



HAL
open science

Caractérisation et modélisation de la précipitation du carbure de niobium et du cuivre dans les aciers bas carbone

Fabien Perrard

► **To cite this version:**

Fabien Perrard. Caractérisation et modélisation de la précipitation du carbure de niobium et du cuivre dans les aciers bas carbone. Matériaux. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2004. Français. NNT: . tel-00007078

HAL Id: tel-00007078

<https://theses.hal.science/tel-00007078>

Submitted on 11 Oct 2004

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.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque

/ / / / / / / / / / /

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INPG

Spécialité : Science et Génie des Matériaux

préparée au **Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie Métallurgiques**

dans le cadre de *l'Ecole Doctorale Matériaux et Génie des Procédés*

présentée et soutenue publiquement

par

Fabien PERRARD

le 28 mai 2004

Titre :

Caractérisation et modélisation de la précipitation du carbure de niobium et du cuivre dans les aciers bas carbone

Directeurs de thèse :

Patricia Donnadiou
Alexis Deschamps

JURY

Mme Françoise Bley,	Présidente
M. Alain Barbu,	Rapporteur
Mme Elisabeth Gautier,	Rapporteur
M. Jean-Yves Buffière,	Examineur
Mme Patricia Donnadiou,	Directrice de thèse
M. Alexis Deschamps,	Directeur de thèse
M. Philippe Maugis,	Examineur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à adresser mes remerciements à Claude Bernard et Jean-Marc Chaix, directeurs successifs du LTPCM dans lequel cette thèse a été conduite.

Je remercie Elisabeth Gautier et Alain Barbu qui ont accepté la tâche de rapporter ce travail, ainsi que Jean-Yves Buffière et Françoise Bley pour avoir accepté de faire partie du jury.

Ce travail a pu être réalisé avec l'aide de nombreuses personnes, à la fois au LTPCM, à l'IRSID, à l'ESRF et à l'ILL, et aussi grâce aux nombreuses discussions avec les membres du CPR Précipitation. Je voudrais plus particulièrement remercier chaleureusement :

- Alexis pour son implication dans ce travail, sa présence, les nombreuses discussions constructives et son imagination débordante.
- Patricia pour sa disponibilité, sa pédagogie, ainsi que pour ses qualités de microscopiste (et notamment sa vision en trois dimensions...).
- Philippe pour ses conseils précieux sur la modélisation et ses qualités pédagogiques.
- A l'ESRF, le personnel de la ligne D2AM avec notamment Frederic, Françoise et Jean-Paul pour leur aide pour les expériences et le dépouillement des résultats. Je remercie également Peter Boesecke et Miles Hamilton de la ligne ID1 où une partie des expériences ont été conduites.
- A l'ILL, le personnel de la ligne D22 et notamment Charles Dewhurst pour son aide à la préparation des expériences et au dépouillement des résultats.
- Au LTPCM, les nombreuses personnes avec qui j'ai discuté : Yves, Chris, Hatem, Joël, Marc, Muriel et les autres, ainsi que le personnel administratif et technique du laboratoire et notamment Michèle, Jean-Louis, Béatrice, Alain Le Moulec.
- A l'IRSID, je souhaite tout d'abord remercier Patrick, mon « parrain » de l'IRSID qui m'a transmis une partie de son savoir faire pour l'étude des aciers. Je remercie ensuite tous ceux qui ont participé à cette étude (MEB-FEG, analyses chimiques, carburations, traitements thermiques à haute température, microsonde...).
- Enfin, je souhaite remercier M. Perez qui a conduit les essais de PTE sur le Fe-Cu.

Remerciements

Je remercie la «dream team» du midi qui m'a permis de progresser autant scientifiquement que culturellement et humoristiquement : François, Damien, John, Chris, Hatem, Eugène, Bemba, Marina, Hélène et les autres...

Enfin, je remercie Elen pour son soutien de chaque instant.

Table des matières

Table des matières.....	i
Introduction Générale.....	1
Chapitre I : Précipitation dans les alliages Fe-Nb-C et Fe-Cu.....	7
I.1. Le fer et la ferrite alpha.....	10
I.1.1. Les formes allotropiques du fer	10
I.1.2. Transformation de phase austénite - ferrite	10
I.2. Le système Fe–Nb–C	12
I.2.1. Diagrammes d'équilibre du système Fe-Nb-C	12
I.2.1.1. Système binaire Fer – Carbone	12
I.2.1.2. Système binaire Fer - Niobium	14
I.2.1.3. Système binaire Niobium – Carbone	14
I.2.1.4. Système ternaire Fe-Nb-C.....	14
I.2.2. Précipitation de NbC dans la ferrite.....	17
I.2.2.1. Propriétés physiques et mécaniques de NbC	17
I.2.2.2. Cristallographie de NbC	17
I.2.2.3. Relation d'orientation avec la matrice ferritique	18
I.2.2.4. Stoechiométrie des précipités	19
I.2.2.5. Energie d'interface.....	20
I.2.2.6. Sites de germination.....	22
I.2.2.7. Cinétiques de précipitation	24
I.2.3. Mécanismes de durcissement dans les alliages Fe-Nb-C	25
I.2.4. Bilan : Etat de lieux pour notre étude	27
I.3. Le système Fe-Cu	27
I.3.1. Diagramme de phase et solubilité.....	27
I.3.2. Séquence de précipitation	28
I.3.3. Cinétiques de précipitation	29
I.3.4. Bilan pour notre étude.....	30

I.4. Diffusion dans la ferrite de Fe, Nb, C et Cu	30
I.4.1. Autodiffusion du fer.....	30
I.4.2. Diffusion de Nb dans le fer.....	33
I.4.3. Diffusion de C dans le fer.....	34
I.4.4. Diffusion de Cu dans le fer.....	35
I.5. Modélisation de la précipitation	35
I.5.1. Précipitation homogène	36
I.5.1.1. Description de la précipitation par la théorie classique	36
I.5.1.2. Modèle de suivi du rayon moyen « DBpreci »	40
I.5.1.3. Modèle par classe « Multipréci ».....	44
I.5.1.4. Comparaison de DBpreci et Multipréci	45
I.5.2. Précipitation hétérogène.....	46
I.5.2.1. Modèles théoriques de précipitation sur les dislocations.....	46
I.5.2.2. Modèles existants.....	48
I.5.3. Bilan pour notre étude.....	49
Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales.....	51
II.1. Matériaux et traitements thermiques.....	54
II.1.1. Ternaire Fe-Nb-C.....	54
II.1.1.1. Matériaux	54
II.1.1.2. Traitements thermomécaniques	55
II.1.1.3. Caractérisation de la microstructure initiale	56
II.1.2. Binaire Fe-Cu.....	59
II.2. Outils de caractérisation de la microstructure locale	61
II.2.1. Microscopie optique.....	61
II.2.2. Microscopie électronique à balayage.....	61
II.2.3. Microscopie électronique en transmission.....	61
II.2.3.1. Technique d'imagerie	62
II.2.3.2. Lames minces.....	63
II.2.3.3. Répliques directes	64
II.3. Outils de caractérisation de la microstructure moyenne	64
II.3.1. Diffusion aux petits angles.....	64
II.3.1.1. Diffusion des neutrons aux petits angles	65
II.3.1.2. Diffusion des rayons X aux petits angles.....	74
II.3.1.3. Résumé : comparatif des deux techniques	81
II.3.2. Analyses chimiques par dissolution de la matrice	82
II.3.3. Pouvoir thermoélectrique (PTE).....	82

