouement et sa précieuse collaboration pendant toute la durée de notre thèse.

Nous remercions enfin nos camarades de thèse pour les fructueuses discussions que nous avons eues et pour l'aide amicale qu'ils nous ont toujours apportée.



CHAPITRE I  
FUSION D'UNE EPONGE DE FER ET ELABORATION  
D'ALLIAGES FERREUX DE HAUTE PURETE

La synthèse d'un alliage de haute pureté consiste à mélanger des matériaux très purs en proportions voulues. Si l'on veut obtenir un produit homogène, il est souhaitable de réaliser le mélange à l'état liquide, c'est-à-dire de disposer d'une technique de fusion. Il y a d'ailleurs à cette exigence une autre raison : le fer raffiné dont nous disposons est obtenu par voie chimique, et se présente comme une éponge poreuse, légèrement oxydée, qui ne peut guère être mise sous forme d'un produit utilisable que par une fusion. Cette opération doit satisfaire à trois impératifs : limiter au maximum les risques de pollution, permettre au contraire une ultime purification, et assurer enfin une bonne homogénéité au lingot.

La fusion en creuset réfractaire répond mal à cette triple exigence. Elle peut s'effectuer sans pollution dans un four à plasma [5], mais en quantité relativement faible, de l'ordre d'une dizaine de grammes. On peut aussi fondre l'éponge par courants de haute fréquence, en nacelle refroidie de cuivre ou d'argent évitant pratiquement toute contamination. Le four à bombardement électronique offre des possibilités intéressantes pour des quantités importantes de métal, de l'ordre de quelques kilogrammes. Cette dernière solution présente néanmoins deux inconvénients ; le premier est la désoxydation incomplète du fer, le deuxième est l'évaporation de métal qu'entraîne un vide de l'ordre de  $10^{-3}$  Pa.

Nous avons choisi la nacelle refroidie horizontale de cuivre ou d'argent [6]. Cette méthode permet d'obtenir à partir de l'éponge de fer un métal

Impureté dosée teneur en $1.10^{-4}\%$	Ag	Al	As	B	C	Ca	Co	Cr	Cu	H	Mn	Mo	N	Ni	O	P	Pb	S	Sb	Si	Sn	Ti	V	W	Zn
Eponge de fer					10 à 20		3	<0,5	≤ 1					≤ 1	# 500			<4		≤ 30					
Barreau de fer # 120g 1 <sup>o</sup> fusion en creuset alumine 2 <sup>o</sup> refusion en nacelle de cuivre		1,5 1,7 2,0 3,0	<1	< 0,05	6 8 3	<0,5	1,4 1,4 1,7	0,4	1,0 0,6 0,9 0,7	5 4 5,5	0,3 0,4 0,3	<0,2	≤ 5 ≤ 5	<0,5	<10 2 3 0,1	1,3	0,5	<4	<0,5 ≤ 10	<30	<0,5	<0,5	< 0,05	<0,2	<0,3
Barreau de fer # 120g maintien à 850° C sous vide $10^{-3}$ Pa 24 <sup>h</sup>					5 4 3					0,3 0,5 0,3			< 5 < 5		<10 0,1 0,1										

Fig. 1 - Analyse du fer

compact, exempt de gaz et de carbone grâce au choix de l'atmosphère de fusion. Elle s'applique bien à l'élaboration d'alliages de haute pureté.

## 1.1 - FUSION DU FER SOUS ATMOSPHERE CONTROLÉE EN NACELLE MÉTALLIQUE REFROIDIE HORIZONTALE

### 1.11 - Matériau de départ

Notre matériau de départ est un fer purifié, obtenu par un procédé d'extraction chimique à l'acétate de butyle [7]. Il se présente sous forme d'une éponge poreuse légèrement oxydée. Le tableau de la figure 1 indique, sur un exemple, ses principales impuretés. Les dosages ont été effectués par des méthodes classiques de chimie analytique adaptées au dosage des traces, ou par analyse par activation. Les teneurs en éléments métalliques sont presque toutes inférieures à  $1.10^{-4}$  % ; un très petit nombre d'entre elles sont de l'ordre de 1 à  $2.10^{-4}$  % (Cu, Ni, Ga). Les autres impuretés qui restent en teneurs plus élevées après l'extraction chimique et la réduction au four à hydrogène sont les suivantes : carbone, silicium et gaz (oxygène, hydrogène, azote). Pour être utilisable, l'éponge doit être refondue en subissant une ultime purification.

### 1.12 - Dispositif de fusion

La fusion est effectuée par induction, dans une nacelle métallique refroidie horizontale. Les nacelles que nous utilisons sont de trois types. Une nacelle profonde, en tôle, à double paroi, sert à la fusion de l'éponge (Fig. 4), Une autre nacelle en tôle, mais de faible profondeur, est adaptée à la refusion de petits barreaux. Enfin une nacelle constituée de six tubes d'un



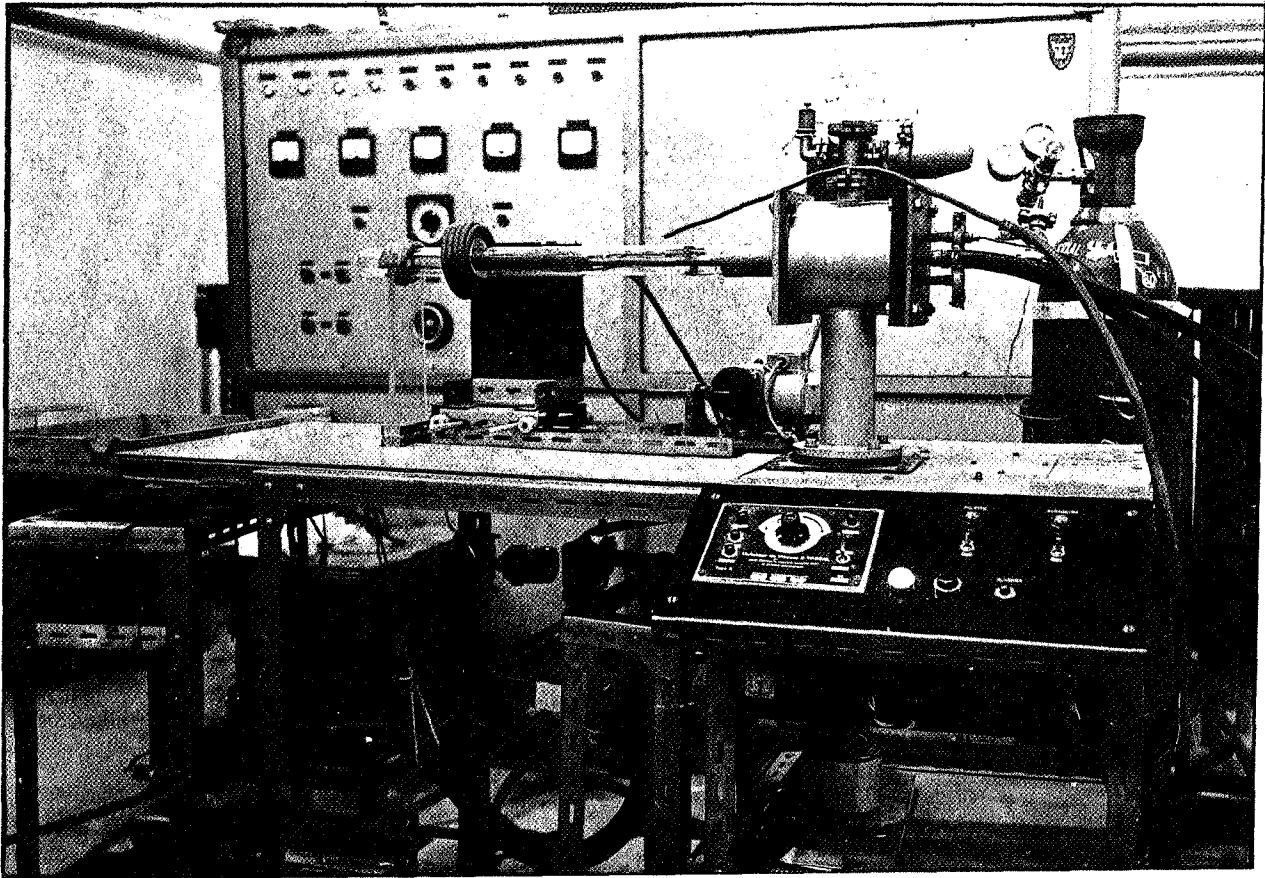


Fig. 2 - Vue générale du dispositif de fusion de zone

diamètre extérieur de 6 mm est destinée à la refusion de gros barreaux pouvant atteindre 1 kg. Les nacelles sont en cuivre ou en argent. Ce dernier métal est insoluble dans le fer, et son emploi élimine les risques de pollution que présentent les amorçages entre l'éponge et la nacelle.

La nacelle est disposée à l'intérieur d'un tube en silice transparente. Celui-ci se fixe de manière étanche sur une pièce de jonction, par un système de bagues et de joints autorisant un démontage rapide (Fig. 2 et 3).

Le tube en silice passe à l'intérieur d'une bobine inductrice de haute impédance, constituée de 12 spires réparties en 3 couches superposées. La gaine qui permet d'isoler les spires et de supprimer les amorçages entre la bobine et la nacelle est protégée du rayonnement du métal liquide par un jet d'air comprimé. La bobine est alimentée en courant de fréquence 400 kHz, fourni sous une tension maximale de 10 kV par un générateur de 30 kW. Elle fond une zone dont la largeur varie entre 2 et 4 cm, et se déplace le long de son axe.

La pièce de jonction est solidaire d'une installation de pompage qui comprend, en série, une pompe à palettes bi-étagée, une pompe à diffusion d'huile et un piège à eau : cet ensemble permet d'atteindre un vide de l'ordre de  $10^{-3}$  Pa, qui est fait avant toute fusion et tout changement d'atmosphère. La pièce de jonction possède plusieurs traversées étanches qui permettent de contrôler le vide ou la circulation des gaz. Une soupape de sécurité et un débitmètre sont prévus pour les opérations effectuées en surpression.

La fusion de zone en nacelle métallique refroidie a été développée initialement pour la purification de matériaux semi-conducteurs et de métaux réactifs [8,9], et plus récemment pour la purification du fer et du chrome [10 à 14]. La vitesse de déplacement de la zone fondue se situe pour la plupart des métaux entre 0,5 et 15 cm/h. Celle que nous utilisons est de l'ordre de 1 m/h. Elle ne permet pas de mettre à profit les différences de solubilité d'un élément entre les phases solide et liquide. La purification du métal se fait par l'atmosphère de fusion, qu'il convient donc de bien choisir.

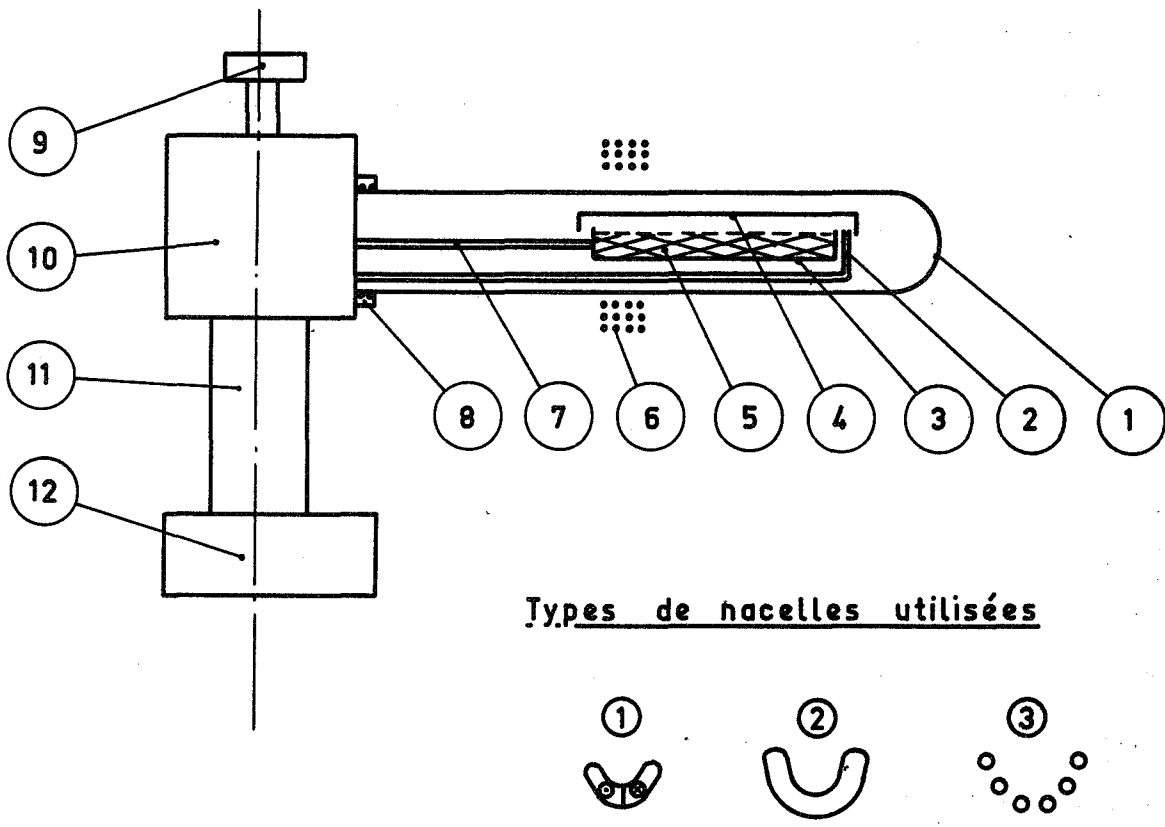


Fig. 3 - Schéma du dispositif de fusion de zone

Légende

- 1 - Tube en silice transparente
- 2 - Arrivée de gaz
- 3 - Nacelle métallique
- 4 - Ecran de protection
- 5 - Charge
- 6 - Bobine inductrice
- 7 - Arrivée et sortie d'eau
- 8 - Joints d'étanchéité
- 9 - Sortie de gaz
- 10 - Pièce de jonction
- 11 - Pompe à diffusion d'huile
- 12 - Pompe à palettes

### 1.13 - Purification du fer en carbone et en oxygène

#### 1.131 - Purification en carbone

La purification en carbone s'effectue lors des 3 à 10 passages de zone initiaux. Les premiers permettent de fondre l'éponge chargée en deux ou trois fois dans la nacelle. Ces passages se font sous atmosphère d'argon industriel. Nous utilisons à dessein une atmosphère non réductrice, pour permettre au carbone et à l'oxygène contenus dans l'éponge et dans le gaz de se combiner en gaz carbonique. On abaisse ainsi la teneur en carbone du fer de  $20 \cdot 10^{-4} \%$  à moins de  $10 \cdot 10^{-4} \%$ .

#### 1.132 - Purification en oxygène

L'utilisation d'argon permet d'abaisser la teneur en carbone, mais celle en oxygène ne descend pas au-dessous de  $100 \cdot 10^{-4} \%$ . La désoxydation se fait sous atmosphère réductrice, au cours d'une dizaine de passages de zone supplémentaires. Cette atmosphère réductrice se compose d'un mélange d'argon et de 20 % d'hydrogène. Ce mélange est déshydraté par passage au-dessus d'un bain de magnésium liquide, avant d'être introduit dans l'enceinte de fusion. Au bout d'une dizaine de passages de zone sous atmosphère réductrice, la teneur en oxygène du fer est fortement diminuée. Elle passe de plusieurs centaines de parties par million à moins d'une dizaine de parties par million.

### 1.14 - Purification en hydrogène

#### 1.141 - Purification en phase liquide

La désoxydation du fer sous atmosphère d'argon et de 20 % d'hydrogène s'accompagne de la dissolution d'une certaine quantité d'hydrogène. Sa solubilité dans le fer diminue avec la pression. Elle est plus forte dans le fer  $\gamma$  que dans le fer  $\alpha$  [15]. En raison de son diamètre atomique très faible,

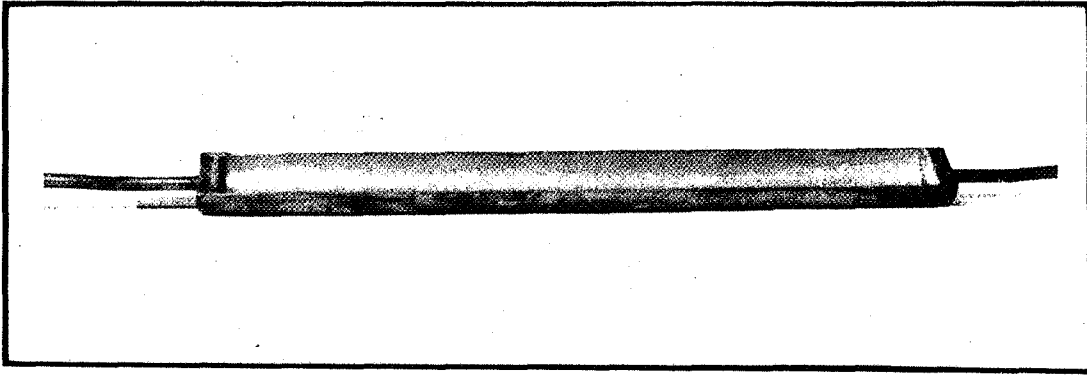


Fig. 4 - Nacelle en cuivre utilisée pour la fusion du fer

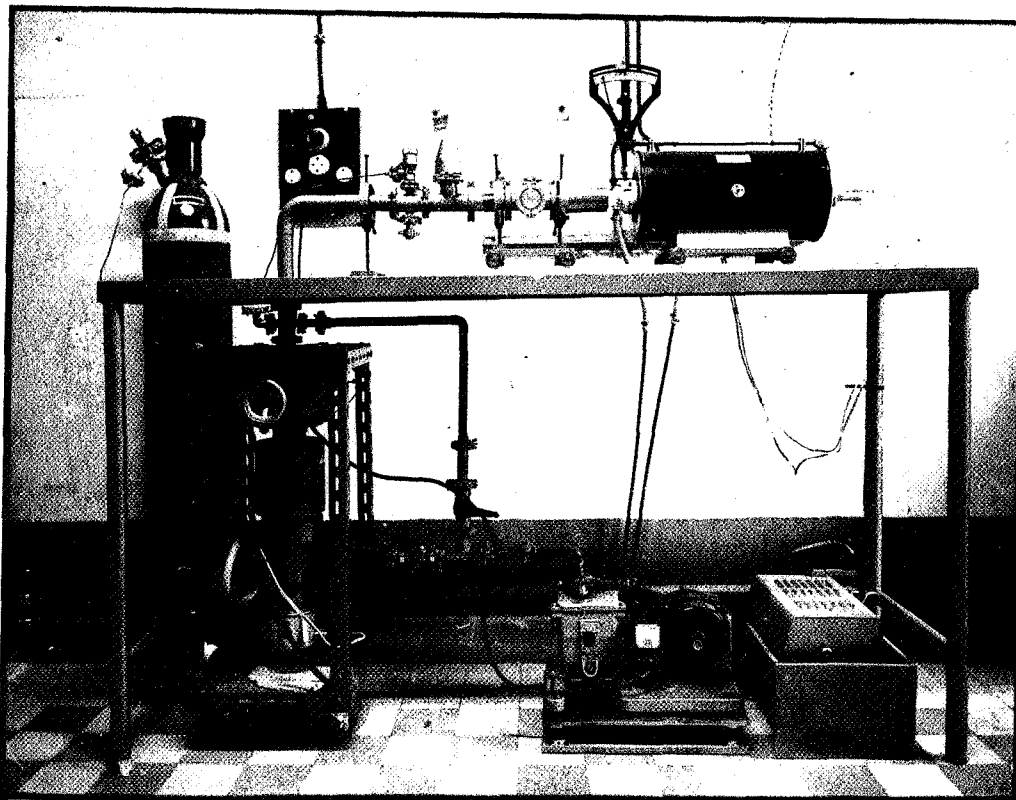


Fig. 5 - Vue générale du dispositif de traitement thermique sous vide

l'hydrogène diffuse rapidement dans le fer. La déshydrogénéation peut donc se faire au cours de l'un des derniers passages de zone fondue, effectué sous un vide secondaire de l'ordre de  $10^{-3}$  Pa.

#### 1.142 - Déshydrogénéation en phase solide

En raison de l'évaporation importante et de la surface très irrégulière du barreau qui résultent d'une fusion sous vide poussé, nous lui préférons un maintien en phase solide, effectué à  $850^{\circ}\text{C}$  sous une pression résiduelle de  $10^{-3}$  Pa, pendant une trentaine d'heures. Cette opération est effectuée dans une installation spéciale que montre la figure 5. Elle se compose : d'un four, d'une enceinte en silice transparente dans laquelle s'effectue le maintien et d'un système de pompage. L'atmosphère résiduelle de maintien en température est un gaz neutre : argon ou hélium. Au cours du traitement de déshydrogénéation la teneur du métal en hydrogène passe de  $5.10^{-4}$  % à  $0,3.10^{-4}$  % environ.

### 1.2 - PREPARATION D'ALLIAGES DE FER DE HAUTE PURETE

#### 1.21 - Mise en solution d'un élément d'addition

L'élaboration d'un alliage se fait en nacelle métallique à partir d'un barreau de fer préalablement purifié. Pour cela, on dispose l'élément à dissoudre de manière uniforme le long du barreau avant l'un des derniers passages de zone fondue. Dans le cas d'un élément volatile à haute température, comme le soufre, on utilise un composé ou un alliage de cet élément avec le fer.

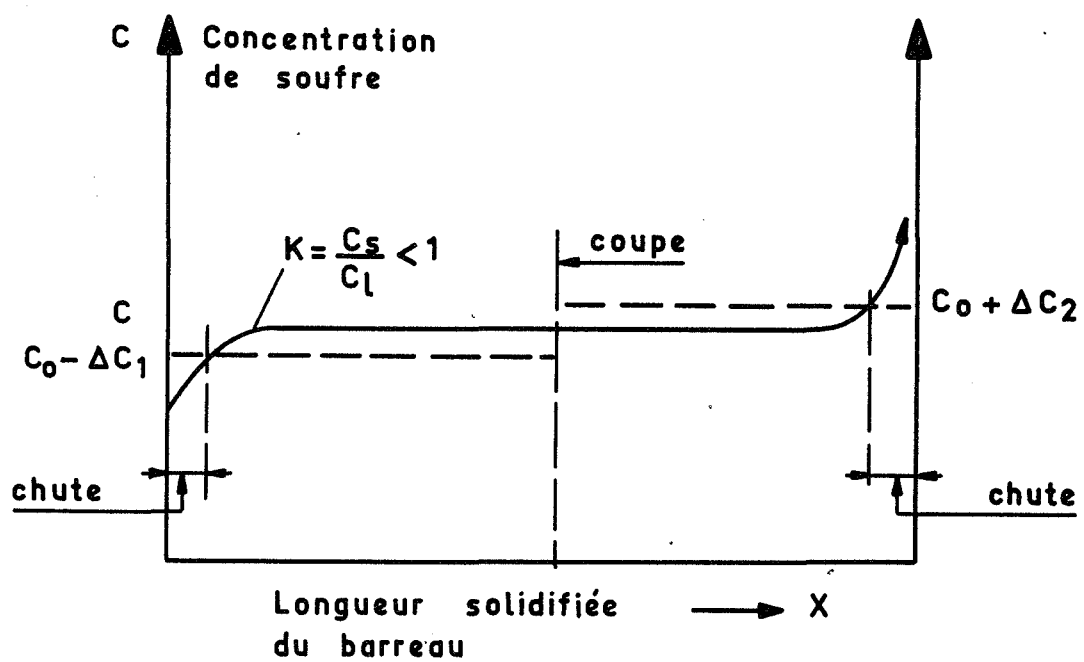


Fig. 6 - Répartition du soufre le long du barreau après le passage de la zone fondue [16]

### 1.22 - Homogénéisation du métal suivant la technique de "nivellement par zone fondue" (zone levelling)

La répartition d'un élément d'alliage est généralement hétérogène le long du barreau après le passage de la zone fondue. Elle dépend de plusieurs facteurs, dont le premier est le coefficient de partage entre les phases solide et liquide, comme le montre la figure 6.

Cette hétérogénéité peut disparaître au cours du maintien en température du traitement de déshydrogénéation en phase solide, à condition que le temps de maintien soit suffisamment long, et la valeur du coefficient de diffusion de l'élément ajouté suffisamment élevée.

On peut aussi homogénéiser le barreau par l'un des procédés de la technique dite de "nivellement par zone fondue" [16,17]. Le premier consiste à effectuer plusieurs passages, chacun en sens opposé au précédent. On obtient ainsi un barreau homogène, sauf en ses extrémités. Un autre procédé d'homogénéisation consiste à effectuer une addition supplémentaire d'élément d'alliage avant le dernier passage de zone fondue. Supposons que la concentration moyenne en élément d'alliage du barreau encore hétérogène soit bien la concentration visée  $C_0$ . Le procédé consiste à effectuer un passage de zone fondue dans le même sens, cette fois, que celui qui l'a précédé, à partir d'une extrémité du barreau initialement surchargée en élément d'addition. Cette surcharge est calculée de manière à ce que la zone fondue au début du passage ait une teneur en élément d'alliage égale à  $C_0/K$ ,  $K$  désignant le coefficient de partage de cet élément entre les phases solide et liquide. Après le passage de la zone fondue la composition du barreau est bien uniforme, si l'on excepte l'extrémité qui s'est solidifiée en dernier lieu, et qui représente 1/10 à 1/5 de sa longueur (Fig. 7).

Cette méthode s'applique bien lorsque le coefficient de partage  $K$  est suffisamment faible, par exemple inférieur à 0,1. C'est le cas du soufre, dont la valeur du coefficient de partage dans le fer est estimée à 0,02 [18,19].



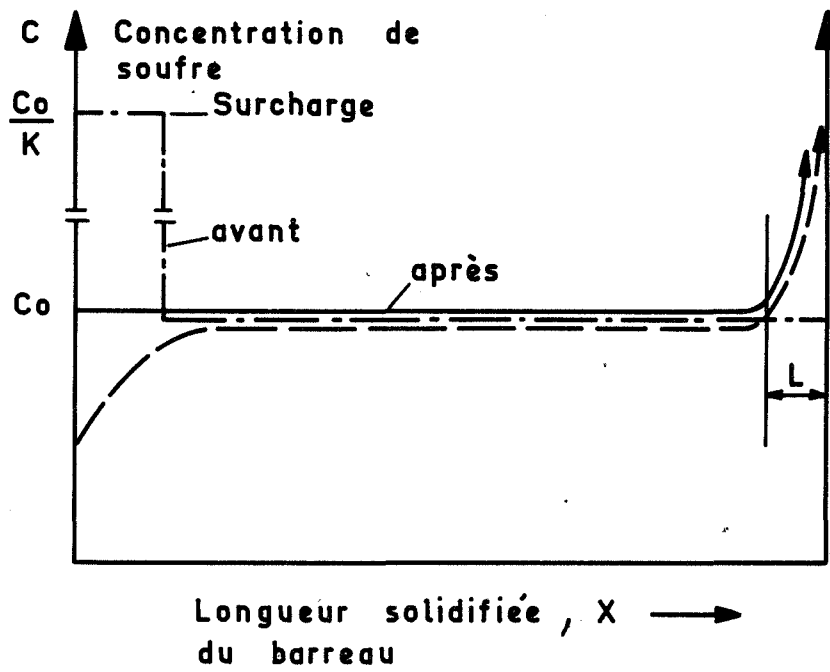


Fig. 7 - Répartition du soufre dans le barreau avant et après un "nivellement par zone fondue" [16]

Nous élaborons actuellement par ces procédés des barreaux dont la masse est comprise entre 100 et 1000 g, et la longueur entre 20 et 50 cm [Fig. 8].

### 1.23 - Fusion des barreaux de courte longueur

L'élaboration d'un barreau d'alliage à l'aide de la technique de "nivellement par zone fondue" n'est pas toujours possible, notamment lorsque la valeur du coefficient de partage est importante, ou lorsque celle du coefficient de diffusion est faible. Dans ce cas, la longueur du barreau ne doit pas dépasser la longueur maximale de la zone fondue, c'est-à-dire 4 cm environ. La mise en solution de l'élément d'alliage se fait sans déplacement de la zone fondue. La solidification en nacelle métallique refroidie est relativement rapide, ce qui diminue les risques de ségrégation. Ce procédé d'élaboration est commode lorsque l'étude n'exige qu'une faible quantité de métal.

## 1.3 - ANALYSE CHIMIQUE ET CONTROLE DE L'HOMOGENEITE DE L'ALLIAGE ELABORE

En raison de la grande influence qu'exercent les impuretés sur la composition et la morphologie des inclusions, la pureté et l'homogénéité des alliages ont une importance capitale. C'est pour cette raison qu'avant et après chaque expérience nos alliages subissent un contrôle systématique de leurs teneurs en éléments tels que carbone, oxygène, hydrogène et azote.

### 1.31 - Dosage des gaz contenus dans le métal

#### 1.311 - Dosage de l'oxygène

Ce dosage se fait sur des échantillons massifs dont la masse est

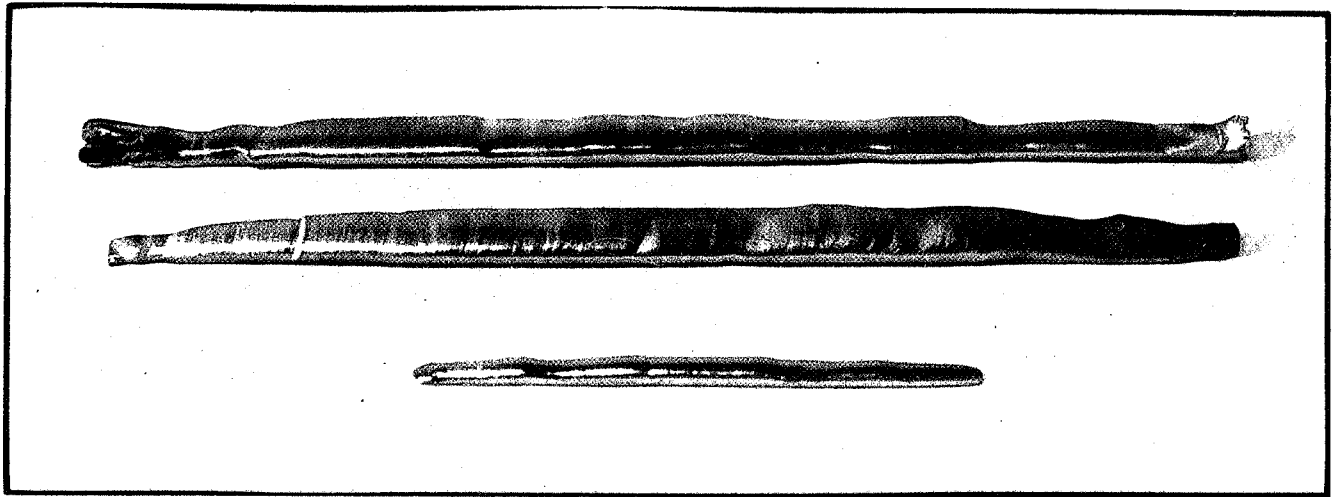


Fig. 8 - Barreaux d'alliages élaborés en nacelle métallique refroidie horizontale

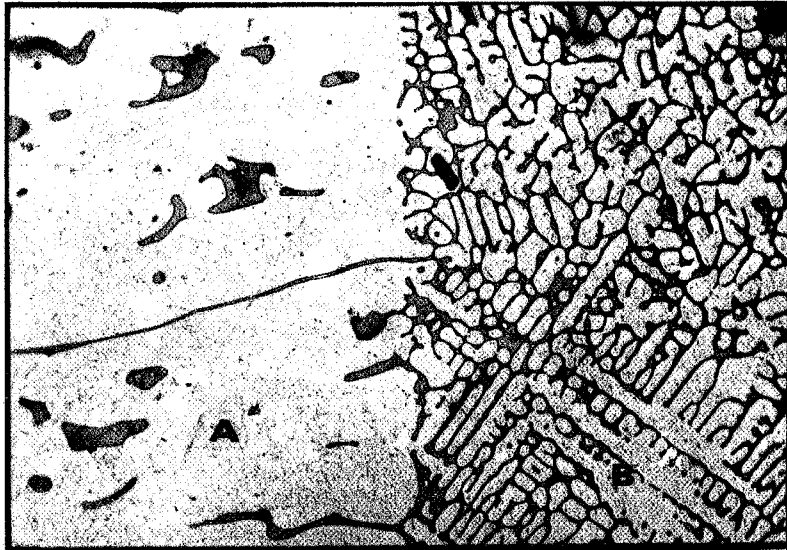


Fig. 9 - Hétérogénéité d'un alliage binaire à 1,5 % de soufre brut de solidification. Section perpendiculaire à l'axe longitudinal du barreau. La partie B s'est solidifiée en dernier lieu.  
G = 150

de l'ordre du gramme. Dans la méthode d'extraction par fusion réductrice sous gaz porteur d'hélium, l'oxygène du métal est transformé en CO par fusion dans un creuset en graphite sous atmosphère d'hélium. L'oxyde de carbone est ensuite oxydé en gaz carbonique CO<sub>2</sub>. On détermine sa proportion dans l'hélium par une mesure de conductibilité thermique.

Une méthode de dosage plus précise, car elle permet la détection des teneurs en oxygène inférieures à  $1.10^{-4}$  %, est le dosage par activation.

Le prélèvement et la préparation des éprouvettes doivent être effectués avec un très grand soin si l'on veut éviter les risques de pollution.

#### 1.312 - Dosage de l'hydrogène

L'hydrogène est dosé par une méthode volumétrique. A travers un sas à vide, le métal est introduit dans un four de dégazage. Les gaz qui en sortent sont aspirés à travers une membrane de palladium chauffée. Seul l'hydrogène la traverse, et l'on mesure sa pression, dans un volume connu, à l'aide d'une jauge de Mac Léod.

#### 1.313 - Dosage de l'azote

Trois méthodes sont utilisées pour doser l'azote : la méthode de Kjeldahl qui consiste à transformer l'azote en amoniaque, la fusion réductrice ou la fusion oxydante.

La fusion oxydante donne de très bons résultats dans les ferro-alliages. Elle permet d'extraire tout l'azote qui est dosé ensuite par une méthode volumétrique.

### 1.32 - Dosage des éléments d'addition

#### 1.321 - Dosage du carbone

Le dosage du carbone s'effectue par combustion sous atmosphère d'oxygène de copeaux prélevés sur le métal. Le gaz carbonique formé est absorbé

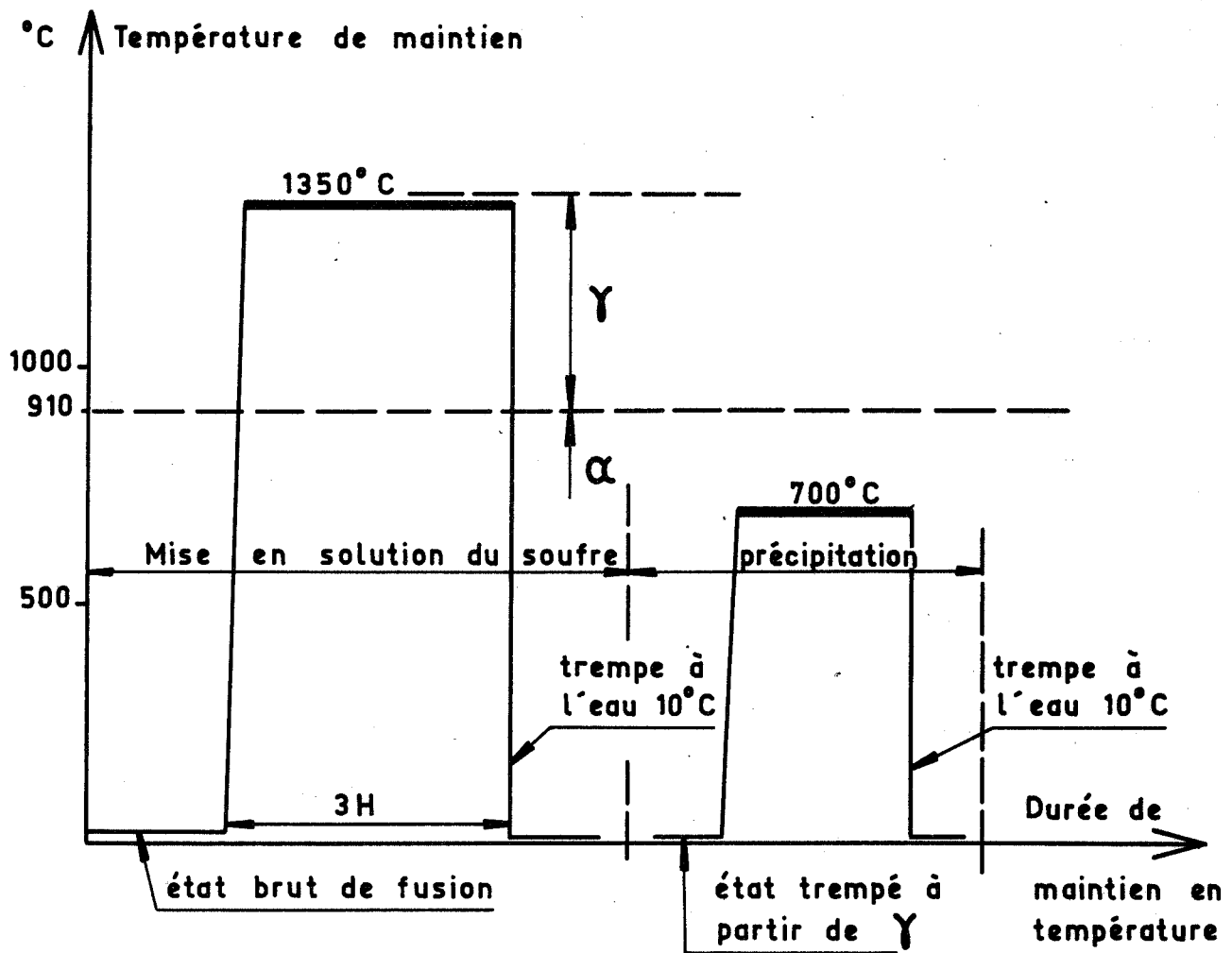


Fig. 10 - Traitement thermique de mise en solution totale du soufre, suivi d'un revenu isotherme de précipitation

par une solution de soude, dont on mesure la variation de résistivité électrique. La sensibilité de cette méthode est relativement élevée, de l'ordre de  $5 \times 10^{-4}$  %.

#### 1.322 - Dosage du soufre

C'est l'élément d'addition essentiel de nos alliages. La méthode de dosage du soufre la plus employée est le dosage iodométrique. Par combustion dans l'oxygène le soufre est transformé en  $SO_2$ , qui est à son tour titré par l'iode. Cette méthode permet d'atteindre une précision de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-4}$  % à condition d'utiliser une dizaine de grammes de métal.

#### 1.323 - Dosage d'autres éléments d'addition

Les éléments tels que : manganèse, silicium, molybdène ou aluminium qui entrent dans la composition de nos alliages ternaires sont dosés par des méthodes classiques de chimie analytique.

#### 1.33 - Contrôle de l'homogénéité du métal par examen micrographique

L'examen micrographique peut apporter certaines indications sur l'homogénéité d'un alliage fer-soufre, surtout lorsqu'il s'agit d'un alliage dont la teneur en soufre est supérieure à 0,05 %. En effet la solubilité du soufre dans le fer à la température ambiante est très faible. Pratiquement on peut considérer que tout le soufre se trouve sous forme de précipités. Leur répartition et leur taille prouvent selon le cas que l'alliage est homogène ou non. La figure 9 présente une micrographie d'une section normale à l'axe d'un barreau d'alliage fer-soufre brut de fusion, contenant 1,5 % de soufre. On voit une concentration plus importante de sulfures dans la partie qui s'est solidifiée en dernier lieu. Cet alliage est très hétérogène.

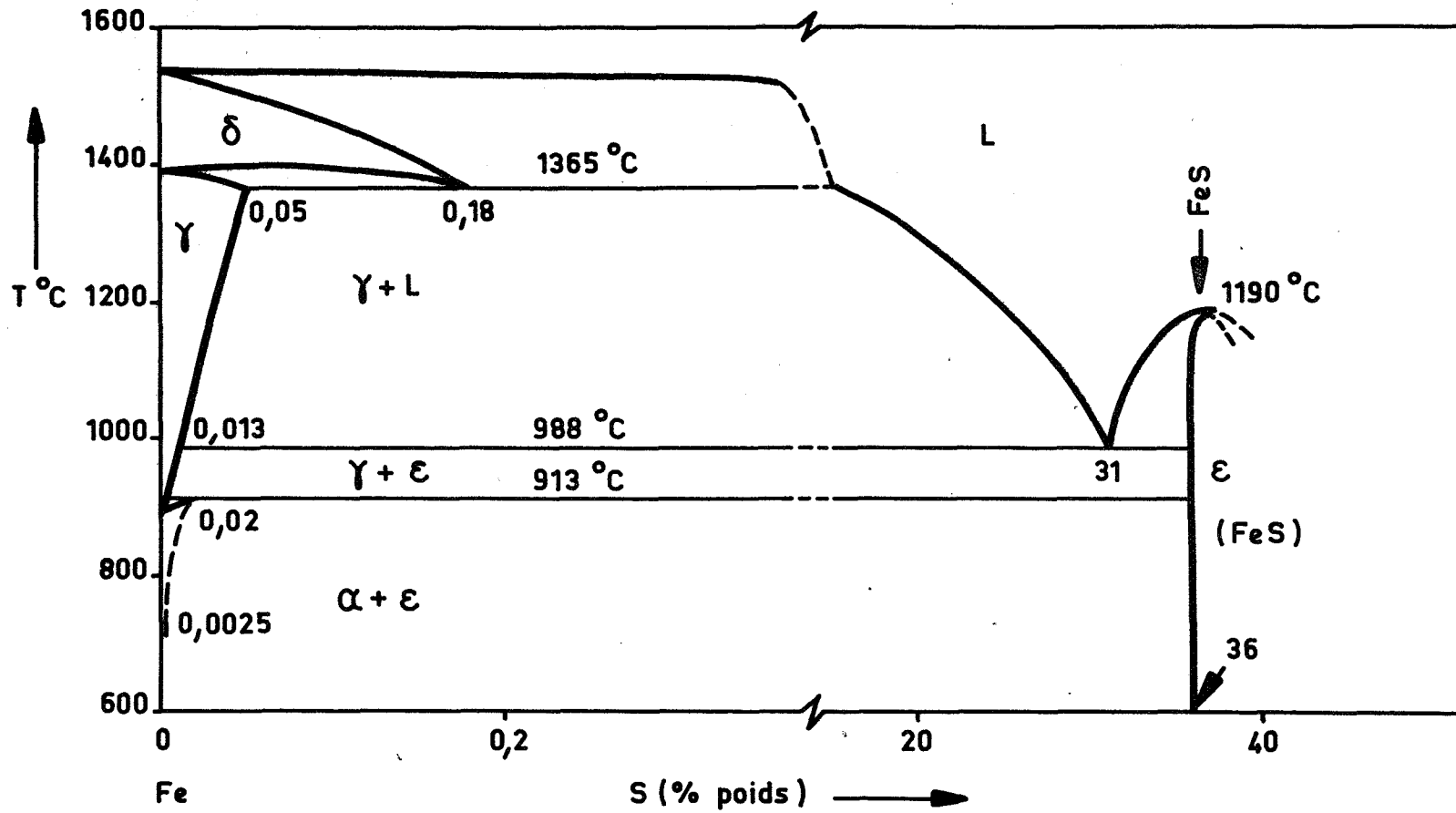


Fig. 11 - Diagramme d'équilibre de phases du système fer-soufre [19,21]

## 1.4 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### 1.41 - Préparation des échantillons

Les barreaux bruts de solidification subissent d'abord une vérification de pureté et d'homogénéité. Pour cela des lames d'une épaisseur de 2 mm, normales à l'axe longitudinal du barreau, sont découpées tous les 3 à 4 cm. Elles sont destinées à l'examen micrographique ou à l'analyse chimique. A chaque extrémité du barreau on découpe 1 à 2 cm qui sont éliminés : les extrémités risquent en effet d'être moins homogènes. Dans le barreau ainsi découpé sont prélevés des échantillons qui sont usinés mécaniquement. Les échantillons destinés aux traitements thermiques sont de petits cylindres dont le diamètre est de 7 ou 2 mm, et la longueur de 10 mm. Avant et après chaque traitement ils subissent un décapage chimique dans une solution d'acide chlorhydrique à 10 %, puis ils sont lavés dans un mélange d'alcool et d'éther.

### 1.42 - Nature des traitements thermiques

Les alliages destinés à l'étude de la précipitation du sulfure de fer, dont la teneur en soufre est inférieure à la limite de solubilité de cet élément dans le fer  $\gamma$ , subissent des traitements thermiques illustrés par la figure 10. Des revenus isothermes sont effectués sur des alliages sursaturés, pour étudier la cinétique de précipitation du sulfure dans le fer  $\gamma$  entre 910 et 988°C. Tous ces traitements sont faits sous atmosphère d'argon ou d'argon-hydrogène.

Pour l'étude des sulfures d'équilibre dans des alliages binaires ou ternaires, nous effectuons un maintien de quelques heures à 1250°C suivi d'une trempe ou d'un refroidissement au four qui dure une trentaine d'heures. Pour examiner l'influence de la vitesse de refroidissement lors d'une trempe, il suffit de tremper les échantillons dans différents milieux : l'air, l'huile, l'eau ou saumure glacée.



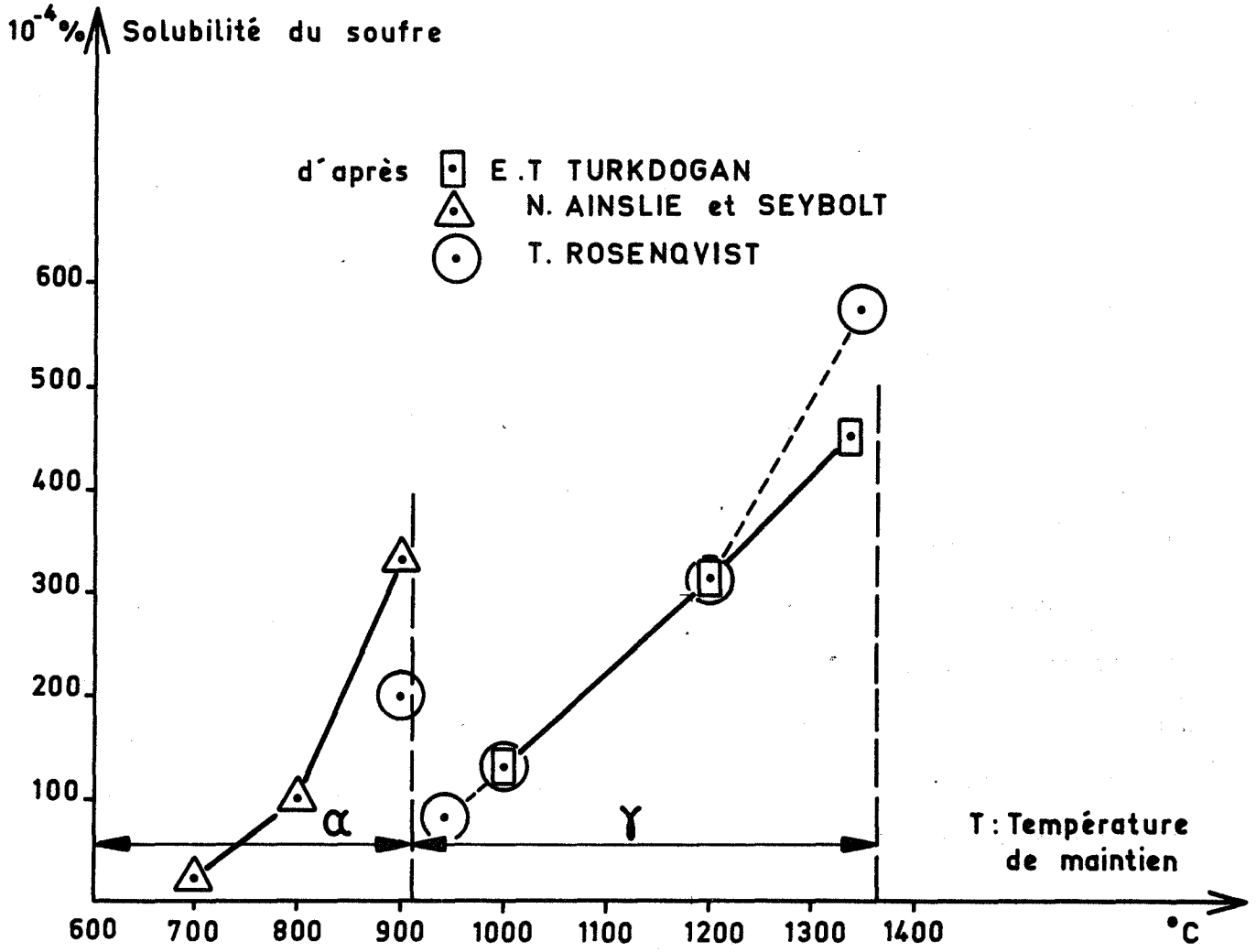


Fig. 12 - Solubilité du soufre dans le fer α et le fer γ [19,23,24]

## 1.43 - Examen micrographique

### 1.431 - Polissage des échantillons

Avant l'examen micrographique, la surface à observer doit être polie mécaniquement ou électrolytiquement. Sur des échantillons qui ont subi un traitement thermique on enlève avant polissage, par sciage mécanique ou électrolytique [20], une couche de métal de 2 mm d'épaisseur qui s'est légèrement oxydée au refroidissement.

Le polissage mécanique se fait d'abord au papier abrasif puis au diamant. Il convient moins bien aux alliages fer-soufre que le polissage électrolytique. Ce dernier évite les incrustations des particules étrangères dans la surface de l'échantillon. Tous deux présentent néanmoins un risque de déchaussement des sulfures. Pour que cela ne puisse pas se produire nous avons déterminé les conditions optimales de polissage pour chaque type d'alliage.

Le bain de polissage électrolytique a la composition suivante :

- alcool méthylique : 700 cm<sup>3</sup>
- glycérol : 100 cm<sup>3</sup>
- acide perchlorique (30 %) : 200 cm<sup>3</sup>

La densité de courant est de 2 à 4 A/cm<sup>2</sup>, et la durée du polissage de quelques secondes.