Chapitre III : Caractérisation de la précipitation de NbC en microscopie en transmission

III.1.	Description générale de l'état de précipitation	86
III.1.1.	Observations qualitatives	86
III.1.1.1.	Structure granulaire et densité de dislocations.....	86
III.1.1.2.	Cristallographie de NbC et relation d'orientation.....	88
III.1.1.3.	Etat de précipitation	91
III.1.2.	Etude quantitative	98
III.1.2.1.	Technique d'analyse d'image	98
III.1.2.2.	Résultats et interprétations.....	100
III.1.3.	Synthèse : Observation de l'état de précipitation	102
III.2.	Utilisation des analyses quantitatives pour simuler l'intensité diffusée en SANS	102
III.2.1.	Principe	103
III.2.2.	Influence des paramètres d'entrée	104
III.2.3.	Signal diffusé par des états de précipitation donnés	105
III.2.4.	Synthèse	106
III.3.	Précipitation sur les dislocations	107
III.3.1.	Observations des alignements de précipités	107
III.3.2.	Orientation des lignes de dislocation dans l'espace.....	109
III.3.3.	Synthèse : Configuration caractéristique	116
III.4.	Discussion.....	118
III.5.	Conclusion	120

Chapitre IV : Suivi quantitatif des cinétiques de précipitation de NbC et de Cu dans la ferrite.....121

IV.1.	Précipitation du carbure de niobium dans la ferrite	124
IV.1.1.	Suivi du rayon moyen et de la fraction volumique par SANS.....	124
IV.1.1.1.	Normalisation de la fraction volumique	124
IV.1.1.2.	Description générale des résultats.....	126
IV.1.1.3.	Discussion des résultats	128
IV.1.1.4.	Suivi du bobinage en conditions anisothermes	137
IV.1.1.5.	Synthèse	138

IV.2. Précipitation du cuivre dans la ferrite	138
IV.2.1. Introduction.....	139
IV.2.2. Essais de PTE et normalisation des résultats	139
IV.2.3. Cinétiques isothermes	142
IV.2.3.1. Influence de la température.....	142
IV.2.3.2. Influence de la composition	146
IV.2.3.3. Synthèse	147
IV.2.4. Cinétiques anisothermes	147
IV.2.4.1. Principe	148
IV.2.4.2. Influence de la température de réversion	149
IV.2.4.3. Influence de l'état initial	150
IV.2.4.4. Synthèse	152
IV.3. Conclusion	152

Chapitre V : Modélisation des cinétiques de précipitation de NbC et de Cu dans la ferrite.....153

V.1. Modélisation de la précipitation hétérogène de NbC.....	156
V.1.1. Présentation du modèle	156
V.1.1.1. Objectif et architecture du modèle	156
V.1.1.2. Hypothèses.....	156
V.1.2. Description du modèle	157
V.1.2.1. Germination et croissance.....	157
V.1.2.2. Croissance et coalescence	161
V.1.2.3. Passage d'un régime à l'autre	163
V.1.3. Ajustement du modèle	163
V.1.3.1. Ajustements sur les expériences	163
V.1.3.2. Etude paramétrique	166
V.1.3.3. Exemple : évolution des différents paramètres de la modélisation.....	170
V.1.4. Discussion : utilisation du modèle	172
V.1.4.1. Améliorations par rapport au modèle homogène.....	172
V.1.4.2. Prédiction du modèle pour d'autres aciers Fe-Nb-C.....	173
V.1.4.3. Influence du temps de montée en température	174
V.1.4.4. Résultats en anisotherme : Suivi du bobinage	175
V.1.4.5. Discussion des hypothèses du modèle	176
V.1.5. Synthèse : Précipitation dans le système Fe-Nb-C	180

V.2. Modélisation de la précipitation du cuivre	180
V.2.1. Introduction : Méthode suivie.....	180
V.2.2. Ajustement avec les expériences anisothermes	180
V.2.2.1. Etude paramétrique.....	180
V.2.2.2. Ajustements sur les expériences	181
V.2.3. Discussion.....	183
V.2.3.1. Cinétiques isothermes	184
V.2.3.2. Influence de la vitesse de montée en température	184
V.2.3.3. Influence de la composition.....	186
V.2.3.4. Ajustement sur les fractions volumiques	186
V.2.4. Synthèse : précipitation dans le système Fe-Cu.....	187
V.3. Conclusion du chapitre	188
Conclusion générale et perspectives	189
Références bibliographiques	195
Annexes	203

Introduction générale

1. La précipitation des carbures de niobium dans les alliages industriels

La précipitation des carbures et carbonitrides est largement répandue dans les aciers bas carbone ($C < 0.1\text{wt}\%$). Les principaux aciers utilisant cette précipitation sont microalliés avec des éléments carburigènes comme le niobium, le titane et le vanadium, individuellement ou en combinaison. Cette précipitation permet de contrôler les propriétés mécaniques du matériau, soit directement par durcissement structural, soit par un contrôle de la structure granulaire.

Précipitation de NbC dans l'austénite, interphase et dans la ferrite

La précipitation des carbures de type $(\text{Ti,Nb,V})(\text{C,N})$ en général, et celle de NbC en particulier, peut avoir plusieurs applications suivant le moment où ceux-ci sont formés pendant les traitements thermomécaniques.

- Précipitation dans l'austénite. Cette précipitation permet de multiplier les sites de germination pour la ferrite en évitant un grossissement trop important des grains austénitiques. Ceci entraîne donc une réduction de la taille des grains ferritiques.
- Précipitation interphase. La plus faible solubilité des carbures dans la ferrite peut entraîner une précipitation à l'interface γ/α pendant la transformation de phase austénite – ferrite, sous la forme d'alignements réguliers de précipités [Perera, 1992]. Cette précipitation est observée lorsque l'interface austénite – ferrite se déplace lentement.
- Précipitation dans la ferrite. La précipitation dans la ferrite est celle qui nous intéresse particulièrement dans cette étude. Elle peut avoir plusieurs objectifs, notamment de durcir le matériau ou bien de piéger tous les éléments interstitiels présents en solution solide.

Aciers microalliés

On distingue généralement deux catégories principales d'aciers microalliés : les aciers à haute résistance ou HSLA (High Strength Low Alloy) et les aciers sans interstitiels ou IF (Interstitial Free).