La surface polie subit ensuite une attaque chimique qui a pour but d'accentuer le contraste entre le sulfure et la matrice. Pour cela nous utilisons un réactif sensible à la ségrégation de soufre dont la composition est la suivante :

- acide oxalique : 2,5 g
- eau oxygénée à 110 volumes : 5 cm<sup>3</sup>
- eau distillée : 300 cm<sup>3</sup>

L'attaque a lieu à température ambiante et dure une dizaine de secondes.

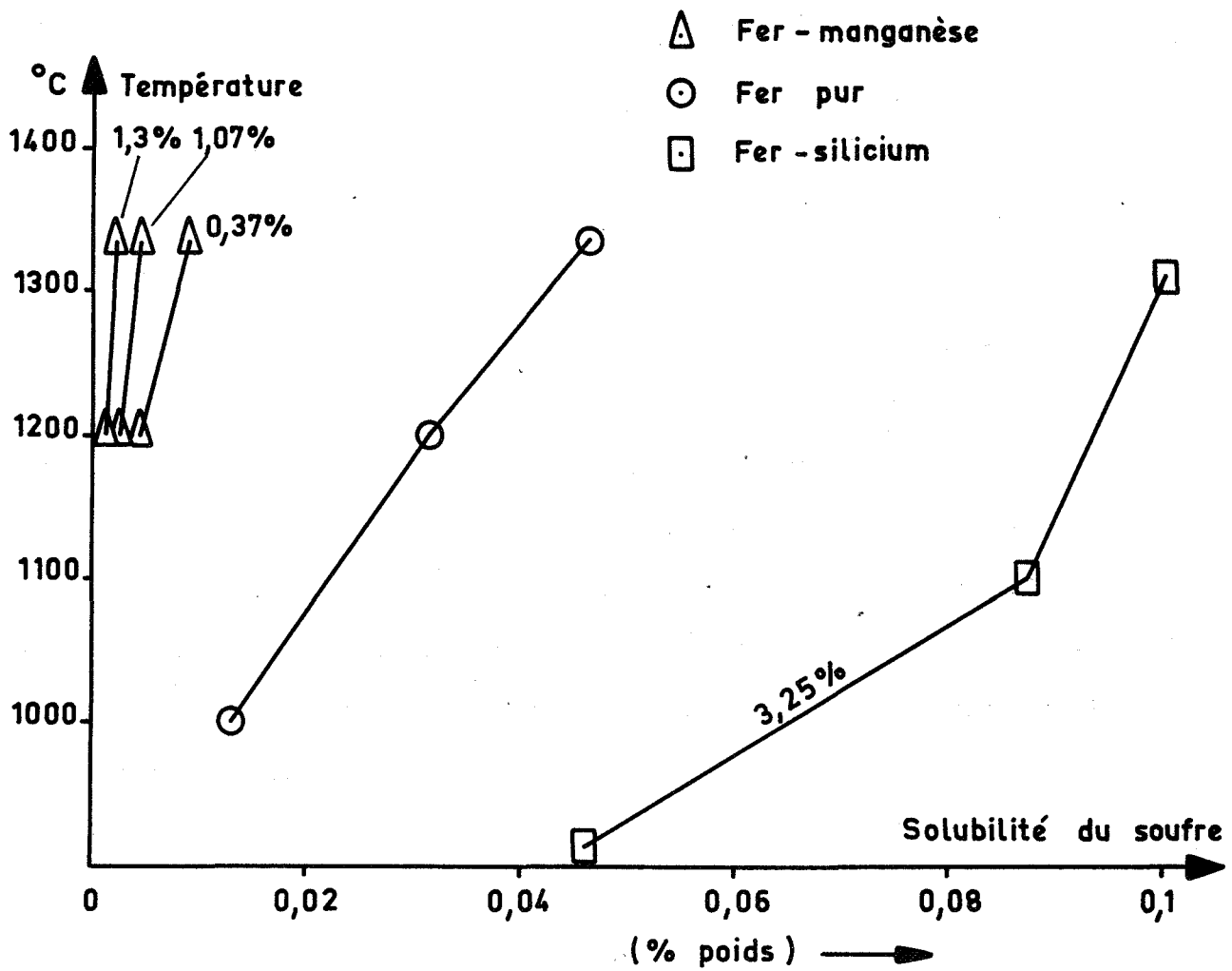


Fig. 13 - Solubilité du soufre, en fonction de la température, dans le fer pur, dans du fer-silicium à 3,25 % de silicium, dans du fer-manganèse à 0,37 % ; 1,07 % et 1,3 % de manganèse [23,24]

#### 1.432 - Microscopie optique

Les faces polies et attaquées sont d'abord examinées au microscope optique. Cet examen comprend éventuellement la mesure de la taille des sulfures et la détermination qualitative de leur répartition. Le microscope optique sans dispositif spécial ne permet pas de comptage d'inclusions. Il permet par contre la différenciation des phases au sein d'un sulfure à condition que sa taille soit suffisamment importante. L'usage d'un dispositif à contraste des phases est très commode. L'utilisation du microscope optique est limitée par son pouvoir de résolution qui est de l'ordre de  $1/4 \mu\text{m}$ .

#### 1.433 - Microscopie électronique par transmission

Le microscope électronique par transmission nécessite l'emploi de répliques ou de lames minces. Nous utilisons des répliques de carbone pour l'examen des sulfures dont la taille est inférieure à  $1 \mu\text{m}$ . Cette technique s'avère délicate, car lors du décollage de la réplique dans une solution de brome les sulfures risquent de se dissoudre en même temps que la matrice ferritique.

#### 1.434 - Microscopie électronique à balayage

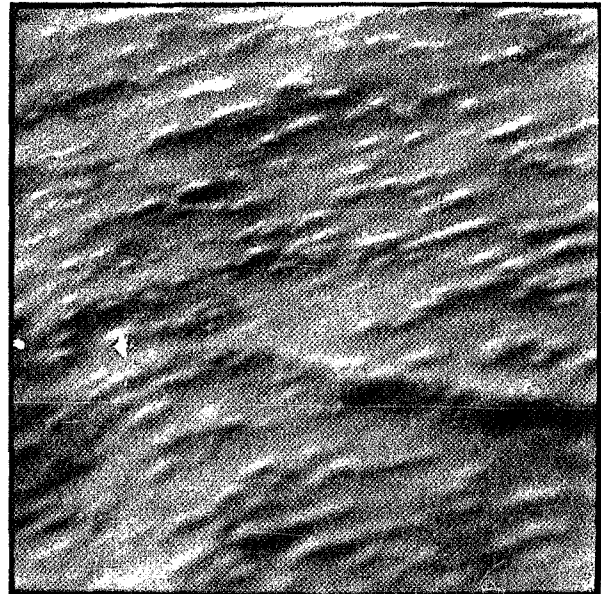
Nous utilisons beaucoup ce moyen d'investigation. L'échantillon n'exige pas de préparation spéciale. L'observation se fait sur un échantillon massif dont la surface peut être plate ou irrégulière. L'image est plus contrastée lorsque l'on observe une surface accidentée comme une surface de cassure, grâce à la grande profondeur du champ de l'appareil. Le microscope à balayage est très utile dans l'étude de la cinétique de croissance des précipités intergranulaires.

#### 1.44 - Essais de laminage à chaud

Nous avons procédé à quelques essais de laminage à chaud pour étudier la forgeabilité des alliages fer-soufre-manganèse. Ces essais sont effectués sur



(a)



(b)

Fig. 14 - Aspect de la cassure intergranulaire d'un alliage à  $300 \cdot 10^{-4}$  % de soufre au microscope à balayage (a) A l'état trempé (b) Pendant la période de pré-précipitation  
G = 10000



(a)



(b)

Fig. 15 - Aspect de la cassure intergranulaire d'un alliage à  $300 \cdot 10^{-4}$  % de soufre au microscope à balayage  
(a) Au début de la précipitation (b) A la fin de la précipitation  
G = 1200

des éprouvettes cylindriques de 7 mm de diamètre et 4 mm de hauteur.

Le métal, est maintenu 1 h à 1150°C sous atmosphère protectrice, puis introduit à cette température entre les cylindres d'un laminoir. Nous déterminons l'apparition des premières fissures sur l'échantillon laminé en fonction de la composition de l'alliage et du taux d'érouissage à chaud. Le taux d'érouissage que nous avons choisi pour chaque passe est de 10 %.

### 1.5 - CONCLUSION

La préparation, par fusion en nacelle métallique refroidie, d'alliages binaires ou ternaires de fer de haute pureté a constitué la première partie de notre travail.

Nous avons mis au point une technique de purification finale de l'éponge de fer qui est produite dans notre laboratoire. Elle consiste en une fusion de zone en nacelle métallique refroidie, qui évite pratiquement toute pollution du métal par la nacelle, et permet une désoxydation poussée du fer. Notre métal de départ est déjà très pur en éléments métalliques, et nous ne lui faisons pas subir une purification par zone fondue proprement dite. Il est purifié en carbone, oxygène et hydrogène par l'atmosphère de fusion.

Un alliage binaire ou ternaire se prépare à partir d'un barreau de fer par addition d'un ou deux éléments. Il est homogénéisé par la technique dite de "nivellement par zone fondue" ou par maintien prolongé à haute température. Si l'étude ne demande pas beaucoup de métal, un alliage parfaitement homogène peut être préparé par fusion d'un barreau dont la longueur ne dépasse pas la largeur maximale de la zone fondue. Nous avons porté une attention particulière à la pureté et l'homogénéité des alliages et aux moyens de les contrôler.

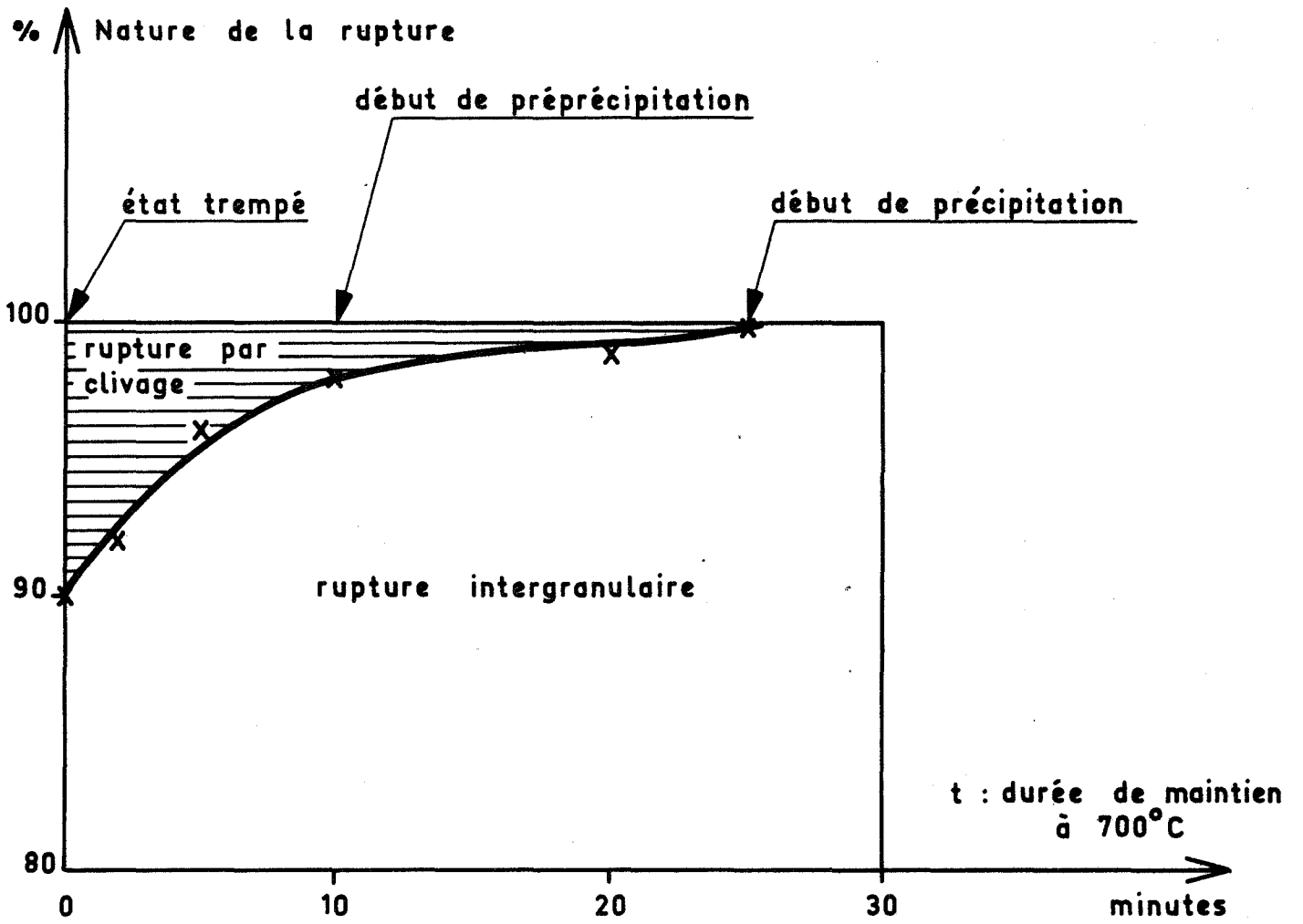


Fig. 16 - Mode de la rupture fragile

## CHAPITRE II

### PRECIPITATION DU SULFURE DE FER DANS DES ALLIAGES BINAIRES FER-SOUFRE DE HAUTE PURETE

La précipitation d'une nouvelle phase se produit au cours du recuit d'une solution solide sursaturée, thermodynamiquement instable. Elle peut se décomposer en deux étapes : germination, ou apparition de germes de précipitation, puis croissance des précipités à partir de ces germes. C'est à la cinétique de cette seconde étape que nous nous sommes plus particulièrement intéressé.

#### 2.1 - PRECIPITATION INTERGRANULAIRE DE SULFURES AU COURS DU REVENU ISOTHERME D'UNE FERRITE SURSATURÉE EN SOUFRE

##### 2.11 - Caractéristiques du diagramme d'équilibre fer-soufre

La figure 11 représente une partie du diagramme d'équilibre fer-soufre [19,21]. Le soufre est totalement miscible au fer liquide. La phase  $\delta$  dissout 0,18 % de soufre à 1365°C, ce qui constitue la plus forte solubilité de cet élément dans le fer solide. Sa solubilité dans le fer  $\gamma$  n'est que de 0,055 % à 1365°C [19], [Fig. 12]. Elle diminue avec la température pour atteindre 0,005 % à 913°C, qui est la température de transformation  $\gamma - \alpha$ . La solubilité du soufre dans le fer  $\alpha$  décroît de 0,02 % à 913°C, à une valeur pratiquement nulle à l'ambiante. Entre 910°C et 650°C elle peut être représentée par l'équation :



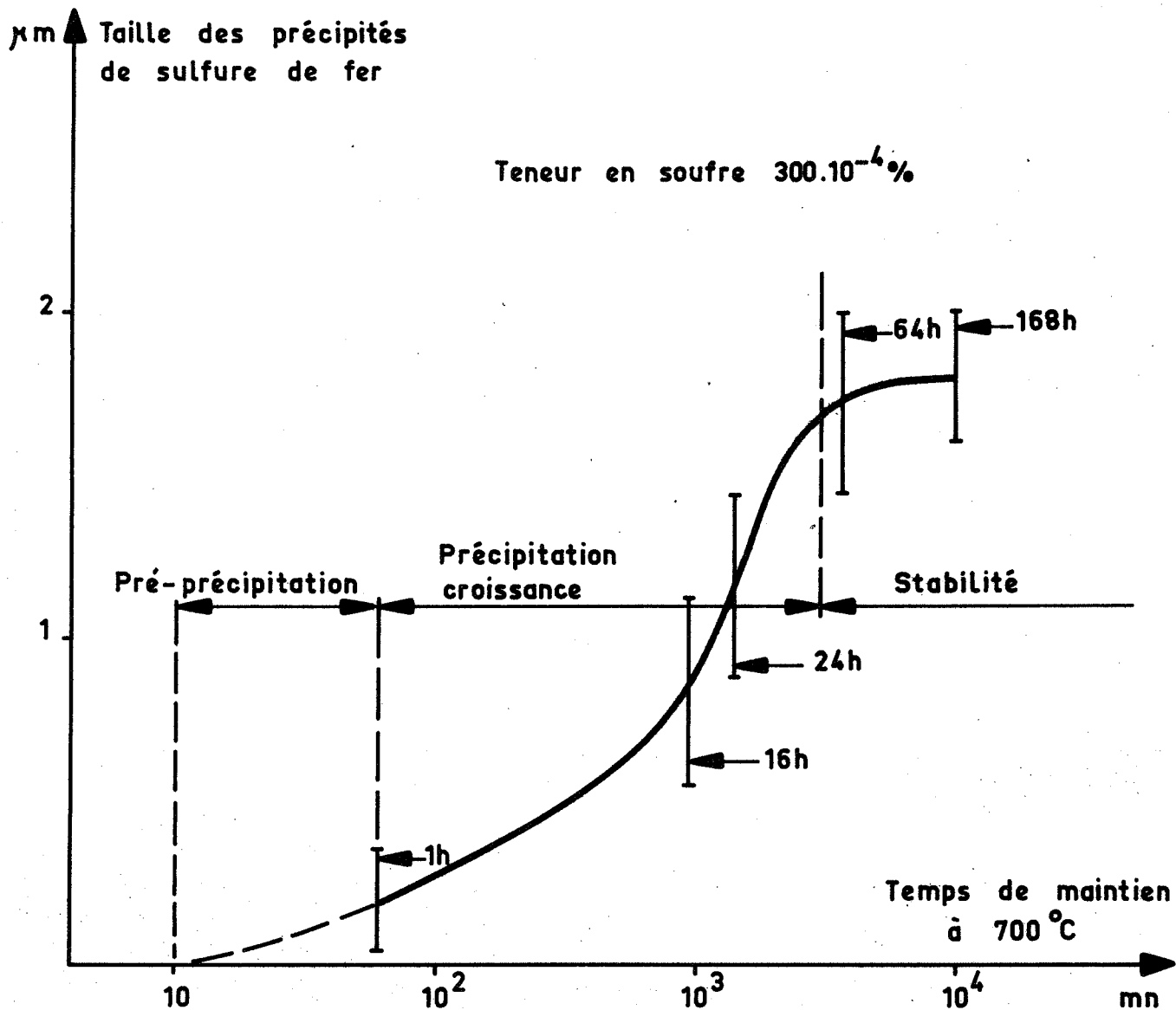


Fig. 17 - Variation de la taille des précipités en fonction du temps de revenu

$$\% S_{\max} = 7,85 \cdot 10^3 \exp \frac{28\ 900}{RT} \quad (24)$$

Par trempe à partir du domaine austénitique, on peut obtenir à l'ambiante une solution solide sursaturée en soufre. Au cours d'un revenu, cette solution évoluera vers l'équilibre par précipitation d'une phase riche en soufre.

#### 2.12 - Précipitation du sulfure de fer au cours du revenu à 700°C d'un alliage à 0,03 % de soufre

Le traitement thermique schématisé sur la figure 10 permet d'obtenir un alliage à  $300 \cdot 10^{-4}$  % de soufre, monophasé à la température ambiante. Un revenu à la température de 700°C, pour laquelle la solubilité du soufre ne dépasse pas  $25 \cdot 10^{-4}$  %, lui permet de retrouver son équilibre par la précipitation de sulfure. Cette précipitation est exclusivement intergranulaire : nous l'avons constaté grâce aux observations de petits échantillons au microscope optique, de répliques de carbone au microscope électronique en transmission, et de surfaces de cassure au microscope électronique à balayage [22]. Elle se produit aux joints de grains ferritiques si le recuit est effectué dans le domaine ferritique.

L'observation des précipités dans les joints de grains est très facile au microscope à balayage [fig. 14 et 15], du fait que la rupture des alliages à l'ambiante présente un caractère exclusivement intergranulaire dès le début de la précipitation.

La figure 16 indique le mode selon lequel a lieu la rupture, toujours fragile, d'un alliage à 0,03 % de soufre, en fonction du temps de maintien à 700°C.

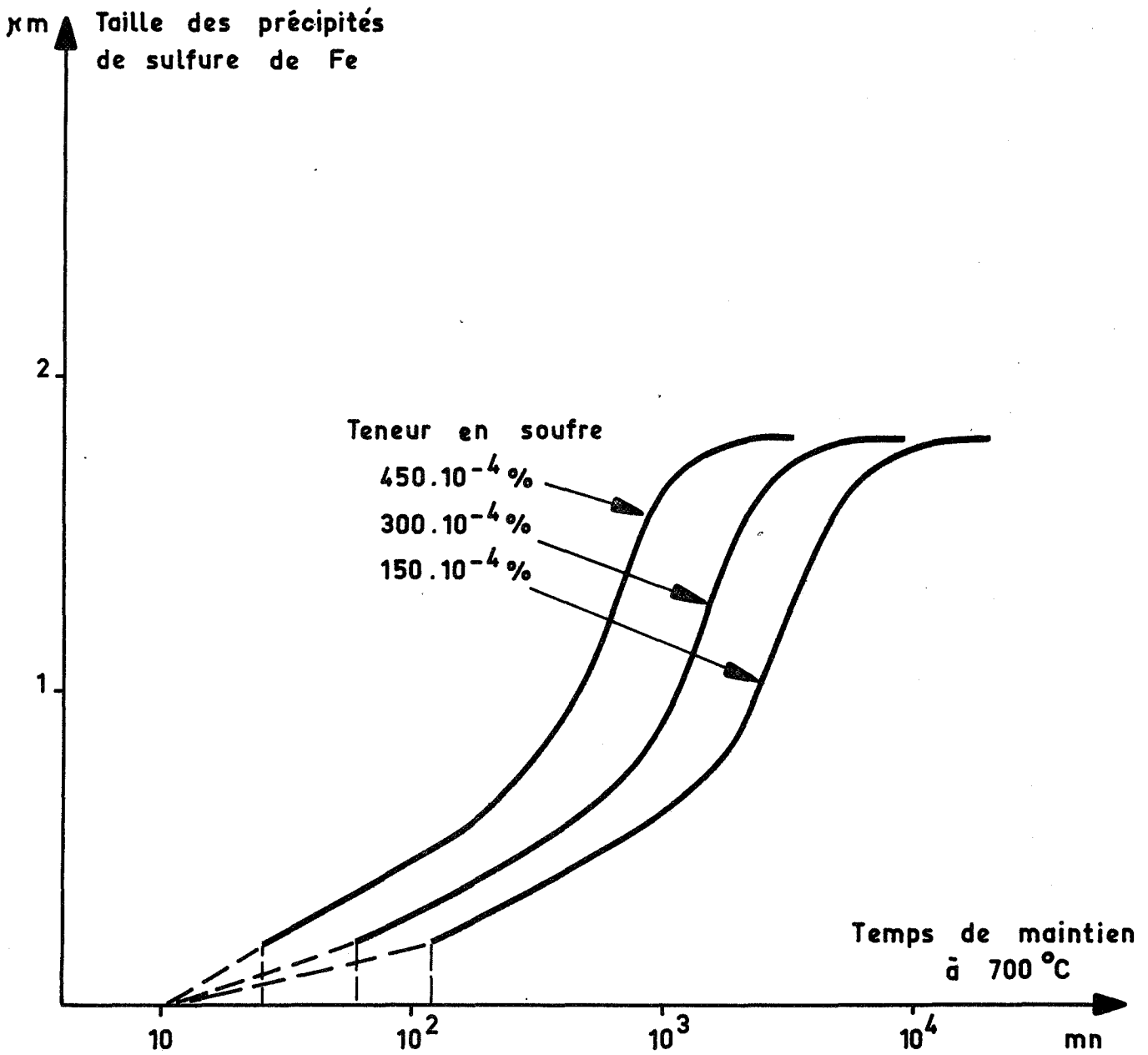


Fig. 18 - Cinétique de précipitation en fonction de la teneur en soufre

Le rapport :  $\frac{\text{aire des surfaces de rupture par clivage}}{\text{aire des surfaces de rupture intergranulaire}}$

vaut : - environ 10 % à l'état trempé, c'est-à-dire en l'absence de toute précipitation

- quelques pour cent au cours du stade de pré-précipitation
- zéro dès le début de la précipitation proprement dite

Le soufre dissous dans le fer solide est en position de substitution, car son rayon atomique est plus important que celui des éléments interstitiels comme le carbone, l'azote ou l'hydrogène [25]. Le mécanisme de la diffusion du soufre fait donc intervenir des lacunes [26]. La vitesse avec laquelle un précipité de sulfure de fer croît dépend de la vitesse de diffusion du soufre, c'est-à-dire de la température.

La figure 17 représente la variation de la taille moyenne des précipités intergranulaires de l'alliage à 0,03 % de soufre en fonction du temps de maintien à 700°C. La courbe se compose de trois parties : la première correspond sans doute à une pré-précipitation. En effet, après 10 minutes de maintien en température la surface intergranulaire perd son aspect lisse. De nombreux petits précipités commencent à apparaître. Ils semblent cohérents puisqu'ils ne sont pas séparés de la matrice par un contour net. Cette période de pré-précipitation se termine à 700°C au bout d'une heure de maintien. Ensuite les précipités grossissent et deviennent incohérents : c'est le stade de croissance des précipités. Enfin, au bout d'une trentaine d'heures, on atteint un état de stabilité des précipités, qui n'augmentent plus ni en nombre ni en taille : ils semblent être parvenus à l'équilibre.