Les aciers HSLA sont des aciers possédant de très bonnes propriétés mécaniques, notamment une limite d'élasticité élevée variant de 300 à 700 MPa, une bonne ténacité et une bonne soudabilité. Ils sont notamment utilisés comme renfort dans l'automobile. Ces propriétés s'obtiennent à l'issue de traitements thermomécaniques complexes qui incluent une précipitation dans l'austénite et/ou interphase, induite lors du laminage à chaud, et une précipitation fine de carbures dans la ferrite qui peut avoir lieu pendant le refroidissement lent de bobinage [Kneissl *et al.*, 1992; Charleux *et al.*, 2001].

Les aciers IF sont quant à eux destinés à l'emboutissage. Ils doivent avoir un rapport R_m/R_e élevé et de très bonnes propriétés d'emboutissage. Les caractéristiques mécaniques recherchées pour ce genre d'applications sont les suivantes :

R_e (MPa)	R_m (MPa)	A%	r	n
120 - 160	270 - 330	$\geq 42\%$	$\geq 1,9$	$\geq 0,22$

Caractéristiques mécaniques d'une tôle d'acier IF [Jouet, 1997]. r est le coefficient d'anisotropie et n le coefficient d'écroutissage.

Le but de la précipitation des carbures est ici de piéger les éléments interstitiels (carbone et azote). En effet, une baisse de la teneur en interstitiel en solution solide augmente la formabilité en induisant une texture favorable (augmentation du coefficient d'anisotropie r).

La précipitation des carbures apparaît donc comme un élément essentiel à maîtriser pour contrôler les propriétés mécaniques des aciers. En pratique, les alliages Fe-Nb-C considérés dans cette étude ont une teneur en carbone variant de 50 à 100ppm et une teneur en niobium variant de 500 à 1000ppm, teneurs intermédiaires entre les aciers IF et HSLA.

2. Contexte de l'étude

L'étude de la précipitation durcissante dans les métaux est encore aujourd'hui une thématique qui suscite un intérêt important de la part des industriels. Cependant, ces objets nanométriques nécessitent la mise en œuvre de techniques expérimentales et de modélisation assez lourdes.

Pour fédérer les compétences et les moyens disponibles en France sur la précipitation, le CNRS a créé un Contrat de Programme de Recherche « C.P.R. Précipitation » qui regroupe à la fois des laboratoires publics (CEA Saclay, GEMPPM Lyon, GPM Rouen, LEM Châtillon, L2MP Marseille et LTPCM Grenoble) et des partenaires privés (Pechiney CRV et Arcelor IRSID). Les matériaux d'étude choisis (aluminium et acier) sont proches des préoccupations industrielles, tout en ayant des enjeux scientifiques importants.

L'objectif de ce C.P.R. est d'améliorer le niveau de connaissance et de compréhension du phénomène de précipitation, par l'intermédiaire du développement d'outils expérimentaux de pointe (sonde atomique tomographique, microscopie électronique en transmission, diffusion centrale) et de modèles toujours plus proches de la réalité (simulations Monte-Carlo, dynamique d'amas, modèles macroscopiques).

Dans les aciers, le système ternaire Fe-Nb-C a été choisi puisqu'il est utilisé par l'IRSID pour développer des modèles macroscopiques pouvant prédire les cinétiques de précipitation. L'enjeu de cette modélisation est de permettre d'affiner les compositions des alliages en limitant la présence d'éléments coûteux comme le niobium, et aussi de prévoir les propriétés mécaniques des nuances suivant leur composition et les traitements thermomécaniques subis.

La précipitation de NbC dans les alliages modèles Fe-Nb-C regroupe quatre thèses dans le C.P.R. Précipitation :

- Etude en sonde atomique tomographique des premiers stades de la précipitation de NbC, thèse soutenue par E. Bémont au GPM Rouen [Bémont, 2003].
- Etude en microscopie électronique en transmission haute résolution de l'interface entre les précipités et la matrice, spectroscopie des pertes d'énergie des électrons (PEELS) pour caractériser la composition chimique des carbures et carbonitrides de niobium, et enfin imagerie en champ sombre annulaire (HAADF) pour cartographier la composition en niobium. Thèse de E. Courtois, GEMPPM Lyon.
- Cinétiques de précipitation de NbC et de Cu dans la ferrite (présente thèse).
- Simulations Monte-Carlo sur réseau rigide pour étudier l'influence des dislocations sur la précipitation de NbC. Thèse de C. Hin au CEA Saclay.

Les connaissances acquises à l'IRSID sur le système Fe-Nb-C ont permis de développer différentes modélisations des cinétiques de précipitation. Dernièrement, une thèse conduite par D. Gendt, a permis le développement d'un modèle par classes de précipité nommé « MultiPreci » qui permet de suivre la cinétique dans son ensemble, et aussi celui d'une simulation Monte-Carlo cinétique sur réseau rigide pour améliorer la compréhension des premiers stades de la précipitation [Gendt, 2001].

Cette thèse, ainsi que le nombre restreint d'études menées sur le sujet, ont conduit à fixer les objectifs de notre étude :

- Caractériser de manière quantitative les cinétiques de précipitation par l'intermédiaire du suivi du rayon moyen et de la fraction volumique précipitée. Ceci afin d'obtenir des données quantitatives fiables pour la modélisation.
- Caractériser les précipités NbC en terme de morphologie et de répartition.
- A la lumière des investigations microstructurales, proposer un moyen de prendre en compte le caractère hétérogène de la précipitation de NbC dans la ferrite sur la base des modèles macroscopiques existants.

Le système principal de l'étude est Fe-Nb-C puisqu'il possède un intérêt industriel évident. Par contre, il s'est avéré complexe à étudier pendant les premiers stades de la précipitation, notamment à cause de la microstructure qui découle de la trempe eau après homogénéisation. Ceci nous a amené à étudier un système plus simple et bien référencé dans la littérature : le système Fe-Cu. Ce système possède de nombreux avantages, notamment le fait que le cuivre précipite sous la forme de précipités sphériques de cuivre pur. Ce système permet aussi l'utilisation de la diffusion centrale des rayons X qui autorise des expériences de précipitation in situ et permet ainsi d'accéder aux premiers stades de la précipitation.

3. Méthodologie

Pour permettre de répondre au problème posé, nous avons utilisé une approche majoritairement expérimentale, complétée par une approche de modélisation.

Les principales difficultés rencontrées lors de l'étude de ce système sont les suivantes :

- La trempe rapide des échantillons depuis l'austénite permet de garder tout le niobium en solution solide. Par contre, elle conduit à une densité de dislocations élevée (10^{13} - 10^{14}m^{-2}) et hétérogène.
- De plus, ces échantillons contiennent une micro ségrégation en niobium héritée de la coulée.
- Enfin, compte tenu des teneurs en éléments d'alliages, la fraction volumique précipitée est très faible (10^{-4} - 10^{-3}).