Sur la figure 17 on constate que la courbe de croissance des précipités comporte deux tronçons de pentes différentes. D'habitude cette croissance est une fonction linéaire du temps. On trouvera plus loin (§ 2.33) un essai d'explication de l'allure particulière de cette courbe.

La taille des précipités intergranulaires à l'équilibre est d'environ 2  $\mu\text{m}$ .

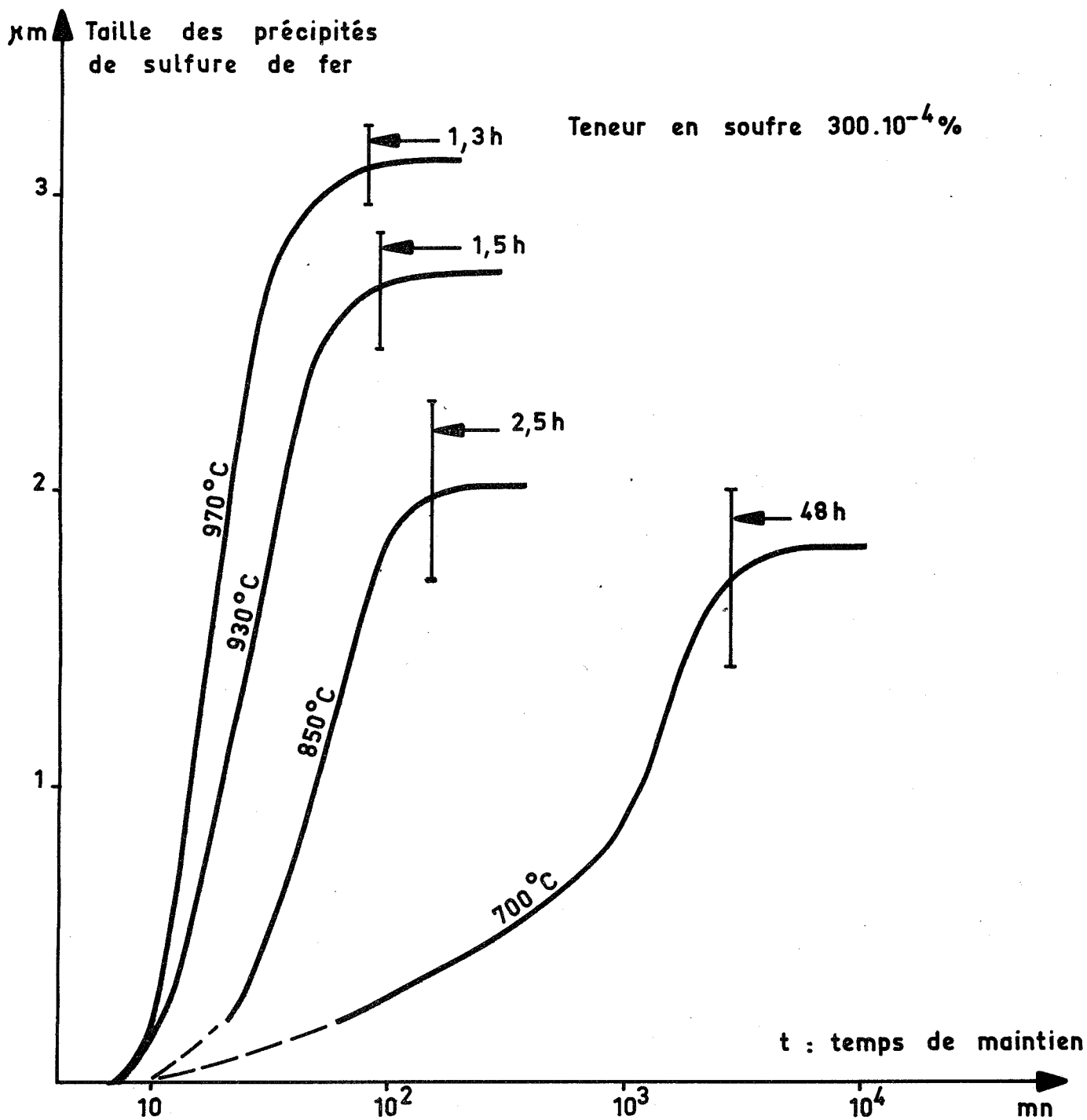


Fig. 19 - Cinétique de précipitation en fonction de la température de revenu

### 2.13 - Cinétique de croissance des précipités à 700°C, en fonction de la teneur en soufre de l'alliage

La cinétique de croissance des précipités à 700°C de l'alliage à  $300.10^{-4}$  % de soufre a été comparée à celles d'alliages à  $450.10^{-4}$  % et  $150.10^{-4}$  % de soufre. Sur la figure 18 sont portées les trois courbes de croissance des précipités. Elles ont des pentes similaires, mais sont décalées les unes par rapport aux autres. C'est ainsi que dans l'alliage à  $450.10^{-4}$  % de soufre la précipitation commence après 25 minutes de maintien, alors que dans celui à  $150.10^{-4}$  % elle ne commence qu'après 2 h. On peut penser que plus l'alliage contient de soufre en solution solide, plus vite est atteinte la concentration en soufre nécessaire, dans les joints de grains ferritiques, à l'apparition de la phase sulfure.

La taille finale des précipités intergranulaires est pour les trois concentrations en soufre voisines de 2  $\mu\text{m}$ . Leur nombre par contre diminue avec l'abaissement de la teneur en soufre du métal.

Les alliages sont fragiles et leur rupture à la température ambiante est exclusivement intergranulaire dès le début de la précipitation. La saturation des espaces intergranulaires en soufre modifie l'énergie des joints de grains ferritiques, qui deviennent des surfaces de facile décohésion du métal.

### 2.14 - Précipitation des sulfures au cours du revenu isotherme à 850°C d'un alliage à 0,03 % de soufre

Un alliage à  $300.10^{-4}$  % de soufre a subi un traitement thermique [Fig. 10] de mise en solution totale, suivie d'un revenu isotherme à 850°C. Comme après le revenu à 700°C nous avons pu mesurer la taille des précipités qui sont apparus. La précipitation au cours du revenu à 850°C est comme dans le cas précédent exclusivement intergranulaire. Les précipités apparaissent aux

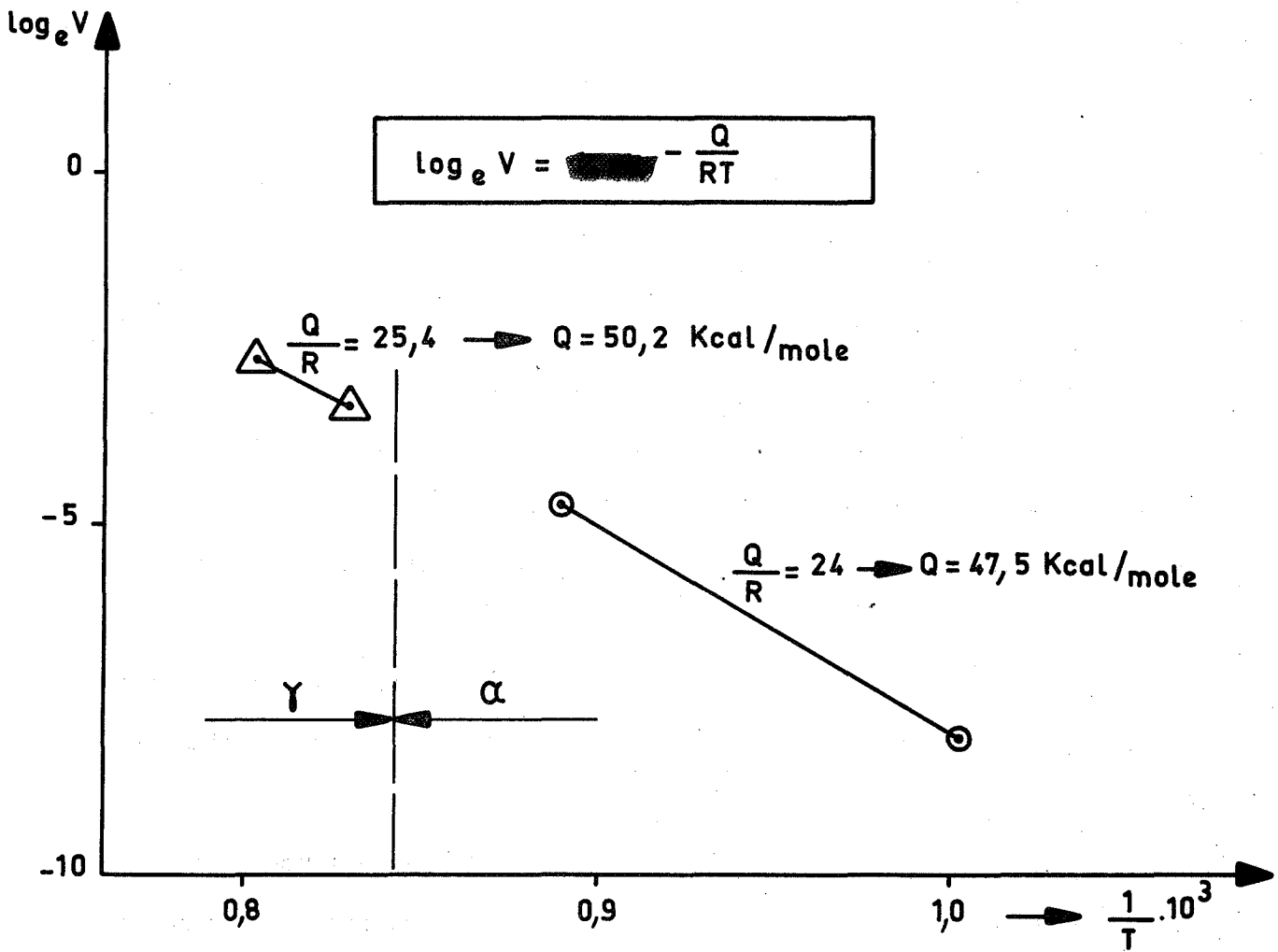


Fig. 20 - Logarithme népérien de la vitesse de croissance des précipités en fonction de l'inverse de la température absolue de revenu

joints de grains ferritiques et leur cinétique de croissance est représentée sur la figure 19. L'origine des temps est l'instant auquel l'échantillon cylindrique de 7 mm de diamètre est introduit dans le four qui est à la température de recuit. La période pendant laquelle on observe des précipités cohérents est plus courte qu'à 700°C, puisqu'elle ne dure que 10 minutes. La courbe de la figure 19 qui correspond à la température de 850°C est presque rectiligne dans sa partie médiane.

Nous pensons (cf. § 2.23) que la différence d'allure des courbes relatives à 850°C et 700°C est liée à la diffusion en volume du soufre dans le fer. Comme on peut le voir sur la figure 19, la taille finale des précipités qui apparaissent au cours de recuit à 850°C ou 700°C est voisine de 2  $\mu\text{m}$ .

## 2.2 - PRECIPITATION INTERGRANULAIRE DES SULFURES AU COURS D'UN REVENU ISOTHERME EN DOMAINE AUSTENITIQUE

### 2.21 - Cinétique de croissance des précipités au cours du maintien à 930°C d'un alliage à 0,03 % de soufre

Deux autres températures de recuit ont été choisies, pour étudier la précipitation des sulfures dans une matrice austénitique, et la comparer à celle que nous avons vue dans une matrice ferritique.

Des échantillons cylindriques, de 7 mm de diamètre, d'alliage à  $300 \cdot 10^{-4}$  % de soufre ont subi un traitement de mise en solution totale puis un recuit à 930°C d'une durée variable.

Nous avons mesuré la taille moyenne des précipités qui apparaissent au cours du recuit. Les observations ont été effectuées au microscope électronique



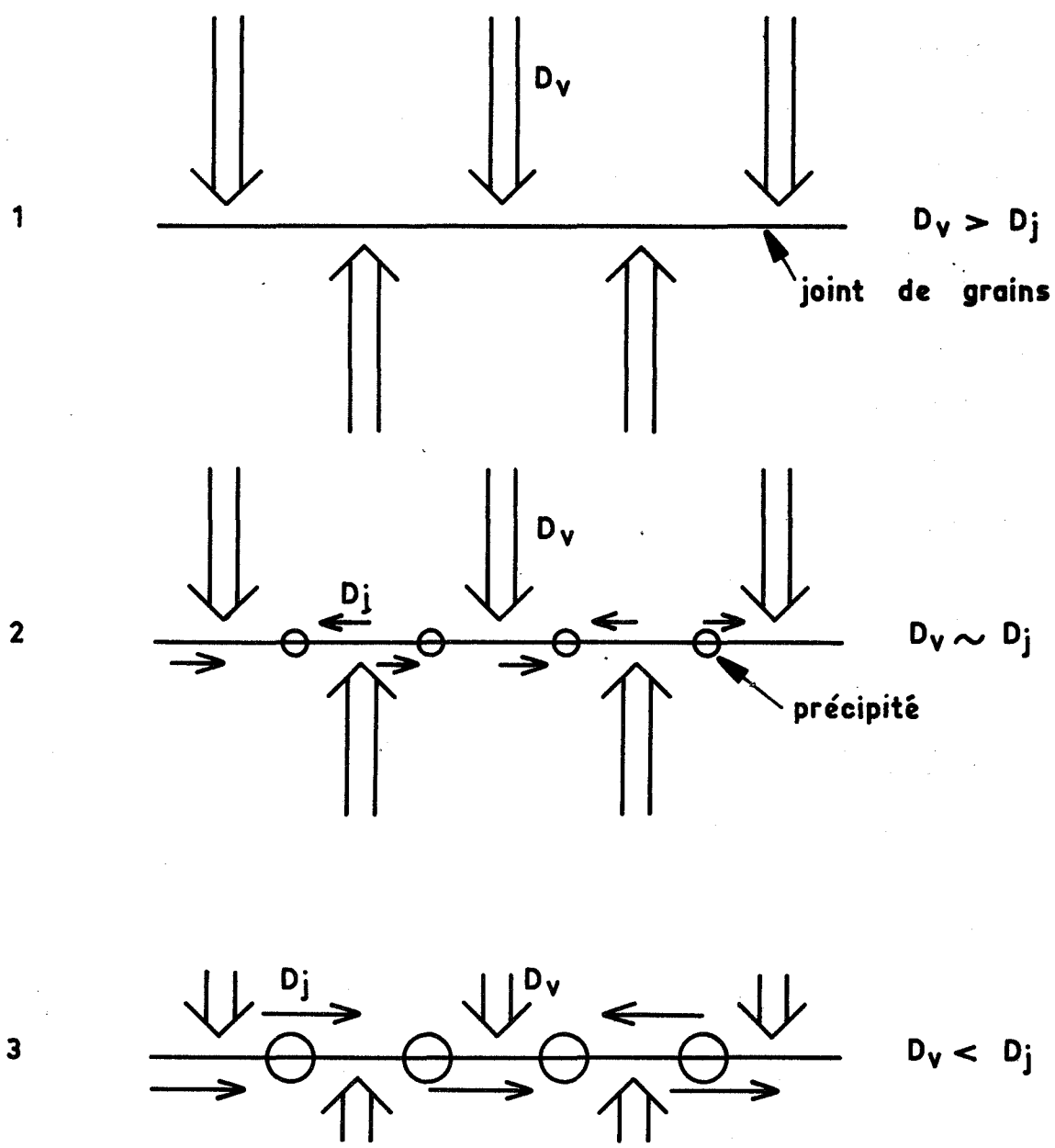


Fig. 21 - Représentation schématique du changement du processus de diffusion du soufre au cours d'un revenu isotherme

à balayage, sur les surfaces de cassure d'échantillons rompus à l'ambiante. D'autres observations au microscope à balayage ont été faites sur des surfaces polies et attaquées. Ces dernières permettent difficilement d'apprécier la taille des précipités, à cause de l'effet perturbateur du polissage mécanique ou de l'attaque chimique.

La rupture à température ambiante d'échantillons recuits à 930°C n'est pas exclusivement intergranulaire, comme l'est celle d'échantillons recuits dans le domaine de la ferrite. La surface de rupture comporte 40 à 50 % d'anciens joints de grains austénitiques, qui peuvent coïncider fortuitement avec les joints de grains ferritiques. Le reste de la surface de rupture, dont quelques pour-cent sont des clivages, est intragranulaire.

Les résultats de nos expériences sont portés sur la figure 19. On voit que la précipitation commence au bout de quelques minutes de maintien à 930°C. Les précipités croissent ensuite rapidement pour atteindre leur taille d'équilibre, voisine de 3  $\mu\text{m}$ , au bout de 1,5 h de maintien. Cette précipitation est, comme dans une matrice ferritique, exclusivement intergranulaire. Elle se produit aux joints de grains d'austénite si le recuit a lieu dans le domaine austénite + sulfure de fer solide.

Nous n'avons pas pu déceler à 930°C ni à 970°C la période de pré-précipitation que nous avons observée au début d'un recuit à 700°C ou 850°C. Il est probable que l'élévation de température accélère la diffusion, donc la germination puis la croissance de précipités incohérents.

## 2.22 - Croissance des précipités de sulfure de fer au cours d'un revenu à 970°C

La précipitation du sulfure de fer au cours d'un revenu à 970°C est elle aussi exclusivement intergranulaire. Les courbes de croissance des précipités à 930°C et 970°C ont même allure [Fig. 19]. Mais la précipitation est d'autant

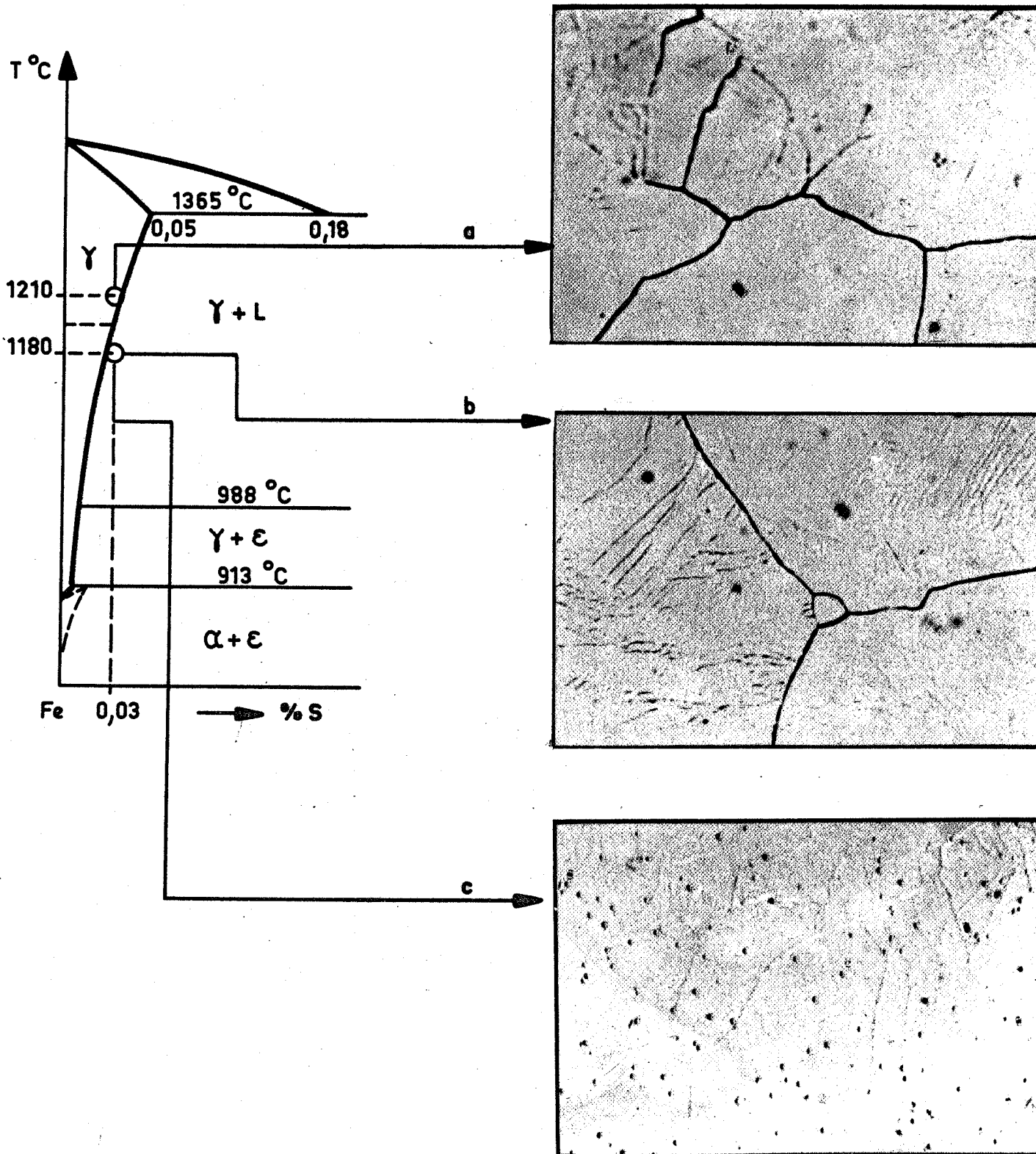


Fig. 22 - Comportement au cours de la trempe d'un alliage à  $300 \cdot 10^{-4} \%$  de soufre

plus rapide que la température est plus haute. Ainsi, l'état d'équilibre est atteint après 1,3 h de maintien à 970°C. La taille finale de ces inclusions est toujours de 3 µm environ.

## 2.3 - MECANISME DE LA CROISSANCE DES PRECIPITES INTERGRANULAIRES DE SULFURE DE FER

### 2.31 - Vitesse de croissance

La théorie d'Arrhenius établit que pour les processus activés thermiquement la constante spécifique de la vitesse de réaction K s'exprime en fonction de la température de la façon suivante [27,28] :

$$K = A \exp - \frac{Q}{RT}$$

où Q désigne l'énergie d'activation de la réaction

A est le facteur de fréquence qui caractérise le processus de diffusion

Dans notre cas, la vitesse de croissance des précipités dans la partie pseudo-rectiligne de la courbe [Fig. 19], peut être représentée en fonction de la température par la même loi [29]:

$$V = A \cdot \exp - \frac{Q}{RT}$$

La vitesse de croissance V d'un précipité peut être définie comme l'accroissement  $\Delta r$  de son rayon par unité de temps :

$$V = \frac{\Delta r}{\Delta t}$$

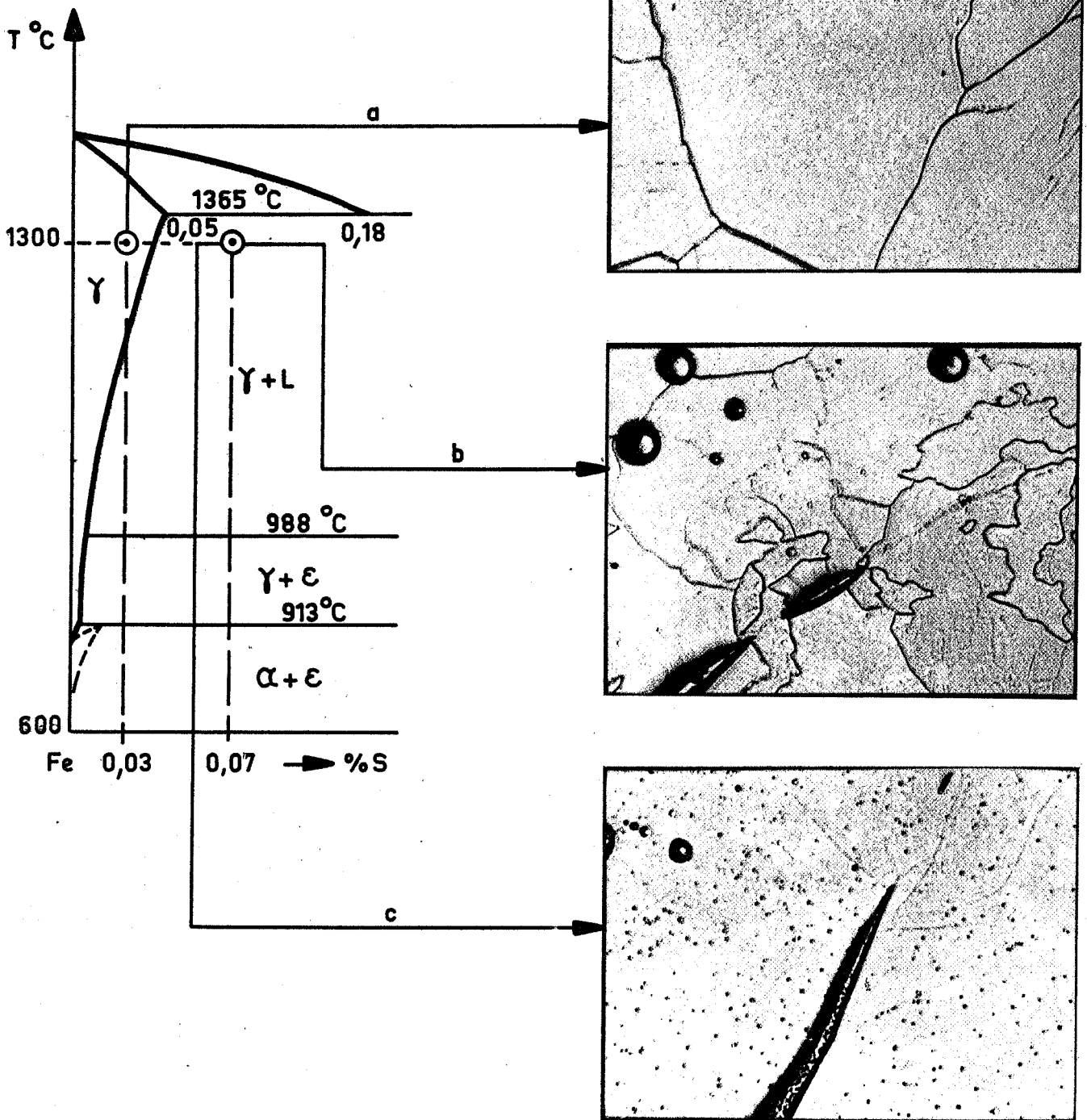


Fig. 23 - Comportement au cours de la trempe d'alliages à  $300 \cdot 10^{-4} \%$  et  $700 \cdot 10^{-4} \%$  de soufre

La constante A fait intervenir le coefficient de diffusion  $D_0$  du soufre dans le fer. La constante R est celle des gaz parfaits.