Ces difficultés nous ont conduit à choisir d'une part des techniques de caractérisation de la microstructure moyenne qui permettent de s'affranchir des inhomogénéités du matériau, et d'autre part des techniques de caractérisation plus locales pour caractériser finement les précipités. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser la diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) qui permet de mesurer le rayon moyen et la fraction volumique précipitée sur un volume important (environ 300mm^3), associée à la microscopie électronique en transmission conventionnelle (MET).

Ces deux techniques principales sont couplées à différentes techniques complémentaires, telles que les analyses chimiques du niobium précipité, les essais de dilatométrie et les essais de dureté.

En ce qui concerne l'étude de la précipitation du cuivre dans le fer, nous avons utilisé la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) qui permet de traiter thermiquement les échantillons in-situ sous le faisceau de rayons X, et ainsi d'étudier les cinétiques de précipitation anisothermes. Cette technique a été couplée à des mesures de pouvoir thermoélectrique qui déterminent avec précision la solubilité du cuivre dans le fer.

La modélisation des cinétiques de précipitation a été conduite avec des modèles macroscopiques, facilement utilisables dans le milieu industriel. Elle s'est divisée en deux parties :

- Pour le système Fe-Nb-C, la prise en compte du caractère hétérogène de la précipitation a été étudiée sur la base du modèle de suivi du rayon moyen « DBpreci », développé par A. Deschamps et complété par P. Maugis.
- Pour le système Fe-Cu, le modèle par classes de taille « Multipreci » a été utilisé pour permettre d'étudier des cinétiques de précipitation anisothermes.

4. Présentation du manuscrit

Le Chapitre I est consacré à une étude bibliographique qui fait le bilan des connaissances sur le phénomène de précipitation dans les deux systèmes d'étude, et présente les données nécessaires à la modélisation.

Le Chapitre II présente les nuances étudiées, ainsi que les techniques expérimentales utilisées. Ces techniques permettent une caractérisation de la microstructure locale comme la microscopie électronique en transmission et une caractérisation de la microstructure moyenne comme les techniques de diffusion centrale.

Dans le Chapitre III, nous présenterons les résultats de l'étude de la précipitation de NbC par microscopie électronique en transmission. Elle regroupe des observations qualitatives et quantitatives des états de précipitation, ainsi qu'une étude détaillée des précipités présents sur les dislocations.

Le Chapitre IV est dédié à la caractérisation quantitative des cinétiques de précipitation de NbC et de Cu dans la ferrite, par l'intermédiaire des techniques de diffusion centrale (des neutrons et des rayons X).

Le Chapitre V est quant à lui consacré à la modélisation des cinétiques de précipitation dans les deux systèmes, par l'intermédiaire de la comparaison de modèles macroscopiques avec les expériences décrites dans les chapitres précédents. Une approche nouvelle de la précipitation hétérogène sur les dislocations est décrite dans le cas de la précipitation de NbC alors que l'utilisation d'un modèle par classe est nécessaire pour étudier les expériences anisothermes dans le cas de la précipitation de Cu et étudier plus précisément l'étape de germination.

Chapitre I : Précipitation dans les alliages Fe-Nb-C et Fe-Cu

I.1.	Le fer et la ferrite alpha	10
I.1.1.	Les formes allotropiques du fer.....	10
I.1.2.	Transformation de phase austénite - ferrite.....	10
I.2.	Le système Fe–Nb–C.....	12
I.2.1.	Diagrammes d'équilibre du système Fe-Nb-C.....	12
I.2.1.1.	Système binaire Fer – Carbone	12
I.2.1.2.	Système binaire Fer - Niobium	14
I.2.1.3.	Système binaire Niobium – Carbone	14
I.2.1.4.	Système ternaire Fe-Nb-C.....	14
I.2.2.	Précipitation de NbC dans la ferrite	17
I.2.2.1.	Propriétés physiques et mécaniques de NbC.....	17
I.2.2.2.	Cristallographie de NbC.....	17
I.2.2.3.	Relation d'orientation avec la matrice ferritique.....	18
I.2.2.4.	Stoechiométrie des précipités.....	19
I.2.2.5.	Energie d'interface	20
I.2.2.6.	Sites de germination	22
I.2.2.7.	Cinétiques de précipitation.....	24
I.2.3.	Mécanismes de durcissement dans les alliages Fe-Nb-C.....	25
I.2.4.	Bilan : Etat de lieux pour notre étude.....	27
I.3.	Le système Fe-Cu	27
I.3.1.	Diagramme de phase et solubilité	27
I.3.2.	Séquence de précipitation.....	28
I.3.3.	Cinétiques de précipitation.....	29
I.3.4.	Bilan pour notre étude	30
I.4.	Diffusion dans la ferrite de Fe, Nb, C et Cu.....	30
I.4.1.	Autodiffusion du fer	30
I.4.2.	Diffusion de Nb dans le fer	33
I.4.3.	Diffusion de C dans le fer	34
I.4.4.	Diffusion de Cu dans le fer	35
I.5.	Modélisation de la précipitation.....	35
I.5.1.	Précipitation homogène.....	36
I.5.1.1.	Description de la précipitation par la théorie classique.....	36
I.5.1.2.	Modèle de suivi du rayon moyen « DBpreci ».....	40
I.5.1.3.	Modèle par classe « Multiprécipi »	44
I.5.1.4.	Comparaison de DBpreci et Multiprécipi	45
I.5.2.	Précipitation hétérogène.....	46
I.5.2.1.	Modèles théoriques de précipitation sur les dislocations.....	46
I.5.2.2.	Modèles existants	48
I.5.3.	Bilan pour notre étude	49

Chapitre I : Précipitation dans les alliages Fe-Nb-C et Fe-Cu

Ce chapitre est consacré à la présentation des connaissances disponibles sur les deux systèmes étudiés.

Dans un premier temps, nous allons brièvement présenter les formes allotropiques du fer et plus particulièrement la transformation de phase austénite – ferrite qui conditionne la microstructure étudiée.

Ensuite, nous nous intéresserons aux données thermodynamiques et aux études menées sur la caractérisation de la précipitation des deux systèmes considérés.

Enfin, les techniques de modélisation macroscopiques seront étudiées, à la fois pour la précipitation homogène et pour la précipitation hétérogène.

I.1. Le fer et la ferrite alpha

Avant de nous intéresser aux deux systèmes d'étude, nous allons succinctement décrire les différentes formes allotropiques du fer ainsi que les transformations de phase qui y sont associées. Nous nous intéresserons en particulier à la transformation de phase austénite – ferrite qui entraîne l'apparition de microstructures différentes en fonction de la vitesse de refroidissement. La connaissance de ces microstructures est une étape importante pour la compréhension des phénomènes de précipitation dans la ferrite.

I.1.1. Les formes allotropiques du fer

Il existe plusieurs formes allotropiques du fer pur, stables dans les domaines de température suivants [Okamoto, 1993] :

- $T < 770^{\circ}\text{C}$: Ferrite α ferromagnétique (α -f-Fe, structure cubique centrée),
- $770 < T < 912^{\circ}\text{C}$: Ferrite α paramagnétique (α -p-Fe, structure cubique centrée),
- $912 < T < 1394^{\circ}\text{C}$: Austénite (γ -Fe) de structure cubique à face centrée,
- $1394 < T < 1538^{\circ}\text{C}$: Ferrite delta (δ -Fe) de structure cubique centrée.

La forme allotropique du fer qui nous intéresse particulièrement est la ferrite α (ferromagnétique ou paramagnétique) puisque le domaine de température étudié s'étend jusqu'à 800°C . Elle possède une structure cubique centrée avec un paramètre de maille de 2.87\AA , pour une densité de 7.87 et un volume molaire de $7.105\text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

Les éléments interstitiels, tels que le carbone et l'azote, se positionnent sur les sites octaédriques de cette structure [Johnson, 1964].

L'ajout d'éléments d'alliage au fer pur déplace l'équilibre α/γ vers les hautes températures pour les éléments alphagènes (Nb, S, Ti, Cr, Si, Mo, V...) et vers les basses températures pour les éléments gammagènes (N, C, Ni, Cu, Mn ...).

I.1.2. Transformation de phase austénite - ferrite

Dans les aciers, la transformation de phase entre l'austénite et la ferrite est très importante puisqu'elle conditionne la microstructure obtenue après transformation. En effet, la transformation de phase implique le rejet du carbone de la ferrite vers l'austénite résiduelle (car la solubilité du carbone dans la ferrite est plus faible que dans l'austénite). Ce phénomène diffusif induit une forte dépendance de la microstructure ferritique en fonction de la vitesse de refroidissement (en refroidissement continu), et de la température de transformation (en isotherme).

Les microstructures ferritiques existantes dans les aciers bas carbone ont été beaucoup étudiées. On peut citer par exemple [Honeycombe, 1980; Maki, 1994; Wilson, 1994]. Nous présentons Figure I. 1 la classification adoptée dans un article de revue de Krauss et Thompson [Krauss et Thompson, 1995].

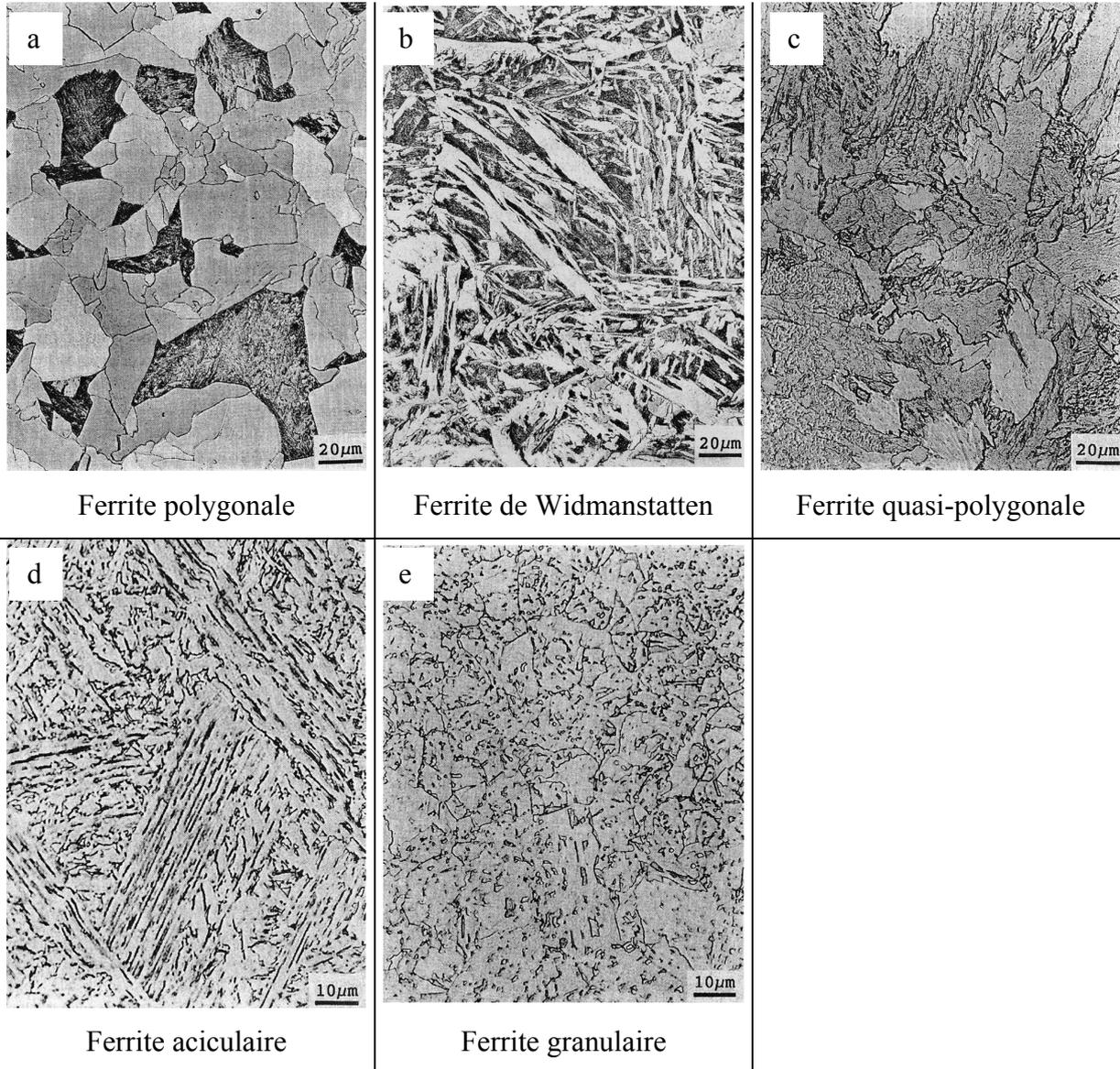


Figure I. 1 : Types de ferrite obtenus après transformation de phase dans différents aciers bas carbone [Krauss et al., 1995]. Les parties sombres de la figure (a) correspondent à de la martensite obtenue après trempe de l'austénite résiduelle.

- Ferrite équiaxe ou polygonale (PF ou α_p)

Cette microstructure se rencontre pour les vitesses de refroidissement les plus lentes et les températures de transformation les plus hautes. La ferrite germe de manière allotriomorphe (aux joints de grains) et croît ensuite dans les grains d'austénite. Cette ferrite possède une densité de dislocations faible et est exempte de sous-structure.

- Ferrite de Widmanstätten (WF ou α_w)

Ce type de ferrite regroupe les microstructures composées de cristaux allongés et grossiers. Elle se forme pour des vitesses de refroidissement plus grandes et des températures plus basses que la ferrite polygonale.