### 2.32 - Calcul de l'énergie d'activation

L'expression de la vitesse de croissance suggère de tracer les courbes donnant le logarithme népérien de la vitesse en fonction de l'inverse de la température absolue [Fig. 20]. Les pentes de ces courbes conduisent directement aux valeurs de l'énergie d'activation.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs du logarithme népérien de la vitesse en fonction de l'inverse de la température absolue pour quatre températures de recuit :

$\Delta r$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\Delta t$ [min]	V [ $\mu\text{m}/\text{min}$ ]	$\text{Log}_e V$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$^{\circ}\text{C}$
0,25	800	$3,122 \cdot 10^{-4}$	-8,07	1,03	700
0,60	66	$9,12 \cdot 10^{-3}$	-4,7	0,89	850
0,975	27	$3,69 \cdot 10^{-2}$	-3,3	0,83	930
1,15	16	$7,08 \cdot 10^{-2}$	-2,64	0,80	970

A partir des résultats expérimentaux portés sur la figure 20, on trouve que le rapport  $\frac{Q}{R}$  est de 25,4 dans une matrice austénitique et de 24 dans une matrice ferritique. Les valeurs des énergies d'activation Q qu'on en déduit sont respectivement égales à  $50,2 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$  et  $47,5 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ .

Ces chiffres paraissent en bon accord avec les valeurs de l'énergie d'activation de la diffusion du soufre dans le fer, dont le coefficient vaut [24 et 26] :

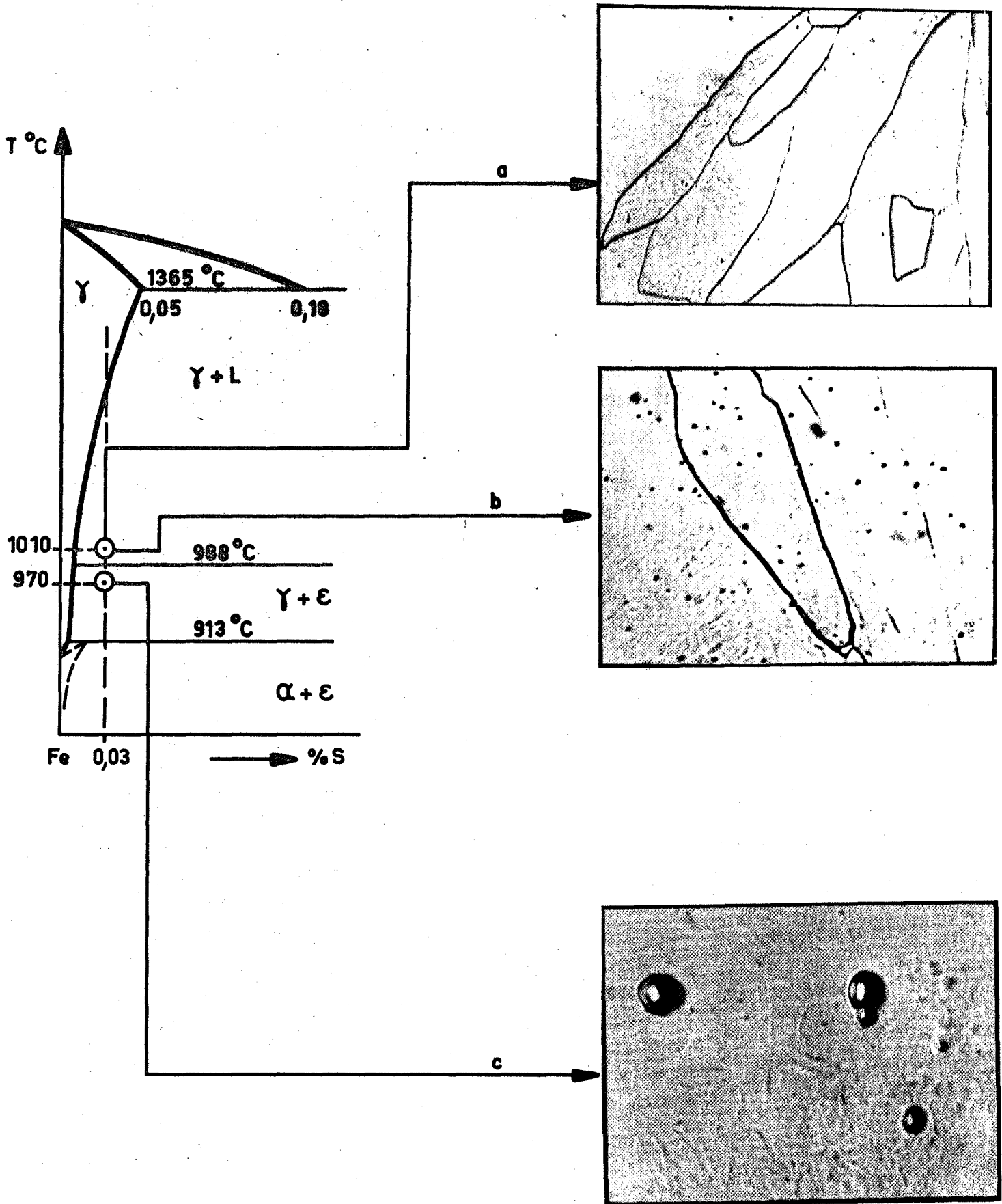


Fig. 24 - Aspects micrographiques d'un alliage  $300 \cdot 10^{-4}$  % de soufre trempé de part et d'autre de la température eutectique

$$D = 2,68 \exp [- 49700/RT] \quad \text{entre } 900 \text{ et } 1300^{\circ}\text{C}$$

$$D = 1,68 \exp [- 48900/RT] \quad \text{entre } 700 \text{ et } 900^{\circ}\text{C}$$

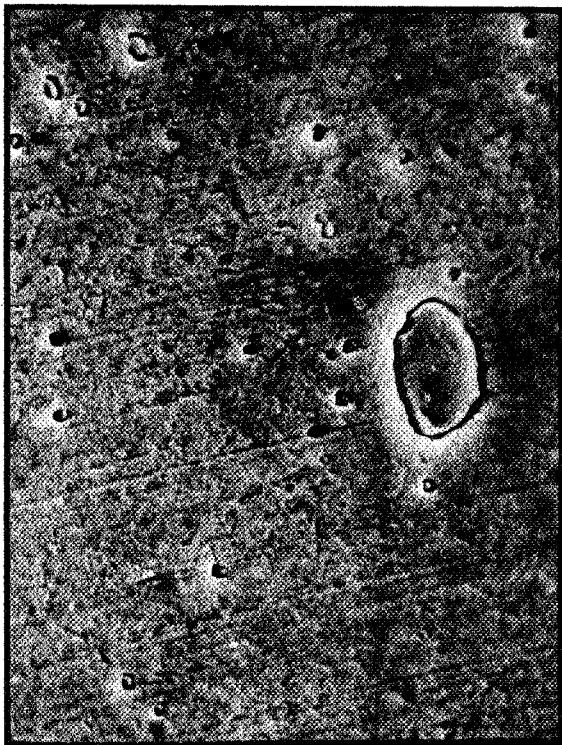
### 2.33 - Hypothèse sur le mécanisme de la précipitation intergranulaire du sulfure de fer

Les valeurs des énergies d'activation de la croissance des précipités sont proches de celles des énergies d'activation de la diffusion du soufre dans le fer. Cela permet de supposer que le processus de précipitation est régi par la diffusion en volume du soufre. Cette hypothèse est d'autant plus vraisemblable que la diffusion en volume d'un élément devient prépondérante à haute température. Toutefois la diffusion intergranulaire peut également jouer un rôle. En effet, si l'on regarde de plus près la courbe de croissance à  $700^{\circ}\text{C}$  [Fig. 19] on constate qu'elle présente dans sa partie médiane deux pentes successives. La valeur de  $47,5 \text{ kcal/mole}^{-1}$  de l'énergie d'activation a été calculée à partir de la première, qui est plus faible que la suivante. Cette dernière fournirait une énergie d'activation beaucoup plus faible, voisine de  $13 \text{ kcal/mole}^{-1}$ . Cette valeur est sans doute celle de l'énergie d'activation de la diffusion intergranulaire du soufre. On peut penser que dans un premier temps le soufre diffuse vers les joints de grains par un mécanisme de diffusion en volume, qui régit la croissance des précipités au cours de ce stade. A partir d'une certaine concentration en soufre dans les joints de grains, c'est la diffusion intergranulaire qui permet aux précipités de continuer à croître. La figure 21 représente schématiquement ce changement de processus au cours du recuit. Les deux phénomènes ne sont pas rigoureusement séparés dans le temps, et d'autant moins sans doute que la température est plus élevée ; les courbes de croissance à  $850^{\circ}\text{C}$ ,  $930^{\circ}\text{C}$  et  $970^{\circ}\text{C}$  sont presque similaires.

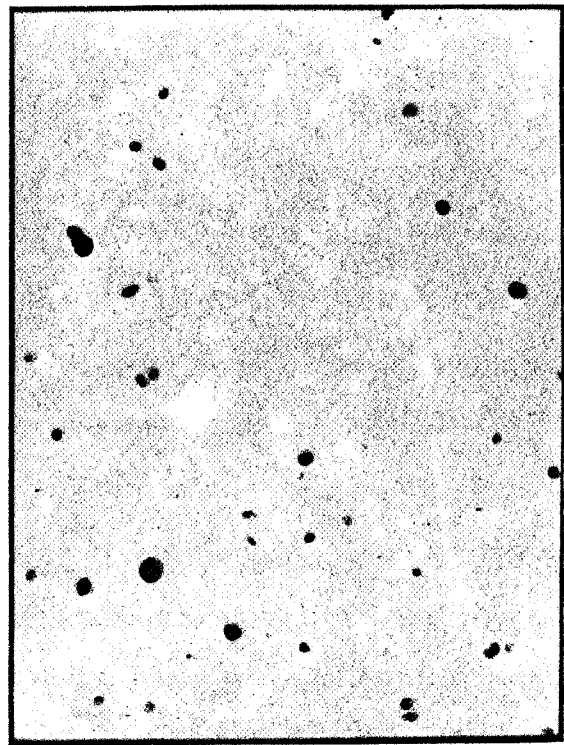




Fig. 25 - Précipitation intragranulaire fine observée au microscope optique  
G = 270



(a)



(b)

Fig. 26 - Précipités intragranulaires fins observés :  
a) au microscope électronique à balayage  
b) au microscope électronique par transmission sur  
une réplique de carbone

G = 16000

## 2.4 - PRECIPITATION INTRAGRANULAIRE FINE AU COURS D'UNE TREMPE

Nous nous sommes intéressé jusqu'ici aux alliages dont la teneur en soufre ne dépasse pas la limite de solubilité de cet élément dans le fer  $\gamma$ , c'est-à-dire  $500 \cdot 10^{-4}$  %. Au cours d'un revenu après trempe, ces alliages sont le siège d'une précipitation exclusivement intergranulaire.

Nous allons voir qu'une précipitation intragranulaire y est également possible, dans des conditions bien précises.

### 2.41 - Observations préliminaires

Si l'on prend un alliage à  $300 \cdot 10^{-4}$  % de soufre, et qu'on le trempe à partir de la température de  $1210^{\circ}\text{C}$ , à laquelle il est monophasé [Fig. 22], on obtient à l'ambiante un alliage monophasé, quelle que soit la vitesse de trempe.

Si le même alliage est trempé brutalement (à la saumure glacée par exemple) mais à partir de  $1180^{\circ}\text{C}$ , c'est-à-dire d'un domaine biphasé, sa structure à la température ambiante ne diffère guère de la précédente. Mais trempé à l'eau, c'est-à-dire moins rapidement, il présente de fins précipités intragranulaires, dont la taille moyenne est de  $0,1 \mu\text{m}$  et qui n'ont pu apparaître qu'au cours même de la trempe.

La possibilité d'une précipitation lors d'une trempe est une hypothèse que différents auteurs ont proposée, pour interpréter certains faits expérimentaux, observés dans des alliages fer-carbone relativement purs [30,31].

Nos expériences nous ont permis de vérifier cette hypothèse, et de préciser les conditions d'une précipitation de sulfure au cours d'une trempe.



## 2.42 - Conditions d'une précipitation intragranulaire fine de sulfures

### 2.421 - Première condition : trempe à partir du domaine biphasé

Prenons deux alliages à  $300 \cdot 10^{-4}$  % et  $700 \cdot 10^{-4}$  % de soufre.

- Si l'alliage à  $300 \cdot 10^{-4}$  % est trempé à partir de  $1300^{\circ}\text{C}$  [Fig. 23], il présente à l'ambiante une structure monophasée.

L'alliage à  $700 \cdot 10^{-4}$  % est biphasé à  $1300^{\circ}\text{C}$ . Trempé très brutalement à partir de cette température, il ne présente que de gros sulfures d'équilibre. Trempé moins rapidement, il présente à côté des gros sulfures d'équilibre de fins précipités intragranulaires.

Une précipitation intragranulaire fine se produit donc lors de la trempe d'un alliage biphasé. Mais l'existence de deux phases n'est pas une condition suffisante.

### 2.422 - Deuxième condition : trempe à partir d'une température à laquelle la phase riche en soufre est liquide

Si l'on prend un alliage à  $300 \cdot 10^{-4}$  % [Fig. 24] et qu'on le trempe brutalement à partir de la température de  $1010^{\circ}\text{C}$ , à laquelle la phase riche en soufre est liquide, sa structure est monophasée.

- trempé moins rapidement (à l'eau ou à l'huile), il présente de fins précipités intragranulaires.

- trempé à partir de  $970^{\circ}\text{C}$ , température à laquelle la phase riche en soufre est solide, il ne présente que des sulfures d'équilibre, assez gros, d'une taille de  $3 \mu\text{m}$  environ, et ceci quelle que soit la vitesse de trempe.

Les figures 25 et 26 montrent les précipités intragranulaires qui sont apparus lors de la trempe, à partir de  $1250^{\circ}\text{C}$ , d'un alliage à  $700 \cdot 10^{-4}$  % de soufre, observés successivement au microscope optique, au microscope électronique à balayage et au microscope électronique par transmission.



Il est difficile d'interpréter correctement ce phénomène à l'heure actuelle. On peut penser que la différence radicale mise en évidence entre les alliages qui étaient à la température de trempe respectivement monophasés ou biphasés est associée à la présence dans ces derniers de particules submicroscopiques, susceptibles de jouer le rôle de germes de précipitation.

## 2.5 - CONCLUSION

Dans un alliage fer-soufre de haute pureté dont la teneur en soufre ne dépasse pas  $500 \cdot 10^{-4}$  %, c'est-à-dire la limite de solubilité de cet élément dans le fer  $\gamma$ , le soufre peut être totalement mis en solution par un maintien à haute température suivi d'une trempe. Un tel alliage retrouve son équilibre au cours d'un recuit isotherme grâce à la précipitation de sulfures. Celle-ci est exclusivement intergranulaire. Elle se produit aux joints de grains de la matrice, qui est ferritique ou austénitique selon la température de maintien. La taille de ces précipités varie, à l'équilibre, entre 2 et 3  $\mu\text{m}$ .

Les résultats du calcul des énergies d'activation de la croissance des précipités laissent supposer que celle-ci est régie dans un premier stade par la diffusion en volume du soufre vers les joints de grains, et dans un second par la diffusion du soufre le long des joints.

Une précipitation intragranulaire fine de sulfures est également possible. Elle se produit au cours d'une trempe, à la double condition que celle-ci soit effectuée à partir d'une température à laquelle l'alliage est biphasé, et à laquelle la phase riche en soufre est liquide. La taille des précipités est de 0,1  $\mu\text{m}$  en moyenne.



### CHAPITRE III

#### MORPHOLOGIE DES SULFURES DANS DES ALLIAGES BINAIRES FER-SOUFRE DONT LA TENEUR EN SOUFRE EST SUPERIEURE A $500.10^{-4}$ %

##### 3.1 - INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE SUBI PAR LE METAL SUR LA MORPHOLOGIE DU SULFURE DE FER

Le diagramme fer-soufre, [Fig. 11] présente un domaine où l'austénite est en équilibre avec une phase  $\epsilon$  riche en soufre. Cette dernière est liquide au-dessus de  $988^{\circ}\text{C}$ . Il est intéressant de voir si un maintien de part et d'autre de cette température a une influence sur la taille ou la répartition des précipités.

Pour cela, trois alliages, de teneurs en soufre respectivement égales à 0,07 %, 0,15 % et 0,40 % ont été maintenus pendant 3 h à  $1250^{\circ}\text{C}$ , puis ont subi :

- soit une trempe à l'eau
- soit une trempe à l'eau suivie d'un revenu à  $930^{\circ}\text{C}$  ou à  $750^{\circ}\text{C}$
- soit enfin un refroidissement lent jusqu'à la température ambiante.

##### 3.11 - Maintien en domaine austénitique au-dessus de $988^{\circ}\text{C}$ suivi d'une trempe

Lorsqu'un alliage à 0,4 % de soufre est trempé à l'eau après un maintien à  $1250^{\circ}\text{C}$ , il présente à la température ambiante [Fig. 27] trois types de sulfures :



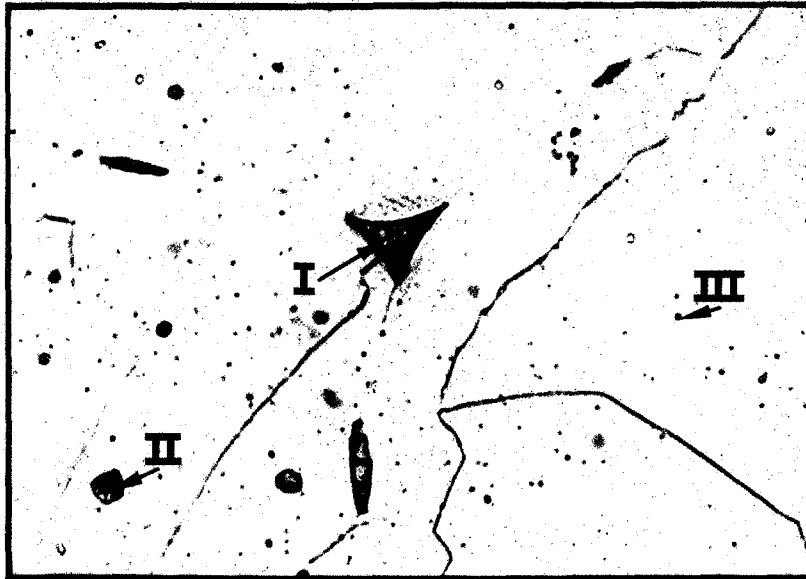


Fig. 27 - Aspect micrographique d'un alliage binaire à 0,4 % de soufre, maintenu à 1250°C et trempé à l'eau

- I Sulfures intergranulaires
- II Sulfures globulaires
- III Fins précipités intragranulaires

G = 700

- des sulfures globulaires intragranulaires, qui sont les précipités d'équilibre à haute température et dont la taille est d'une dizaine de microns.
- de fins précipités intragranulaires qui apparaissent au cours de la trempe (cf. § 2.4).
- des sulfures "intergranulaires" situés aux anciens joints de grains austénitiques. Ces derniers sont lamellaires, ou anguleux s'ils sont situés à l'intersection de trois joints.

A la température de 1250°C les grains d'austénite ne sont pas enveloppés d'un film continu de sulfure. Cela peut s'expliquer en termes d'énergie interfaciale. L'angle diédral  $\alpha$  d'un sulfure anguleux diminue lorsque la température s'élève [32]. Il vaut entre 30 et 60° à 950°C, 30° à 1050°C, 20° à 1200°C et 0° à 1300°C. Pour  $\alpha = 0$ , l'énergie interfaciale fer-liquide est la moitié de l'énergie interfaciale du fer, et les sulfures enveloppent entièrement les grains du métal.

La figure 28 montre l'aspect que présente, au microscope à balayage, une surface intergranulaire dans un alliage à 0,4 % de soufre, trempé à l'eau à partir de 1250°C. On observe de grosses plaques de sulfure couvrant le joint de grains d'une pellicule encore discontinue.

### 3.12 - Trempe à l'eau à partir du domaine austénite + liquide, suivie d'un revenu isotherme

#### 3.121 - Revenu à 930°C

Au cours du revenu à 930°C d'un alliage trempé à l'eau à partir de 1250°C, il apparaît dans les joints de grains austénitiques, à côté des gros sulfures en équilibre à haute température, de nouveaux précipités dont la taille est de 3  $\mu\text{m}$  environ [Fig. 29]. Cette précipitation peu prononcée, est due

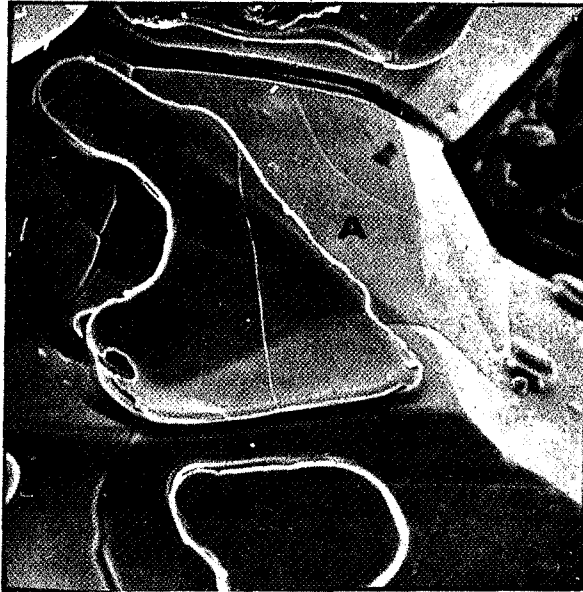


Fig. 28 - Surface intergranulaire observée au microscope à balayage d'un alliage binaire à 0,4 % de soufre, trempé à l'eau à partir de 1250°C  
 A - Surface intergranulaire  
 B - Sulfures lamellaires  
 G = 800



Fig. 29 - Surface intergranulaire d'un alliage binaire à 0,4 % de soufre, trempé à l'eau à partir de 1250°C et revenu à 930°C  
 A - Surface intergranulaire  
 B - Sulfures lamellaires  
 C - Précipités formés au cours du revenu à 930°C  
 G = 800

à la diminution de la solubilité du soufre dans le fer  $\gamma$  entre 1250°C et la température de recuit.

Les fins précipités intragranulaires, apparus au cours de la trempe, coalescent pendant le recuit à 930°C. Cette coalescence ne s'observe qu'au bout d'une dizaine d'heures. La taille des précipités coalescés est alors de 3  $\mu\text{m}$  environ [Fig. 30].

### 3.122 - Revenu en domaine ferritique à 750°C

Au cours du revenu à 750°C d'un alliage trempé à l'eau à partir de 1250°C, il apparaît également, au bout d'une trentaine d'heures, des précipités intergranulaires. Ils se forment dans les joints de grains ferritiques, qui peuvent d'ailleurs coïncider fortuitement avec les anciens joints de grains austénitiques. Leur taille est sensiblement la même que celle des précipités qui se forment lors d'un revenu à 930°C.

La coalescence des fins précipités intragranulaires est par contre très lente à 750°C, puisqu'elle ne peut être observée qu'après une dizaine de jours de maintien à cette température.