- Ferrite quasi-polygonale ou massive (MF ou α_Q)

Cette microstructure se rencontre lors d'une transformation austénite-ferrite sans changement de composition, i.e. dans des aciers à ultra bas carbone et avec un refroidissement très rapide. La ferrite est formée de cristaux grossiers, avec des joints de grains irréguliers et une sous-structure importante. La densité de dislocations est plus importante que dans la ferrite polygonale.

- Ferrite aciculaire ou bainitique (AF ou α_B)

La ferrite aciculaire est obtenue lorsqu'on augmente la vitesse de refroidissement. On obtient ainsi des petits cristaux de ferrite qui permettent la formation de grains allongés, souvent de même orientation dans une même zone, et avec une densité de dislocations importante. Les anciens joints de grains austénitiques sont conservés.

- Ferrite granulaire (GF ou α_B)

Cette ferrite possède beaucoup de similitudes avec la ferrite aciculaire, avec seulement quelques différences morphologiques. La vitesse de refroidissement pour obtenir cette microstructure est généralement moins grande que pour la ferrite aciculaire.

Le type de ferrite obtenu est également fonction de la taille des grains austénitiques puisque celle-ci détermine la densité de germes de ferrite [Irvine *et al.*, 1967].

En pratique, les alliages Fe-Cu considérés dans cette étude sont homogénéisés dans la ferrite. Ils possèdent donc une structure granulaire équiaxe obtenue par grossissement de grains à partir d'une des microstructures ci-dessus. Par contre, les alliages Fe-Nb-C sont homogénéisés dans l'austénite et sont refroidis rapidement pour conserver tout le niobium en solution solide. Ce dernier point entraîne l'apparition d'une ferrite quasi-polygonale, avec une densité de dislocations élevée.

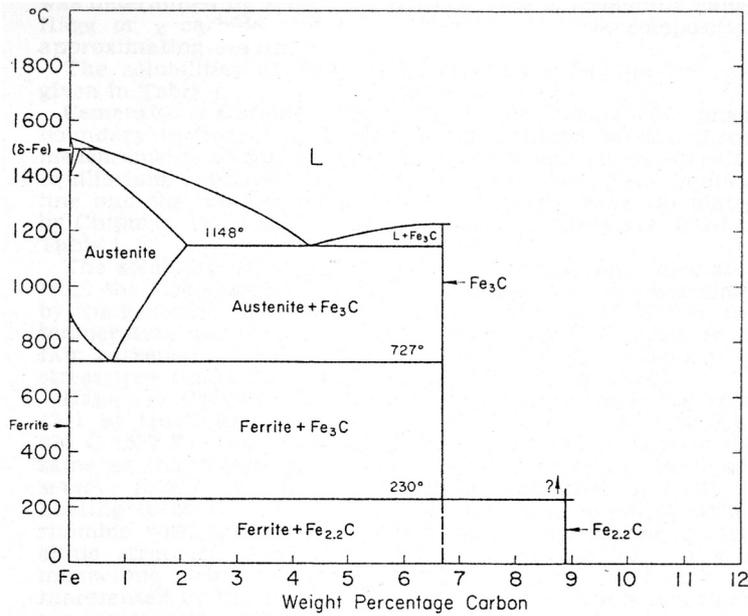
I.2. Le système Fe-Nb-C

Dans un premier temps, nous allons faire un bref rappel de la thermodynamique des trois systèmes binaires et du système ternaire Fe-Nb-C. Nous nous intéresserons ensuite aux données disponibles sur la précipitation de NbC dans la ferrite.

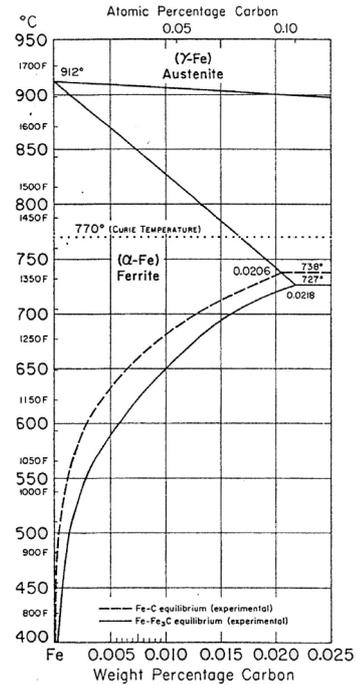
I.2.1. Diagrammes d'équilibre du système Fe-Nb-C

I.2.1.1. Système binaire Fer – Carbone

La Figure I. 2a représente le diagramme de phase métastable Fer – Carbone du côté riche en fer. La cémentite Fe_3C est une phase métastable de structure orthorhombique qui conduit à un quasi-équilibre avec la ferrite à $727^\circ C$. Malgré son caractère métastable, c'est ce diagramme de phase qui est observé expérimentalement dans les aciers. La Figure I. 2 permet aussi de montrer que le carbone est beaucoup plus soluble dans l'austénite que dans la ferrite.



(a) Diagramme métastable entre la ferrite et la cémentite Fe₃C



(b) Diagrammes stable et métastable pour de faibles teneurs en carbone

Figure I. 2 : Diagramme binaire Fer - Carbone du côté riche en fer [Chipman, 1972].

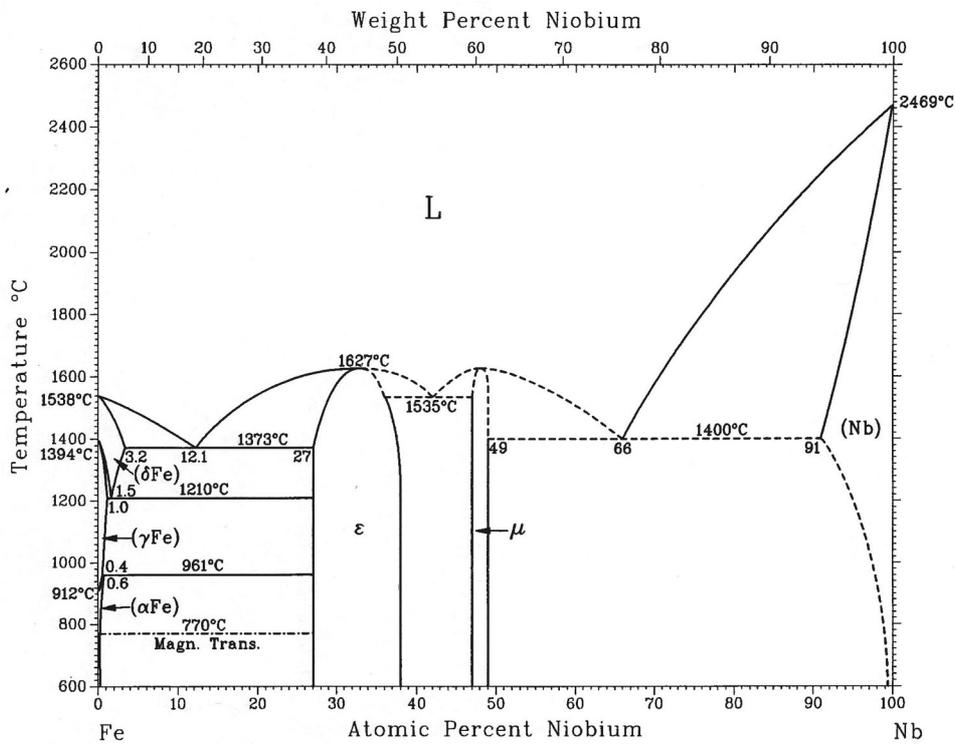


Figure I. 3 : Diagramme binaire Fer – Niobium. Il existe deux intermétalliques : ε (Fe₂Nb) et μ (FeNb) [Okamoto, 1993].