### 3.13 - Refroidissement lent à partir du domaine austénite + liquide

La figure 31, montre une surface intergranulaire, observée au microscope à balayage, d'un alliage qui a subi un refroidissement lent à partir de 1250°C. On constate que les sulfures intergranulaires n'ont pas la forme de plaquettes qu'ils ont après trempe (cf. 3.11), mais qu'ils sont sphériques. Au cours du refroidissement à partir du domaine austénite + liquide, l'augmentation de l'énergie interfaciale des sulfures se traduit par l'apparition de précipités sphériques. Sur une surface de rupture on peut observer, à côté des précipités en équilibre à haute température, les précipités qui sont apparus au cours du refroidissement au-dessous de la température eutectique. Au cours du refroidissement lent jusqu'à l'ambiante, il n'y a pas de changement de morphologie des

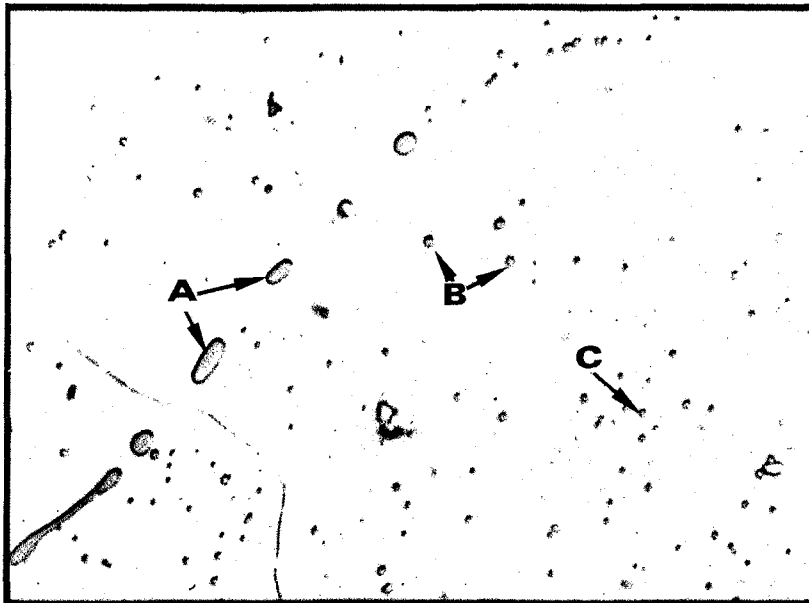


Fig. 30 - Aspect micrographique d'un alliage binaire à 0,4 % de soufre, trempé à l'eau à partir de 1250°C puis revenu à 930°C

A - Sulfures aux anciens joints de grains d'austénite

B - Sulfures intragranulaires

C - Sulfures coalescés au cours du revenu

G = 1000

sulfures intragranulaires qui existent à haute température. Ils sont toujours globulaires et leur taille n'excède pas une dizaine de microns. Les fins précipités intragranulaires sont pratiquement inexistantes après un tel traitement.

### 3.2 - TAILLE DES PRECIPITES EN FONCTION DE LA TENEUR EN SOUFRE DE L'ALLIAGE

#### 3.21 - Précipités intergranulaires en équilibre à haute température

L'augmentation de la teneur en soufre d'un alliage se traduit par l'accroissement du nombre d'inclusions et par le changement de leur taille. Nous n'avons pas fait de comptage précis de précipités. Par contre nous avons essayé de déterminer leur taille dans différents alliages. C'est ainsi par exemple la taille des précipités intergranulaires d'équilibre à 1250°C varie de 3 à 5  $\mu\text{m}$  pour un alliage à 0,07 % de soufre, à une dizaine de microns pour un alliage à 0,4 %. Pour des teneurs en soufre voisines de 0,5 %, la différence de taille entre les sulfures intragranulaires et intergranulaires en équilibre à haute température devient faible.

#### 3.22 - Précipités intragranulaires d'équilibre au-dessus de 988°C

Ces précipités, qui demeurent globulaires lorsque la température change, augmentent de taille avec l'accroissement de la teneur en soufre. Dans un alliage à 0,07 % de soufre elle est de 3  $\mu\text{m}$  environ, et passe à une dizaine de microns dans un alliage à 0,4 %.

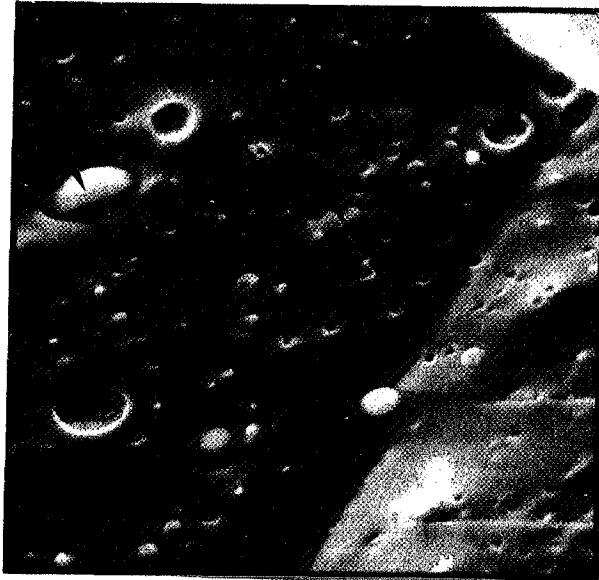


Fig. 31 - Surface intergranulaire d'un alliage binaire à 0,15 % de soufre, refroidi lentement au four après un maintien à 1250°C, observée au microscope à balayage

- A - Sulfures sphériques
  - B - Empreintes laissées par les sulfures déchaussées
  - C - Surface intergranulaire
- G = 1200

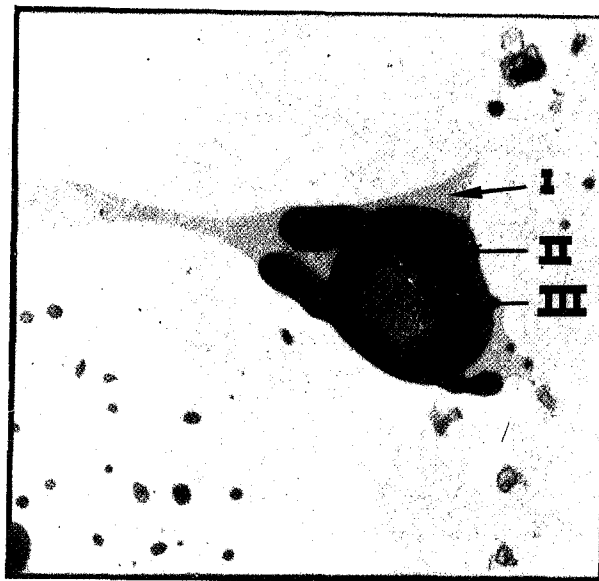


Fig. 32 - Micrographie d'un alliage fer-soufre-silicium-oxygène trempé à l'eau à partir de 1250°C et dont l'analyse chimique est la suivante : 0,3 % de soufre ; 0,4 % de silicium et 0,02 % d'oxygène

- I - Sulfure de fer
- II -  $\text{SiO}_2$
- III - 44 % de fer + 18 % de silicium + 1,5 % de soufre + oxygène

G = 500

### 3.23 - Fins précipités intragranulaires qui apparaissent au cours de la trempe

La taille de ces précipités est faible puisqu'elle ne dépasse pas 0,5  $\mu\text{m}$  en moyenne, et elle est indépendante de la teneur en soufre de l'alliage.

### 3.24 - Précipités intergranulaires qui apparaissent au cours d'un revenu isotherme au-dessous de la température eutectique de 988°C

Nous avons vu (cf. § 2.1 et 2.2) que la taille finale des précipités intergranulaires qui apparaissent au cours d'un revenu isotherme au-dessous de la température eutectique de 988°C, dans des alliages fer-soufre monophasés saturés en soufre, est de 2 à 3  $\mu\text{m}$  en moyenne. Les sulfures intergranulaires qui précipitent dans les mêmes conditions, dans des alliages biphasés, ont également une taille moyenne voisine de 3  $\mu\text{m}$ .

## 3.3 - MODE DE RUPTURE DES ECHANTILLONS A LA TEMPERATURE AMBIANTE

### 3.31 - Influence du traitement thermique

De petits échantillons cylindriques, entaillés, de 7 mm de diamètre, d'alliages dont les teneurs en soufre sont respectivement égales à 0,07 %, 0,15 % et 0,4 % ont été rompus à la température ambiante, après avoir subi l'un des traitements thermiques mentionnés dans le paragraphe 3.1. Leur surface de cassure a été observée au microscope électronique à balayage. Tous ces alliages, quel que soit le traitement thermique qu'ils ont subi, ont une rupture fragile.





Elle se produit sans déformation plastique le long des joints de grains austénitiques ou ferritiques. Cette rupture exclusivement intergranulaire se produit dans tout alliage fer-soufre de haute pureté, dès l'apparition de la phase sulfure.

### 3.32 - Influence de la teneur en soufre

Dans des alliages dont la teneur en soufre est supérieure à la limite de solubilité de cet élément dans le fer  $\gamma$ , c'est-à-dire  $500 \cdot 10^{-4}$  % environ, la rupture à l'ambiante est exclusivement intergranulaire quelle que soit la teneur en soufre. Ces alliages sont évidemment biphasés à toute température inférieure à  $1365^{\circ}\text{C}$ .

### 3.4 - CONCLUSION

Quatre types de sulfures existent dans les alliages dont la teneur en soufre est supérieure à la limite de solubilité de cet élément dans le fer  $\gamma$ . Deux d'entre eux sont intergranulaires, lamellaires ou globulaires. Ils sont lamellaires si le métal a subi une trempe à partir du domaine austénite + liquide, ils sont globulaires s'il a été refroidi lentement. Les sulfures intragranulaires sont de deux tailles différentes. La taille des uns varie entre trois et une dizaine de microns suivant la teneur en soufre de l'alliage. Celle des autres, qui apparaissent au cours de la trempe, ne dépasse pas  $0,5 \mu\text{m}$  en moyenne. Les alliages correspondants, biphasés dans toute l'étendue des domaines austénitique et ferritique, sont fragiles, et leur rupture à la température ambiante est exclusivement intergranulaire, quel que soit le traitement thermique qu'ils ont subi auparavant.



## CHAPITRE IV

### MORPHOLOGIE ET COMPOSITION DES SULFURES

#### DANS DES ALLIAGES TERNAIRES

#### FER-SOUFRE-ELEMENT D'ADDITION

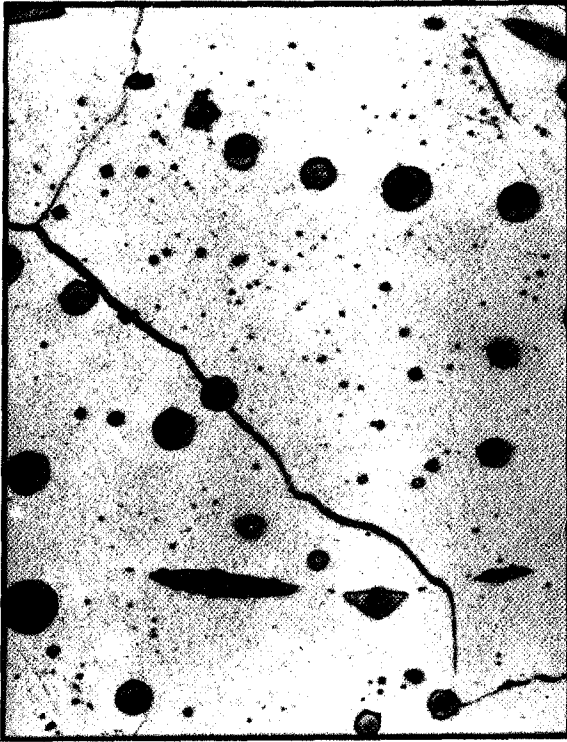
Les sulfures présents dans des alliages industriels sont en général complexes. Les éléments qui se combinent au soufre et à l'oxygène du métal pour former des oxy-sulfures ont une affinité plus grande pour le soufre que le fer. Cette affinité peut être modifiée d'une part par la présence de la matrice ferritique (diminution du coefficient d'activité) ou par l'addition d'autres éléments d'alliage.

Nous allons comparer l'influence de quelques éléments comme le silicium, le molybdène, le carbone, l'aluminium et le manganèse, sur la forme et la composition des sulfures dans des alliages ternaires de haute pureté. Trois types d'influence sont possibles.

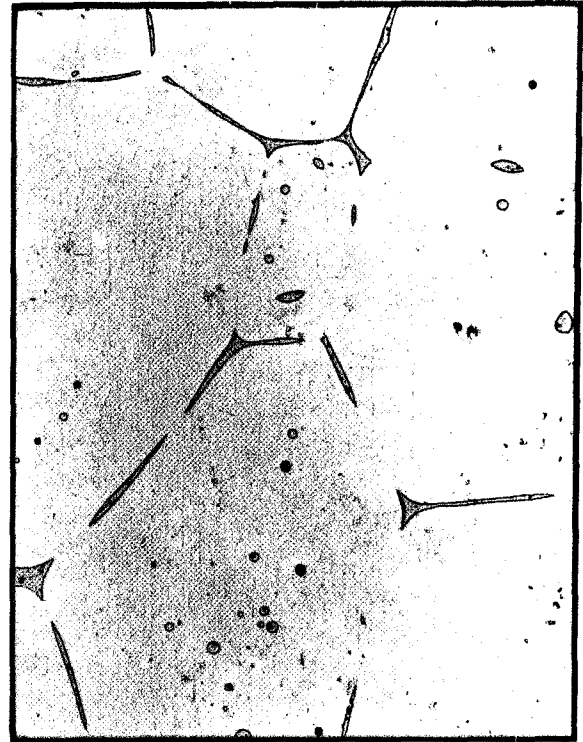
#### 4.1 - ELEMENTS QUI NE MODIFIENT NI LA MORPHOLOGIE NI LA COMPOSITION DU SULFURE DE FER

##### 4.11 - Addition de silicium

Une série d'alliages de haute pureté fer-soufre-silicium a été préparée par fusion en nacelle métallique refroidie. La teneur en soufre de ces

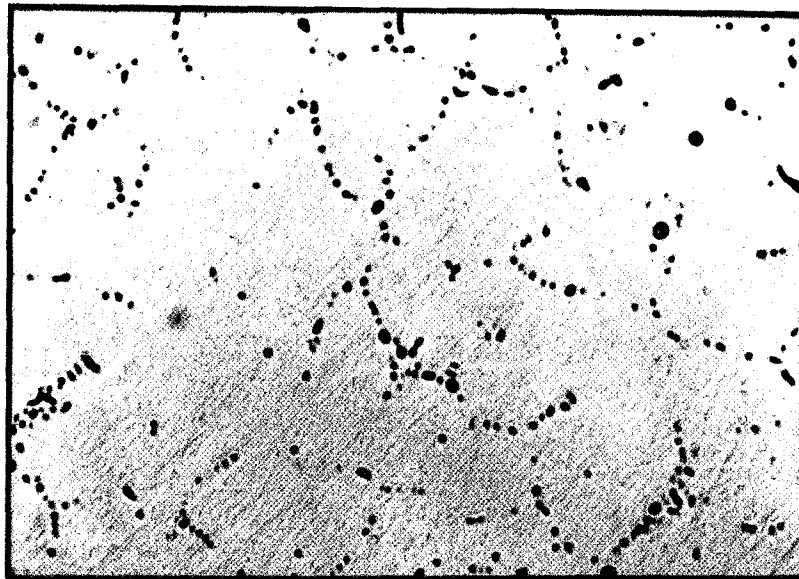


$$\frac{Al}{S} = 0$$



$$\frac{Al}{S} = 2$$

Fig. 33 - Influence de l'addition d'aluminium sur la morphologie des sulfures dans des alliages à 0,3 % de soufre  
G = 400



$$\frac{Al}{S} = 25$$

Fig. 34 - Précipités intergranulaires dans des alliages fer-soufre-aluminium à 0,3 % de soufre  
G = 400

alliages est comprise entre 0,25 % et 0,3 %. Celle en silicium ne dépasse pas 0,4 %. Après solidification le métal subit un maintien de 3 h à 1250°C, sous atmosphère protectrice d'argon à 20 % d'hydrogène, puis il est soit trempé à l'eau, soit refroidi lentement au four.

L'addition de silicium ne change ni la composition ni la morphologie du sulfure de fer. Même pour un rapport atomique  $\frac{\text{Si}}{\text{S}}$  de 19, et quel que soit le traitement thermique subit par le métal, les sulfures contiennent 33 % de soufre et 67 % de fer. Cela peut s'expliquer par une faible affinité du silicium pour le soufre en absence d'oxygène. L'une des conditions pour que le silicium entre dans la composition des sulfures est en effet la présence d'oxygène dans le métal. Dans ce cas les sulfures sont globulaires et se composent de trois phases distinctes : sulfure de fer, silice et sulfo-silicate de fer [Fig. 32].

#### 4.12 - Addition de molybdène

L'addition de molybdène à un alliage fer-soufre de haute pureté contenant 0,3 % de soufre, jusqu'à une teneur de 5 %, correspondant à un rapport atomique  $\frac{\text{Mo}}{\text{S}}$  de 5,5, ne change ni la composition du sulfure de fer, ni sa morphologie. Nous verrons (cf. § 4.42) que cette addition change néanmoins l'aspect de la cassure du métal rompu à la température ambiante.

#### 4.13 - Addition de carbone

L'addition de carbone à un alliage fer-soufre diminue la fragilité du métal [33,34]. Le carbone, dont le rayon atomique est relativement petit, ségrège aux joints de grains dont il renforce les liaisons atomiques. Il ne change pas la composition des sulfures, mais semble favoriser la formation des sulfures lamellaires, surtout dans les aciers ferritiques. On peut penser que cela résulte d'un abaissement par le carbone de la tension superficielle des sulfures.

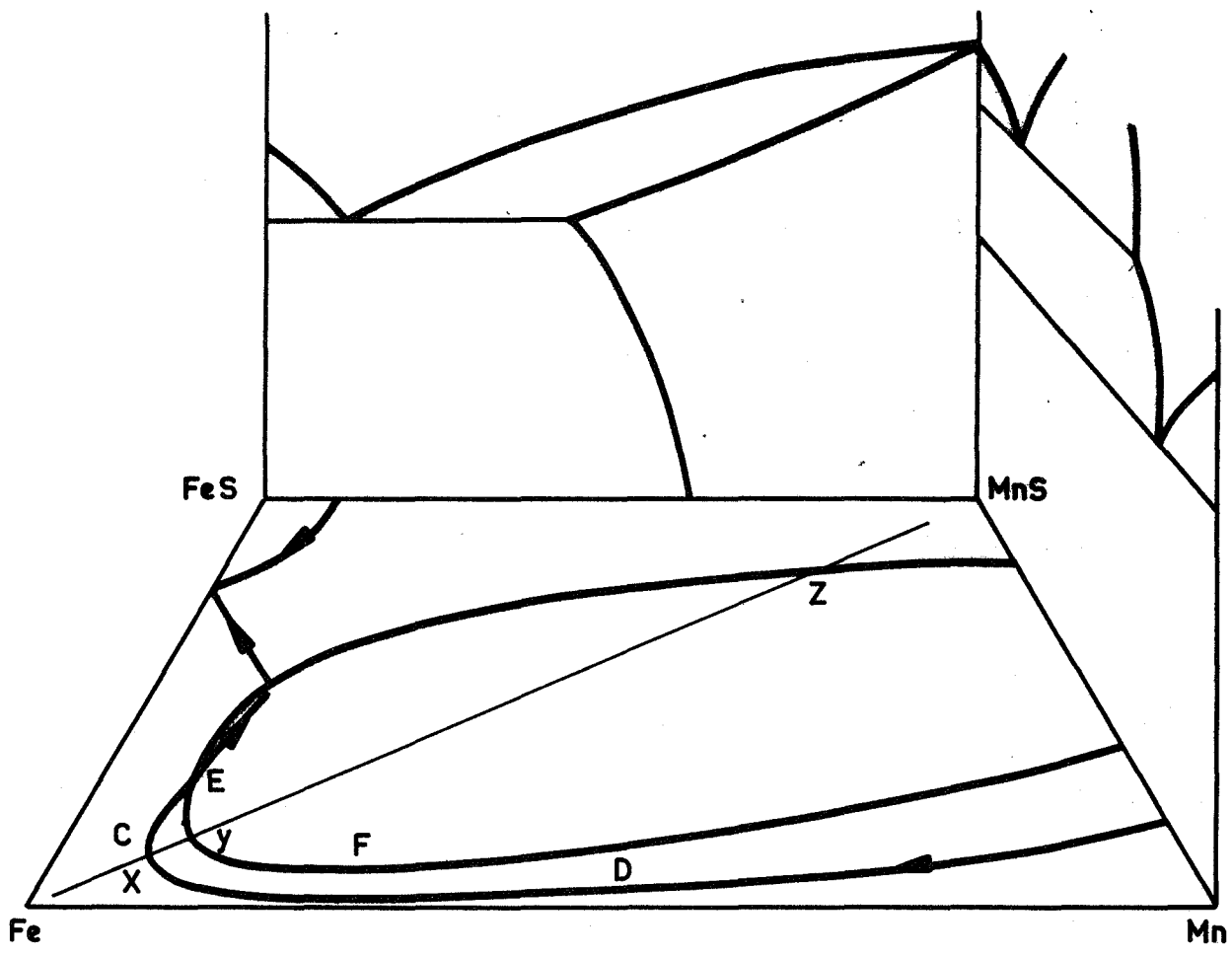


Fig. 35 - Surface du liquidus du système Fe-FeS-Mn-MnS [43]

## 4.2 - ADDITION D'ALUMINIUM

### 4.21 - Augmentation de la quantité de sulfures intergranulaires lamellaires

Lorsqu'à un alliage contenant 0,3 % de soufre, on ajoute jusqu'à 1,5 % d'aluminium, ce qui correspond à un rapport atomique  $\frac{Al}{S}$  égal à 5, on observe la précipitation, au sein de l'alliage, du seul sulfure de fer. Bien que l'aluminium n'entre pas dans la composition de cette phase, il favorise pourtant la formation de sulfures intergranulaires dans une matrice austénitique [Fig. 33].

### 4.22 - Modification de la composition du sulfure

Si dans l'alliage contenant 0,3 % de soufre le rapport atomique Al/S dépasse la valeur de 5, les sulfures deviennent biphasés. L'une des phases, d'aspect plus clair que l'autre, est un sulfure de fer contenant 33 % de soufre et 67 % de fer. L'autre contient 33 % de soufre, 27 % de fer et 20 % d'aluminium lorsque le rapport atomique Al/S vaut 12,5. Lorsque ce rapport atteint 25, ce qui correspond à une addition de 6 % d'aluminium dans un fer à 0,3 % de soufre, le sulfure de fer disparaît au profit de précipités intergranulaires, qui contiennent cette fois 10 % de soufre, 30 % de fer et 30 % d'aluminium. Ces précipités semblent monophasés au microscope optique [Fig. 34]. Les 30 % qui n'ont pu être déterminés à la microsonde sont vraisemblablement de l'oxygène, étant donné la pureté de nos alliages en autres éléments. Cet oxygène peut avoir été fixé par l'aluminium au cours de la fusion en nacelle métallique.

Malgré l'atmosphère réductrice de fusion et les précautions prises pour éviter la réoxydation du métal, nous obtenons toujours des précipités de même composition. Il est difficile de se prononcer sur la nature exacte de ce



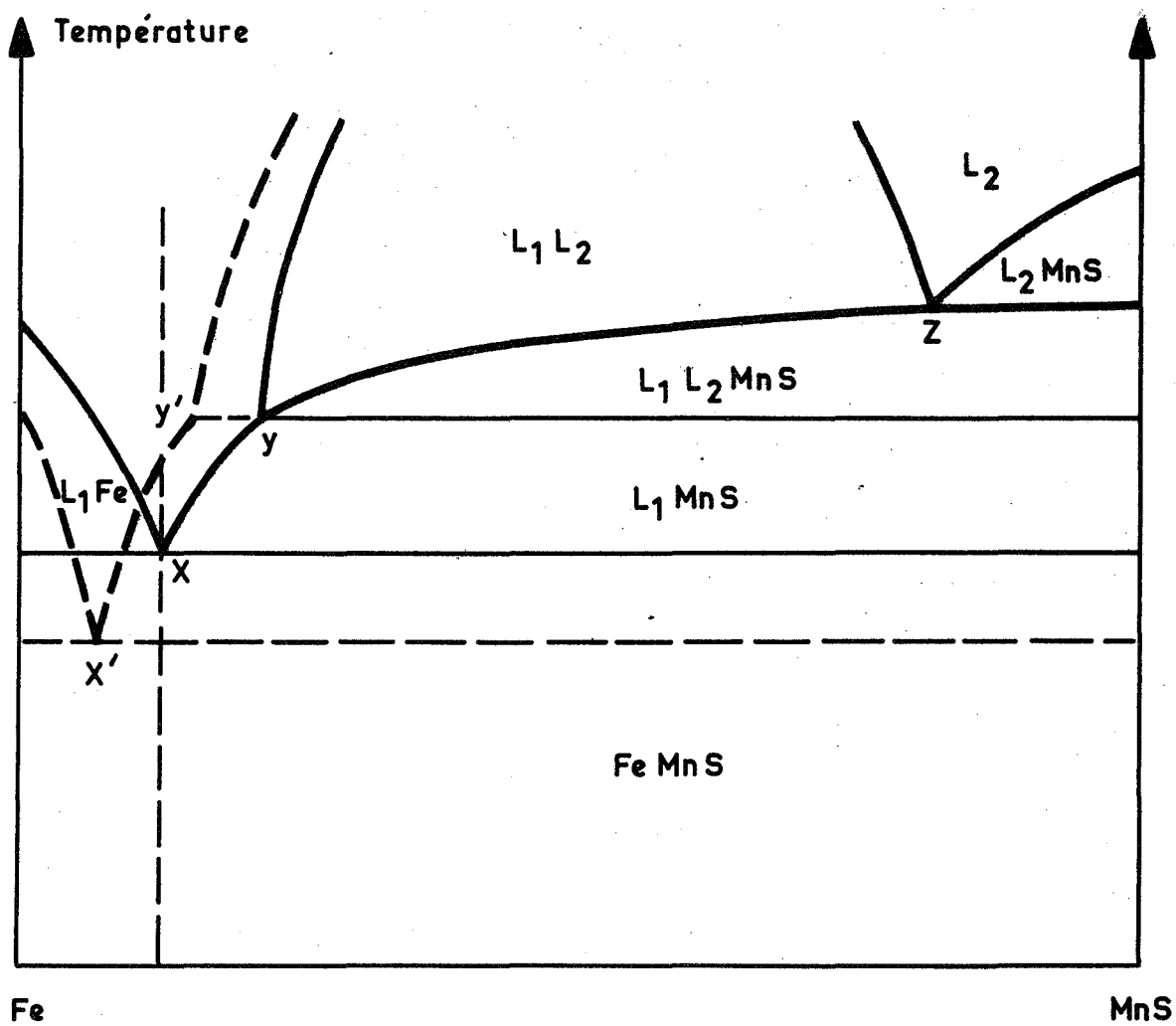


Fig. 36 - Section Fe-MnS du diagramme de phases Fe-FeS-MnS-Mn [Fig. 35]

composé qui contient quatre éléments et qui semble monophasé. En tout cas nous n'avons pas pu déceler la présence du sulfure d'aluminium  $Al_2S_3$  [35], qui est susceptible d'exister. Le comportement de l'aluminium vis-à-vis du soufre dans une matrice ferritique est différent de celui du manganèse que nous étudions plus loin. Cette différence est liée à la diminution du coefficient d'activité de l'aluminium en présence de fer [36].

L'influence de l'aluminium est analogue à celle du titane ou du chrome [37 à 39].

#### 4.3 - ADDITION DE MANGANESE

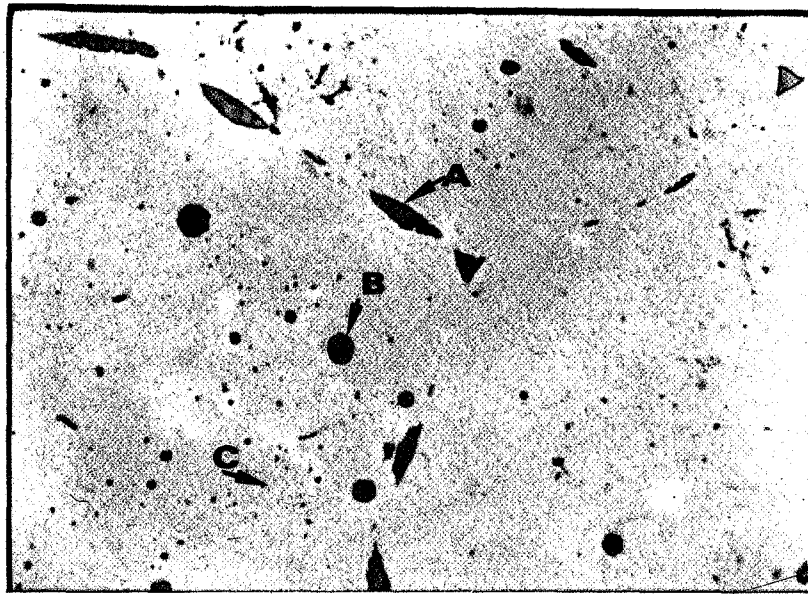
##### 4.31 - Système Fe-S-Mn

Le diagramme Fe-S-Mn [40,41] montre qu'en présence de manganèse, le fer et le soufre cessent d'être entièrement miscibles à l'état liquide [Fig. 35 et 36]. La solubilité du soufre dans le fer solide diminue en plus lorsque la teneur en manganèse augmente [23].

Le sulfure de manganèse  $MnS$  fond à  $1620^{\circ}C$ , sensiblement plus haut que le sulfure de fer  $FeS$  qui fond à  $1190^{\circ}C$ . Ces sulfures forment un eutectique dont le point de fusion est de  $1180^{\circ}C$  [40,42].

La solubilité de  $FeS$  dans  $MnS$  est de 75 % à la température eutectique, et elle diminue avec la température pour atteindre 25 % à l'ambiante. Le sulfure de manganèse est par contre peu soluble dans le sulfure de fer, puisque sa solubilité ne dépasse pas 3 %.

L'existence d'un vaste domaine de solution solide de  $FeS$  dans  $MnS$ , dont le solidus est compris entre  $1180^{\circ}C$  et  $1620^{\circ}C$ , permet de supprimer par addition de manganèse la fragilité à chaud que le soufre confère au métal.

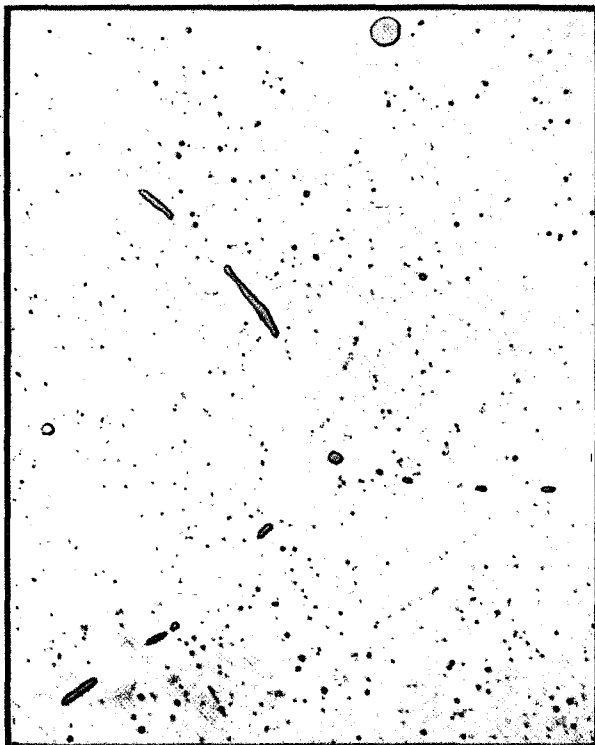


$$\frac{\text{Mn}}{\text{S}} = 0,5$$

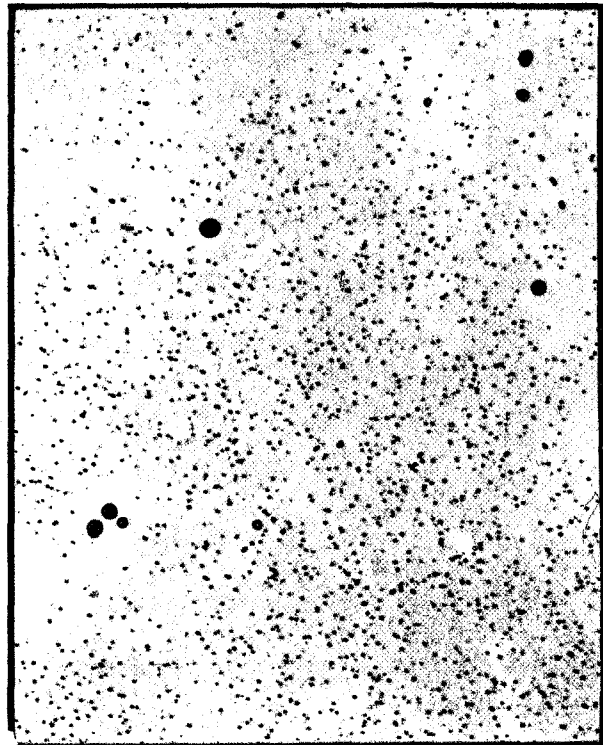
Fig. 37 - Aspect micrographique d'un alliage fer-soufre-manganèse à 0,3 % de soufre

- A - Sulfures intergranulaires lamellaires
- B - Sulfures intragranulaires globulaires
- C - Fins précipités intragranulaires

G = 1000



$$\frac{\text{Mn}}{\text{S}} = 2$$



$$\frac{\text{Mn}}{\text{S}} = 6$$

Fig. 38 - Aspects micrographiques d'un alliage fer-soufre-manganèse à 0,3 % de soufre

G = 1000

Dans les aciers industriels qui contiennent parfois jusqu'à 0,3 % de soufre, le manganèse forme trois types de sulfures [43,44] : les sulfures globulaires constituent le type 1 ; les sulfures intergranulaires en chapelets qui se forment par réaction eutectique constituent le type 2 ; enfin les sulfures intragranulaires à arêtes vives qui se forment en principe dans le métal liquide constituent le type 3.

Contrairement aux aciers industriels, les alliages de haute pureté fer-soufre-manganèse à 0,3 % de soufre, ne forment que deux types de sulfures [45]. Les uns sont intragranulaires et globulaires, les autres intergranulaires. Les sulfures du type 3, tels qu'on en rencontre dans les aciers industriels, n'y apparaissent pas.

#### 4.32 - Sulfures intergranulaires mixtes de fer et de manganèse

Les sulfures intergranulaires se solidifient aux joints de grains d'austénite. Ils ont une forme lamellaire [Fig. 37] et existent dans les alliages fer-soufre-manganèse à 0,3 % de soufre tant que le rapport atomique  $\frac{\text{Mn}}{\text{S}}$  ne dépasse pas 2,5 [Fig. 38]. Ils contiennent relativement peu de manganèse puisque leur teneur en cet élément n'est qu'au maximum de 27 %. Observés au microscope optique, ils semblent monophasés. Leur température relativement basse rend le métal rouverin, c'est-à-dire difficile à forger.

#### 4.33 - Sulfures intragranulaires

Ces sulfures sont globulaires et riches en manganèse puisqu'ils en contiennent plus de 27 %.

La figure 39 représente la variation de la teneur en manganèse dans les sulfures en fonction du rapport atomique  $\frac{\text{Mn}}{\text{S}}$  de l'alliage. D'après les dosages portés sur cette figure et les observations micrographiques, on peut énoncer

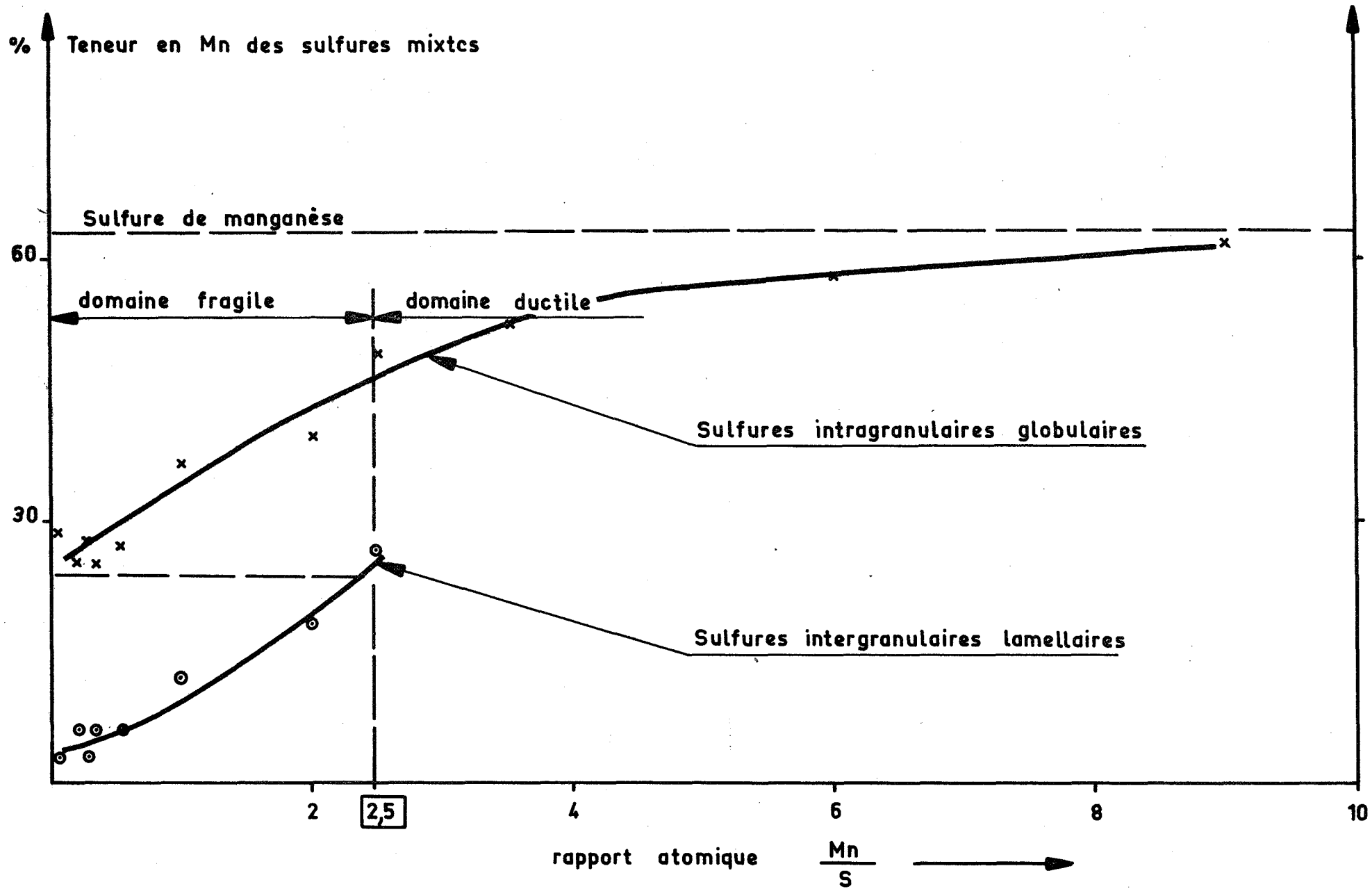


Fig. 39 - Teneur en manganèse des sulfures mixtes FeS-MnS en fonction du rapport atomique  $\frac{Mn}{S}$  de l'alliage

les constatations suivantes :

- Les sulfures qui précipitent aux joints de grains austénitiques disparaissent au profit de sulfures intragranulaires lorsque le rapport  $\frac{\text{Mn}}{\text{S}}$  dépasse 2,5.

- Les sulfures intragranulaires riches en manganèse existent dans toute l'étendue des concentrations en manganèse.

- Pour de fortes teneurs en manganèse de l'alliage, la concentration en cet élément dans le sulfure atteint 61 %.

La teneur en soufre des sulfures intergranulaires ou intragranulaires est voisine de 33 %, quelle que soit leur teneur en manganèse ou en fer.

Les sulfures intragranulaires du type 1 de la classification généralement employée [43,44], ont deux tailles différentes. La taille des uns est de quelques microns, celle des autres ne dépasse pas 1  $\mu\text{m}$ . Le nombre de ces derniers augmente avec la teneur en manganèse [Fig. 37 et 38]. Leur analyse à la microsonde est difficile à cause de leur petite taille, mais une analyse linéaire montre qu'ils sont riches en manganèse.

#### 4.34 - Affinité du manganèse pour le soufre

Les éléments qui d'habitude entrent dans la composition des sulfures se différencient par leur affinité pour le soufre. L'affinité relative détermine l'aptitude d'un élément à se combiner au soufre en présence d'un autre élément. Une étude faite sur les aciers inoxydables austénitiques [46] a permis de déterminer les affinités relatives pour le soufre d'un certain nombre d'éléments d'addition tels que titane, zirconium, manganèse, chrome, molybdène etc... Ces affinités dépendent de la nature et de la proportion des éléments d'addition. Le métal le plus avide de soufre qui est couramment ajouté aux aciers spéciaux est le titane. Sur la figure 40 nous avons essayé de déterminer l'affinité du manganèse pour le soufre par rapport au fer, en nous basant sur les résultats d'analyse des

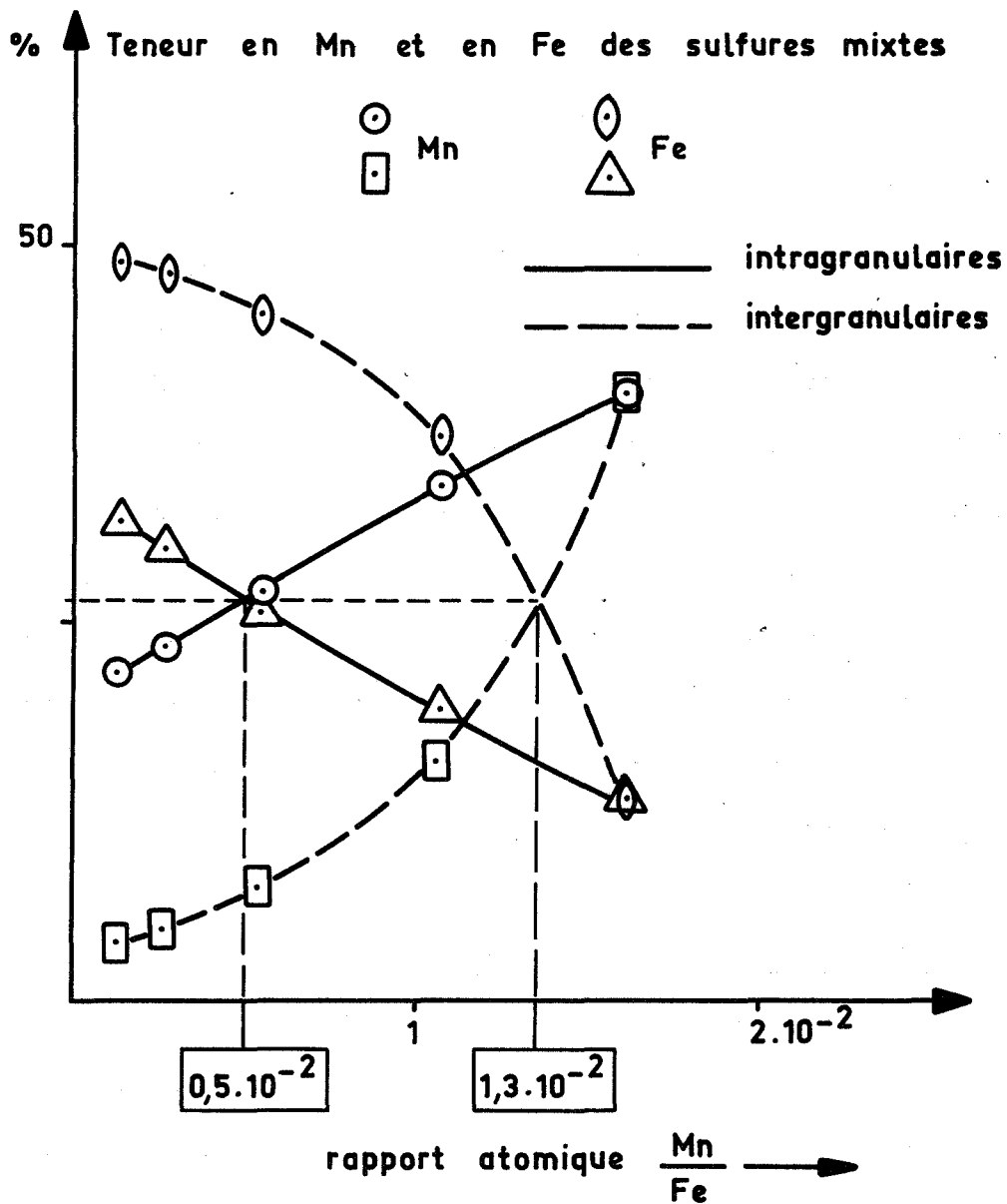


Fig. 40 - Teneurs atomiques en manganèse et en fer des sulfures mixtes, en fonction du rapport atomique  $\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}}$  de l'alliage

sulfures mixtes. L'intersection de deux courbes sur cette figure fournit, pour la même concentration atomique en fer et en manganèse dans le sulfure, le rapport des concentrations atomiques de ces éléments dans l'alliage. C'est une méthode quantitative d'appréciation des affinités relatives pour le soufre d'éléments d'addition. Ces affinités déterminent la nature et le type des sulfures qui se forment dans le métal.

#### 4.35 - Hypothèse sur le mode d'apparition des sulfures mixtes de fer et de manganèse

Deux types de sulfures ont été observés dans les alliages de haute pureté fer-soufre-manganèse : des sulfures intergranulaires pauvres en manganèse et des sulfures intragranulaires riches en manganèse. Les premiers précipitent dans le fer solide, c'est-à-dire au-dessous de 1500°C. Les seconds pourraient au contraire se former dans le métal liquide.

Considérons le diagramme de phases Fe-MnS représenté sur la figure 36. Dans les alliages dont le point figuratif traverse la ligne xy apparaissent des sulfures intergranulaires.

Dans les alliages plus riches en manganèse, dont le point figuratif traverse la ligne xy, située à droite du point eutectique, peuvent apparaître des précipités de sulfure alors que le métal est encore liquide [44,47].

Les sulfures pauvres en manganèse qui précipitent par réaction eutectique à 1180°C peuvent s'enrichir en manganèse au cours d'un maintien à température plus basse. En effet l'affinité du manganèse pour le soufre croît par rapport à celle du fer lorsque la température baisse ; on aura donc lors du maintien formation de sulfure de manganèse aux dépens du sulfure de fer [48]. On a effectivement observé, dans des aciers de construction au tellure [49], des sulfures mixtes plus riches en manganèse après un refroidissement lent qu'après un refroidissement rapide. Nous n'avons pas pu observer ce phénomène dans nos alliages, peut-être en raison de leur pureté.



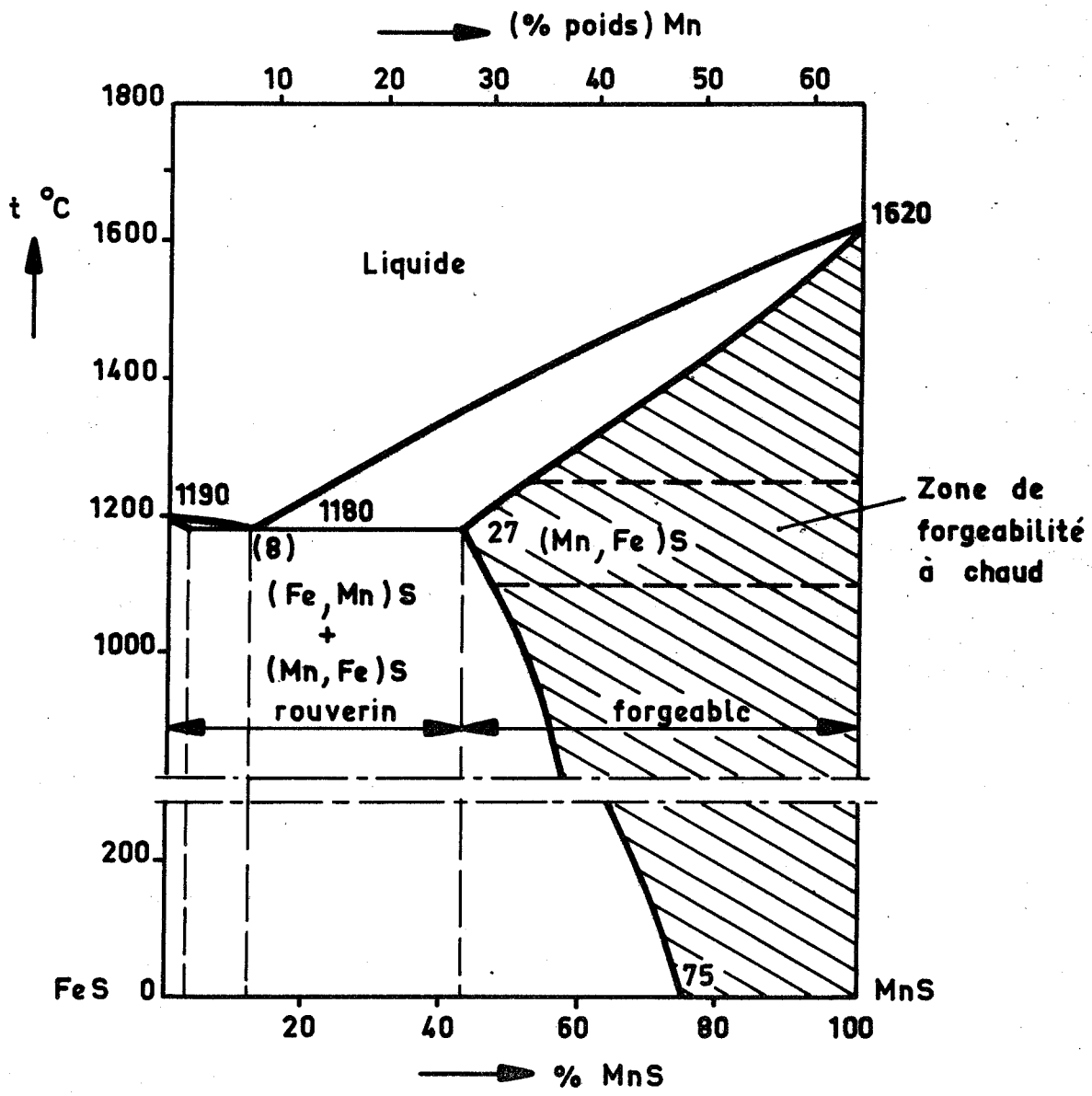


Fig. 41 - Diagramme de phases du système FeS-MnS [40,41,42]

#### 4.36 - Disparition de la fragilité du métal. Essais de laminage à 1150°C

L'accroissement de la teneur en manganèse s'accompagne de la disparition des sulfures intergranulaires pauvres en cet élément, et de la suppression simultanée de la fragilité du métal. Pour un rapport atomique  $\frac{\text{Mn}}{\text{S}}$  de 2,5, le métal passe du domaine fragile au domaine ductile ; il devient forgeable aussi bien à froid qu'à chaud [Fig. 41].