I.2.1.2. Système binaire Fer - Niobium

Le diagramme de phase binaire Fer – Niobium est consigné Figure I. 3. On remarque la présence de deux phases intermétalliques, ϵ (Fe_2Nb) et μ (Fe_7Nb_6), qui sont des phases de Laves. Du côté riche en fer, la phase Fe_2Nb possède une structure de type MgZn_2 et est en équilibre avec la ferrite alpha pour des températures inférieures à 960°C .

I.2.1.3. Système binaire Niobium – Carbone

Le diagramme de phase Niobium – Carbone est présenté Figure I. 4. Les deux composés principaux qui peuvent se former sont NbC de structure de type NaCl et Nb_2C de structure hexagonale [Smith *et al.*, 1987; Huang, 1990a].

Deux autres phases intermédiaires Nb_6C_5 et Nb_4C_3 sont aussi reportées, mais elles n'ont pas, à notre connaissance, été observées dans les aciers. Par contre, de telles structures ont été observées dans des fontes dans le système V-C [Kesri et Hamar-Thibault, 1988]. De plus amples informations sur le binaire Nb-C sont disponibles dans l'article de revue de [Smith *et al.*, 1987].

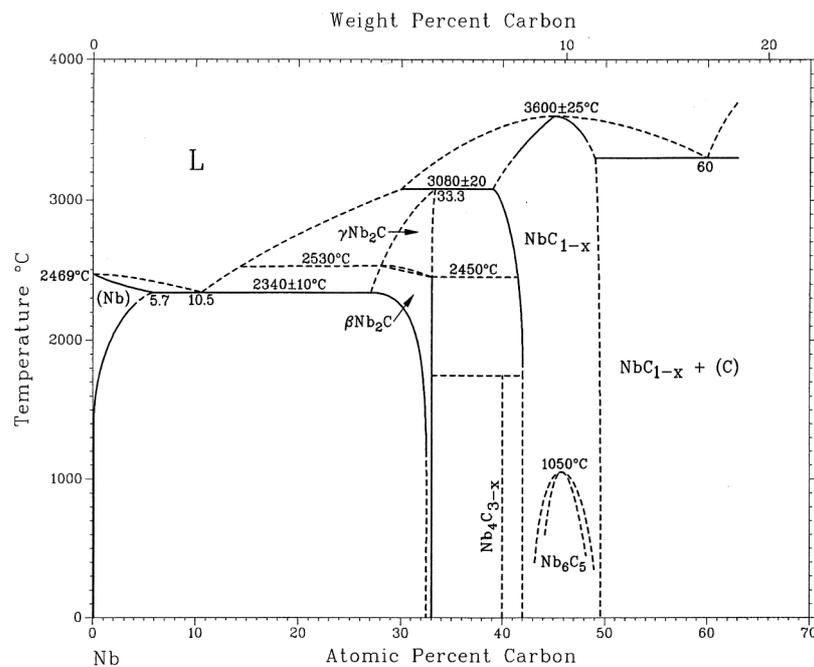


Figure I. 4 : Diagramme binaire Niobium – Carbone [Smith *et al.*, 1987].

I.2.1.4. Système ternaire Fe-Nb-C

Diagramme de phase

Une coupe isotherme du ternaire Fe-Nb-C du côté riche en fer est représentée Figure I. 5, construite à partir des 3 binaires [Marchal et Maugis, 1998].

Ce diagramme montre la très faible solubilité de NbC dans la ferrite.

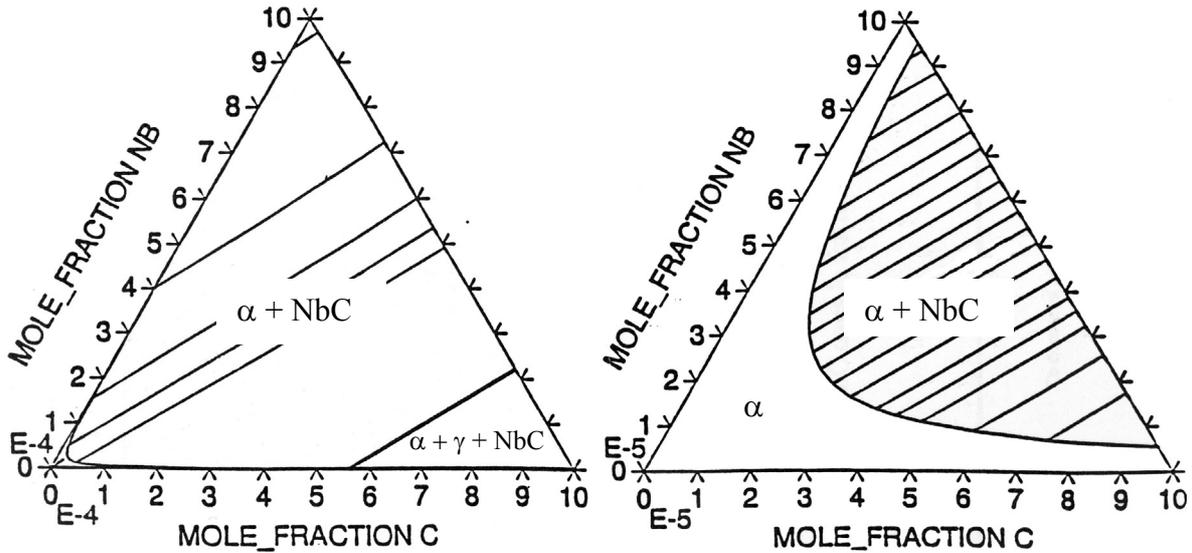
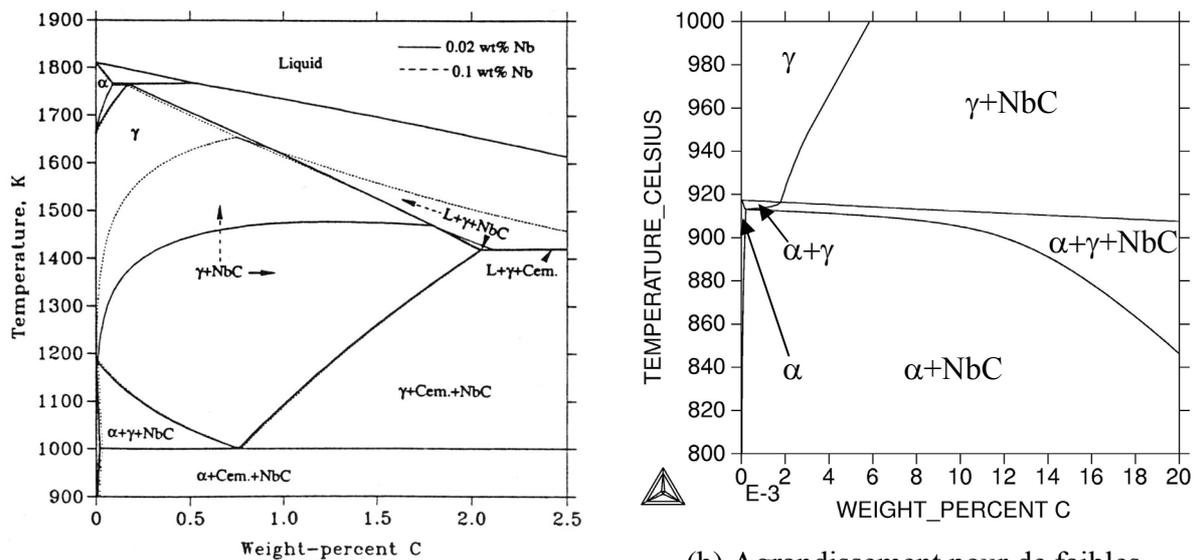