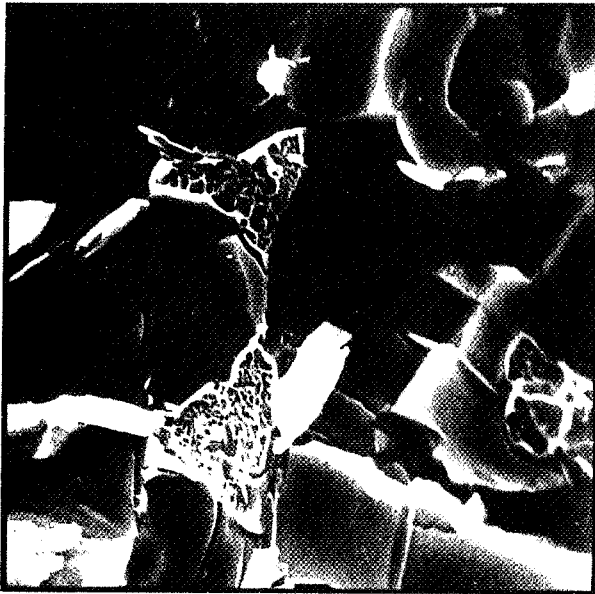
Ce fait a été vérifié par l'examen des surfaces de cassure d'échantillons rompus à l'ambiante, et par l'appréciation de la forgeabilité des alliages grâce à des essais de laminage à 1150°C, effectués à l'aide d'éprouvettes cylindriques de 7 mm de diamètre et 4 mm de hauteur. Les résultats de ces essais montrent que :

- Les alliages dans lesquels le rapport atomique  $\frac{\text{Mn}}{\text{S}}$  est inférieur à 1, commencent à se fissurer pour un taux de réduction inférieur à 25 %.
- Les alliages dans lesquels le rapport  $\frac{\text{Mn}}{\text{S}}$  est compris entre 1 et 2 se fissurent lorsque le taux de réduction atteint 50 %.
- Les alliages dans lesquels le rapport  $\frac{\text{Mn}}{\text{S}}$  est supérieur à 2,5 sont parfaitement forgeables : ils ne présentent aucune fissure après des réductions dont le taux dépasse 80 %.

#### 4.4 - MODE DE RUPTURE DES ALLIAGES A LA TEMPERATURE AMBIANTE

Des échantillons ont été rompus à la température ambiante après avoir subi un examen micrographique et une analyse à la microsonde. Leurs surfaces de cassure ont été ensuite examinées au microscope électronique à balayage.

On peut déceler trois modes de rupture : la rupture fragile exclusivement intergranulaire, la rupture mixte partiellement intergranulaire, et enfin la rupture ductile.

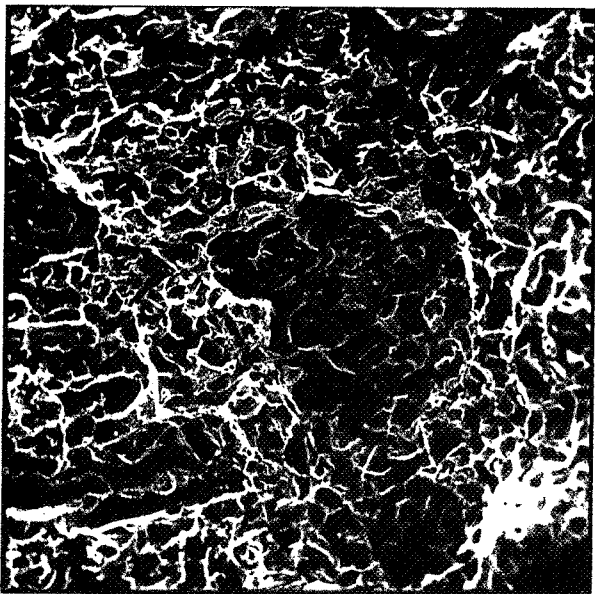


$$\frac{\text{Si}}{\text{S}} = 1,5$$



$$\frac{\text{Mo}}{\text{S}} = 1,2$$

Fig. 42 - Aspects, au microscope à balayage, de cassures d'alliages ternaires à 0,3 % de soufre rompus à l'ambiante  
G = 500



$$\frac{\text{Al}}{\text{S}} = 2$$



$$\frac{\text{Mn}}{\text{S}} = 1,5$$

Fig. 43 - Aspects, au microscope à balayage, de cassures d'alliages ternaires à 0,3 % de soufre rompus à l'ambiante  
G = 500

#### 4.41 - Rupture fragile

Cette rupture exclusivement intergranulaire se produit à l'ambiante dans les alliages binaires dont la teneur en soufre est supérieure à  $500 \cdot 10^{-4}\%$ , et quel que soit le traitement thermique qu'il a subi [Fig. 28 et 29].

C'est la ségrégation du soufre qui favorise la décohésion sans déformation plastique le long des anciens joints de grains austénitiques, qui peuvent d'ailleurs coïncider fortuitement avec les joints de grains ferritiques.

#### 4.42 - Rupture mixte

L'addition de silicium, de molybdène, de carbone, d'aluminium ou de manganèse à un alliage fer-soufre change le caractère de la rupture. Elle n'est plus entièrement intergranulaire, mais mixte.

L'influence de ces éléments, dont certains n'ont pas d'action notable sur la morphologie des sulfures, s'exerce sans doute au niveau de l'énergie de cohésion des joints de grains.

La rupture mixte n'intervient qu'après une déformation de la matrice autour des inclusions. Sur la figure 42 qui représente des surfaces de cassure d'alliages fer-soufre-silicium et fer-soufre-molybdène, observées au microscope à balayage, on peut distinguer des "puits" autour des inclusions, formés par la déformation de la matrice avant la rupture.

L'addition de silicium augmente moins la proportion de rupture intragranulaire que celle de molybdène ou de carbone.

Quant à l'aluminium, son addition au fer-soufre affine les grains et rend la rupture en grande partie intragranulaire [Fig. 43].



#### 4.43 - Rupture ductile

Dans les alliages fer-soufre-manganèse à 0,3 % de soufre, dont le rapport atomique  $\frac{Mn}{S}$  est supérieur à 2,5, la rupture à l'ambiante est exclusivement ductile. Elle est intragranulaire et n'intervient qu'après une forte déformation plastique. Le soufre qui est à l'origine de la fragilité du fer se trouve ici combiné au manganèse dans des sulfures riches en cet élément. Ces sulfures se sont formés dans le métal liquide et de ce fait se retrouvent à l'intérieur des grains.

#### 4.5 - CONCLUSION

La composition et la morphologie des sulfures peuvent être modifiées par l'addition d'un élément d'alliage. Certains éléments, comme le silicium, le molybdène ou le carbone, ajoutés séparément à un alliage binaire à 0,3 % de soufre, ne modifient pas la morphologie du sulfure de fer d'une façon notable.

Ces éléments, dont l'affinité pour le soufre est faible par rapport à celle du fer, n'entrent pas dans la composition des sulfures. Ils changent néanmoins l'aspect de la cassure des échantillons rompus à l'ambiante : elle n'est plus entièrement intergranulaire comme dans les alliages binaires fer-soufre.

L'aluminium a une affinité relativement élevée pour le soufre, mais n'entre pas facilement dans la composition des sulfures. Ajouté à l'alliage à 0,3 % de soufre, il n'entre pas dans la composition des sulfures tant que le rapport atomique  $\frac{Al}{S}$  ne dépasse pas 5, mais il favorise la précipitation de sulfures intergranulaires lamellaires. Lorsque le rapport  $\frac{Al}{S}$  est compris entre 5 et 25, les sulfures comportent deux phases, dont l'une contient de l'aluminium. Pour le rapport  $\frac{Al}{S} = 25$  les sulfures deviennent exclusivement intergranulaires ;



ils se composent de 10 % de soufre, 30 % de fer, 30 % d'aluminium et probablement d'oxygène ; ils semblent monophasés.

Le manganèse a une grande affinité pour le soufre et entre par contre facilement dans la composition des sulfures. Il forme deux types de sulfures dans un alliage de haute pureté. Des sulfures intergranulaires pauvres en manganèse précipitent dans le fer solide tant que le rapport atomique  $\frac{\text{Mn}}{\text{S}}$  ne dépasse pas 2,5. Pour un rapport  $\frac{\text{Mn}}{\text{S}}$  supérieur à 2,5, seuls précipitent, dans le métal liquide cette fois, des sulfures riches en manganèse qui forment les globules intragranulaires. Leur teneur en manganèse est supérieure à 27 %, et atteint 61 % pour un rapport  $\frac{\text{Mn}}{\text{S}}$  voisin de 10 dans l'alliage. Les sulfures intragranulaires mixtes ont deux tailles différentes : la taille des uns est de l'ordre de quelques microns, celle des autres ne dépasse pas 1  $\mu\text{m}$ .

La disparition des sulfures intergranulaires pauvres en manganèse, et à point de fusion relativement bas, fait passer le métal d'un état fragile à un état ductile, aussi bien à froid qu'à chaud.





## CONCLUSION GENERALE

L'étude des sulfures dans des alliages de fer de haute pureté nous a demandé d'abord de trouver une technique de fusion, permettant une purification ultime du fer et l'élaboration de ses alliages.

A une éponge de fer pur obtenue par extraction chimique, nous faisons subir, par fusion en nacelle métallique refroidie horizontale, une purification ultime en gaz et en carbone. Cette purification se fait par l'atmosphère de fusion. Le fer ainsi obtenu sous forme compacte ne contient pas plus de  $10 \text{ à } 20 \cdot 10^{-4} \%$  d'impuretés totales, et sert à l'élaboration d'alliages de haute pureté. Des alliages binaires ou ternaires s'obtiennent en ajoutant au fer, pendant la fusion en nacelle métallique, un ou deux éléments d'addition. Le barreau ainsi obtenu est en général hétérogène. On peut l'homogénéiser grâce à une technique dite de "nivellement par zone fondue", qui consiste à répartir l'élément d'addition le long du barreau en tenant compte de son coefficient de partage, de telle sorte qu'après le passage de la zone fondue sa répartition soit uniforme. Il peut être aussi homogénéisé par diffusion de l'élément d'alliage au cours d'un maintien à haute température. Si l'étude n'exige qu'une faible quantité de métal, nous élaborons des barreaux dont la longueur ne dépasse pas celle de la zone fondue.

La première partie de notre travail a consisté à étudier la précipitation dans des alliages binaires fer-soufre. Un alliage dont la teneur en soufre ne dépasse pas  $500 \cdot 10^{-4} \%$ , c'est-à-dire la limite de solubilité de cet élément dans le fer  $\gamma$ , maintenu à  $1350^\circ\text{C}$  et trempé à l'eau, se trouve à l'état de solution solide sursaturée. Au cours d'un revenu il évolue vers l'équilibre par la précipitation de sulfure de fer.



Nous avons étudié cette précipitation au cours du revenu à 700°C de trois alliages qui contenaient respectivement  $150 \cdot 10^{-4} \%$ ,  $300 \cdot 10^{-4} \%$ , et  $450 \cdot 10^{-4} \%$  de soufre. Les précipités apparaissent exclusivement aux joints de grains ferritiques. La précipitation se divise en deux périodes. La première est une pré-précipitation qui se caractérise par l'apparition de fins précipités cohérents. La deuxième est la croissance des précipités qui deviennent incohérents. Elle aboutit à un état d'équilibre stable dans lequel les précipités n'augmentent plus ni en nombre ni en taille : celle-ci est alors en moyenne de 2  $\mu\text{m}$ .

D'autres températures de revenu ont été choisies pour étudier la cinétique de précipitation.

Au cours de revenus à 850°C, 930°C et 970°C la précipitation est encore exclusivement intergranulaire. Les précipités apparaissent aux joints de grains ferritiques ou austénitiques, selon que la matrice est ferritique ou austénitique à la température de maintien.

Nous avons calculé les énergies d'activation de la croissance des précipités de FeS dans des matrices ferritique et austénitique. Elles sont respectivement de  $47,5 \text{ kcal.mole}^{-1}$  et de  $50,2 \text{ kcal.mole}^{-1}$ . Ces valeurs sont proches de celles des énergies d'activation de la diffusion en volume du soufre dans le fer. On peut donc penser que le processus de précipitation est régi par la diffusion en volume du soufre. L'allure particulière de la courbe de croissance à 700°C laisse cependant supposer que dans un second temps la précipitation peut être commandée par la diffusion intergranulaire du soufre. Les atomes de soufre diffuseraient d'abord en volume vers les joints de grains où ils créeraient la surconcentration indispensable à l'apparition de premiers précipités. La croissance des précipités se ferait ensuite grâce au déplacement d'atomes de soufre dans les joints de grains.

Une précipitation très fine de sulfures intragranulaires est possible dans les alliages binaires fer-soufre. Elle se produit au cours d'une trempe, à la double condition que celle-ci soit pratiquée à partir du domaine biphasé, et



que la phase riche en soufre soit liquide. La taille de ces précipités intragranulaires est de l'ordre de  $0,1 \mu\text{m}$ .

Ils peuvent coalescer au cours d'un maintien au-dessous de la température eutectique de  $988^\circ\text{C}$ . Cette coalescence est très lente dans une matrice ferritique, puisqu'à  $750^\circ\text{C}$  elle ne s'observe qu'au bout d'une dizaine de jours. A  $930^\circ\text{C}$  elle n'exige par contre qu'une dizaine d'heures. La taille des précipités coalescés est d'environ  $3 \mu\text{m}$ .

La teneur en soufre de certains aciers industriels est bien supérieure à la limite de solubilité du soufre dans le fer  $\gamma$ , puisqu'elle peut atteindre  $0,4 \%$ . La morphologie des sulfures présents dans ces alliages a une grande importance à l'égard de certaines de leurs propriétés mécaniques.

Ce fait nous a conduit à étudier la morphologie des sulfures dans des alliages binaires dont la teneur en soufre est comprise entre  $0,05 \%$  et  $0,4 \%$ . Il existe dans ces alliages quatre types de sulfures. Deux d'entre eux sont intergranulaires, c'est-à-dire du type 2 d'après une classification souvent employée [37,43] et les deux autres sont intragranulaires c'est-à-dire du type 1. Les sulfures intergranulaires sont appelés ainsi parce qu'ils précipitent aux joints de grains d'austénite. Ils peuvent être lamellaires ou lenticulaires suivant que le métal a subi un refroidissement rapide ou lent après le maintien.

Ce changement de morphologie des sulfures avec le mode de refroidissement peut s'expliquer par la variation de l'énergie superficielle du sulfure de fer avec la température. Cette énergie est si faible à  $1300^\circ\text{C}$  que l'angle de mouillage du fer par le sulfure est voisin de zéro : à cette température les sulfures enveloppent entièrement les grains.

Les précipités intragranulaires sont toujours globulaires et ont deux tailles différentes. La taille des uns varie entre trois et une dizaine de microns suivant la teneur en soufre de l'alliage, celle des autres, qui apparaissent au cours de la trempe, ne dépasse pas  $0,5 \mu\text{m}$ . La composition de ces sulfures, indépendante du traitement thermique subi par l'alliage, est voisine de  $33 \%$



de soufre et 67 % de fer, est à peu près celle du composé FeS.

Les surfaces de cassure d'alliages rompus à la température ambiante montrent que la rupture est exclusivement intergranulaire, quel que soit le traitement thermique subi par le métal. Elle se fait par décohésion le long des anciens joints de grains austénitiques, ou le long des joints de grains ferritiques qui peuvent coïncider fortuitement avec les précédents.

L'étude de l'influence d'une addition sur la morphologie et la composition des sulfures a constitué la dernière partie de notre travail. Les éléments que nous avons ajoutés ont fait apparaître trois comportements. Le premier est celui des éléments qui ont une faible affinité pour le soufre et dont l'addition ne change ni la morphologie ni la composition des sulfures. C'est le cas du silicium qui, ajouté à un alliage binaire à 0,3 % de soufre, ne change rien aux sulfures même si le rapport atomique  $\frac{Si}{S}$  atteint une forte valeur. Le molybdène et le carbone n'ont pas non plus d'influence sur la morphologie des sulfures. Ces additions influent néanmoins sur le mode de rupture à l'ambiante du métal. Celle-ci n'est plus que partiellement intergranulaire.

Le deuxième comportement est celui d'éléments, comme l'aluminium, qui ont pour le soufre une affinité relativement importante, mais qui n'entrent dans la composition des sulfures que si une valeur critique du rapport atomique  $\frac{\text{élément d'addition}}{\text{soufre}}$  est atteinte. L'aluminium ajouté à l'alliage à 0,3 % de soufre ne se retrouve dans les sulfures que lorsque le rapport  $\frac{Al}{S}$  dépasse 5. Au-dessous de la concentration correspondante, il ne fait que favoriser la précipitation de sulfures intergranulaires lamellaires. Pour des rapports  $\frac{Al}{S}$  compris entre 5 et 25 les sulfures apparaissent constitués de deux phases dont l'une est le sulfure de fer, et l'autre un composé de soufre, de fer, d'aluminium et probablement d'oxygène fixé par l'aluminium au cours de la fusion. Lorsque le rapport  $\frac{Al}{S}$  est égal ou supérieur à 25, les sulfures deviennent monophasés et exclusivement intergranulaires ; ils se composent alors de 10 % de soufre, 30 % de fer, 30 % d'aluminium, et sans doute, 30 % d'oxygène. L'addition d'aluminium au





fer-soufre affine les grains et rend la surface de cassure assez régulière.

Le troisième comportement est celui d'éléments, comme le manganèse, qui ont une forte affinité pour le soufre et entrent facilement dans la composition des sulfures. Ajouté à un alliage binaire à 0,3 % de soufre, le manganèse forme des sulfures mixtes de fer et de manganèse. Les uns peuvent être dits intergranulaires car ils sont répartis le long des anciens joints de grains d'austénite, les autres sont des globules intragranulaires. Les sulfures intergranulaires sont pauvres en manganèse puisqu'ils n'en contiennent que 27 % au maximum ; les sulfures intragranulaires sont plus riches en cet élément. Les sulfures intergranulaires ont un point de fusion peu élevé et sont responsables de la fragilité du métal à chaud. Ils précipitent aux joints austénitiques tant que le rapport atomique  $\frac{\text{Mn}}{\text{S}}$  ne dépasse pas 2,5. Si ce rapport est supérieur on n'observe plus que la précipitation de sulfures intragranulaires riches en manganèse, qui apparaissent sans doute dans le métal liquide. Le nombre de petits précipités intragranulaires augmente avec le rapport  $\frac{\text{Mn}}{\text{S}}$ .

L'effet que produit sur la forgeabilité des alliages la disparition des sulfures intergranulaires, lorsque le rapport  $\frac{\text{Mn}}{\text{S}}$  dépasse 2,5, a été suivi au cours d'essais de laminage à 1150°C d'éprouvettes de 7 mm de diamètre et 4 mm de hauteur. Les résultats de ces expériences montrent que l'existence des seuls sulfures intragranulaires riches en manganèse assure à ces alliages une bonne forgeabilité.

L'étude morphologique des sulfures que nous avons effectuée dans des alliages de haute pureté, binaires ou ternaires, indique sans doute l'une des voies d'approche les plus simples des problèmes difficiles que posent les inclusions beaucoup plus complexes présentes dans les aciers industriels.



BIBLIOGRAPHIE
---------------

- [1] - C. BENEDICKS, H. LOFQUIST  
Non-Metallic inclusions in iron and steel  
London, Chapman and Hall, 1930
- [2] - R. CASTRO, A. PORTEVIN  
Rev. Mét. 1936, 7, 448
- [3] - T.R. ALLMAND  
Microscopic identification of inclusions in steel  
London, BISRA, 1962
- [4] - R. KIESSLING  
Non-Metallic inclusions in steel  
London, Percy Lund, Humphries, 1964
- [5] - VU QUANG KINH  
Mém. Sci. Rev. Mét. 1968, 65, 49
- [6] - T. WYJADLOWSKI, J. ROCHETTE, R. TARDY et J.Y. BOOS  
Mém. Sci. Rev. Mét. 1973, 70, 77
- [7] - J.M. DURANSEAUD, F. GAYTE, G. ODIN et C. GOUX  
C.R. Acad. Sci. 1969, 268C, 469
- [8] - A. BERGHEZAN, E. BULL SIMONSEN  
Trans. A.I.M.E., 1961, 221, 1029
- [9] - H.F. STERLING, R.W. WARREN  
Metallurgia, 1963, 404, 301
- [10] - F. MONTARIOL  
Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux  
de très haute pureté  
C.N.R.S., Paris, 1960, p. 45 (90ème Colloque International du C.N.R.S.,  
Paris, 1959)
- [11] - J. TALBOT, Ph. ALBERT, G. CHAUDRON  
C.R. Acad. Sci. 1957, 244, 1577
- [12] - J. LE HERICY  
C.R. Acad. Sci. 1960, 251, 1509
- [13] - J.P. LANGERON  
Ann. Chim. 1964, 9, 547
- [14] - M.J. BIGOT  
Thèse, Paris, 1969



- [15] - C.A. ZAPFFE  
Metals Handbook, A.S.M. Cleveland, 1948, 1208
- [16] - W.G. PFANN  
Zone Melting, John Wiley  
Sons. Inc. Chapman Hall Ltd. New-York, London, 1958, p. 153
- [17] - H. SCHILDKNECHT  
Zone Melting  
Academic Press New-York, London, 1966, p. 63
- [18] - K. FRIEDRICH  
Métallurgie 1910, 7, 257
- [19] - T. ROSENQUIST, B.L. DUNICZ  
Trans. A.I.M.E., 1952, 194, 604
- [20] - C. GOUX et J. MONTUELLE  
Mém. Sci. Rev. Mét. 1959, 56, 497
- [21] - J. CHIPMAN  
Fe-S Iron-Sulphur, Metals handbook,  
A.S.M. Cleveland, 1948, p. 1215
- [22] - T. WYJADLOWSKI, J.Y. BOOS et C. GOUX  
C.R. Acad. Sci. 1972, 274, 936
- [23] - E.T. TURKDOGAN, S. IGNATOWICZ et J. PEARSON  
J. Iron Steel Inst. 1955, 180, 349
- [24] - N.G. AINSLIE et A.U. SEYBOLT  
J. Iron Steel Inst. 1960, 194, 341
- [25] - L. PAULING  
J. Am. Chem. Soc. 1947, 69, 542
- [26] - Y. ADDA et J. PHILIBERT  
La diffusion dans les solides  
Presses Universitaires de France, Paris, 1966, Vol. I, p. 35
- [27] - L. DARKEN et R. GURRY  
Physical Chemistry of Metals  
Mc Graw-Hill, New-York, 1953, p. 466
- [28] - J. BURKE  
The kinetics of phase transformations in metals  
Pergamon Press, Oxford, 1965, p. 53
- [29] - J. BAGNOL, J.C. PIERI et E. BERGER  
C.R. Acad. Sci. 1971, 273C, 588
- [30] - H.J. SEEMAN et W. DICKENSCMEID  
Rev. Mét. 1952, 49, 379
- [31] - P. STARK, B.L. AVERBACH et M. COHEN  
Acta Mét. 1958, 6, 149



- [32] - A.C. KEH  
J. of Metals, 1956, 8, 950
- [33] - P. JOLLY et C. GOUX  
Mém. Sci. Rev. Mét., 1969, 66, 605
- [34] - P. JOLLY  
Met. Trans., 1971, 2, 341
- [35] - H. KANEKO, T. NISHIZAWA, K. TAMAKI  
Nippon Kinzoku Gakkai-Shi, 1961, 5, 328
- [36] - J.F. ELLIOTT, M. GLEISER et V. RAMAKRISHNA  
Thermochemistry for steelmaking  
Addison Werley, Massachusetts, 1963, 493
- [37] - C.E. SIMS  
Trans. A.I.M.E., 1959, 6, 367
- [38] - H. KANEKO, T. NISHIZAWA, K. TAMAKI  
Nippon Kinzoku Gakkai-Shi, 1960, 12, 837
- [39] - F.N. RHINES  
Phase diagrams in metallurgy  
Mc Graw-Hill, New-York, 1956, p. 72
- [40] - R. VOGEL, W. HOTOR  
Archiv für Eisenhüttenwesen, 1937, 11, 41
- [41] - E.J. LICKY  
J. of Metals, 1965, 7, 769
- [42] - SHIBATA et RIGAKUSHI  
Technical Reports Tokyo University, 1928, 7, 279
- [43] - W. DAHL, H. HENGSTENBERG et C. DUREN  
Stahl und Eisen, 1966, 13, 782
- [44] - P. MOHLA et J. BEECH  
J. of Iron and Steel Inst., 1969, 2, 177
- [45] - T. WYJADLOWSKI, J.Y. BOOS, P. POYET et C. GOUX  
C.R. Acad. Sci., 1973, 276, 383
- [46] - P. POYET et R. LEVEQUE  
Rev. Mét., 1967, 7, 653
- [47] - P. MOHLA et J. BEECH  
The British Foundryman, 1968, 12, 453
- [48] - J.R. BROWN  
J. of Iron Steel Inst., 1967, 2, 154
- [49] - M. HUGO, J. BELLOT, J. FREY et M. GANTOIS  
Rev. Mét., 1971, 6, 397