Figure I. 5 : Coupes isothermes du diagramme ternaire Fe-Nb-C à 800°C du côté riche en fer, d'après [Marchal et al., 1998] pour deux agrandissements différents. On remarque ici la faible solubilité de NbC dans la ferrite.

Les alliages Fe-Nb-C considérés possèdent une concentration en carbone très faible, ce qui conduit à une structure totalement ferritique après trempe jusqu'à la température ambiante. Une précipitation de NbC est observée pendant les recuits conduits entre 600 et 800°C du fait de sa très faible solubilité dans la ferrite (Figure I. 6).



(a) Isolethe pour deux teneurs en Nb : 0.02wt% (traits pleins) et 0.1wt% (pointillés)

(b) Agrandissement pour de faibles concentrations en carbone de l'isolethe à 0.1wt%Nb.

Figure I. 6 : Isolethes du ternaire Fe-Nb-C, d'après [Huang, 1990b].

Solubilité de NbC dans la ferrite

L'équilibre entre les précipités NbC et la ferrite s'écrit de la manière suivante :



L'énergie libre de formation de NbC dépend des activités des éléments en solution solide a_{Nb} et a_{C} et s'écrit pour des précipités stoechiométriques :

$$\Delta G^\circ = RT \ln(a_{\text{Nb}} a_{\text{C}}) = RT \ln(K_S) \quad (I. 2)$$

K_S étant le produit de solubilité de la réaction, T la température exprimée en Kelvin et avec $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Si l'on suppose un comportement régulier des solutés en solution solide, l'énergie libre de formation de NbC dépend des fractions atomiques des éléments en solution solide, X_{Nb} et X_{C} et des coefficients d'activité γ_{Nb} et γ_{C} . A l'équilibre, nous avons alors un produit de solubilité qui dépend de la température de la manière suivante :

$$\ln K_S = \ln(X_{\text{Nb}} X_{\text{C}}) = -\frac{A}{T} + B \quad (I. 3)$$

A et B étant des constantes correspondant à l'entropie et l'enthalpie de formation du précipité. On trouve généralement dans la littérature des produits de solubilité exprimés en fonction des concentrations en pourcentage massique. Le produit de solubilité se présente alors sous la forme suivante :

$$\log_{10} K_S^{\% \text{pds}} = \log_{10} ([\text{Nb}]^{\% \text{pds}} [\text{C}]^{\% \text{pds}}) = -\frac{A^{\text{pds}}}{T} + B^{\text{pds}} \quad (I. 4)$$

Les produits de solubilité de NbC dans la ferrite disponibles dans la littérature sont assez peu nombreux et sont souvent dérivés de mesures dans l'austénite. Les différentes données disponibles pour la ferrite ont déjà été détaillées par D. Gendt [Gendt, 2001]. Ces données sont présentées Tableau I. 1, à partir des équations I.3 et I.4. La comparaison de ces produits de solubilité est présentée Figure I. 7.

	A	B	A^{pds}	B^{pds}		Références
1	25236	4.33	10960	5.43	Calcul thermodynamique	[Hudd <i>et al.</i> , 1971]
2	22865	0.80	9930	3.90	Dérivé de mesures dans l'austénite	[Taylor, 1995]
3	22634	1.79	9830	4.33	NbC _{0.87} (dérivé de mesures dans l'austénite)	[Turkdogan, 1968]
4	30304	5.68	13161	6.02	Calcul thermodynamique	[Pichler <i>et al.</i> , 1994]

Tableau I. 1 : Produits de solubilité de NbC dans la ferrite sous la forme $\ln K_S = -\frac{A}{T} + B$ et

$$\log_{10} K_S^{\% \text{pds}} = -\frac{A^{\text{pds}}}{T} + B^{\text{pds}}.$$

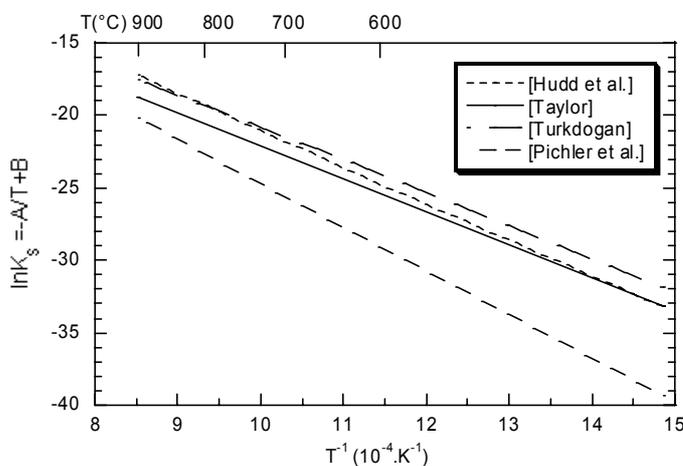


Figure I. 7 : Comparaison des différents produits de solubilité disponibles dans la littérature.

Pour permettre de connaître facilement les fractions atomiques en solution solide à l'équilibre à la température voulue, nous pouvons représenter ces produits de solubilité sous la forme d'abaques $X_C=f(X_{Nb})$ pour différentes températures (Figure I. 8). Ces courbes montrent le fait que plus la température diminue, plus les fractions à l'équilibre sont faibles.

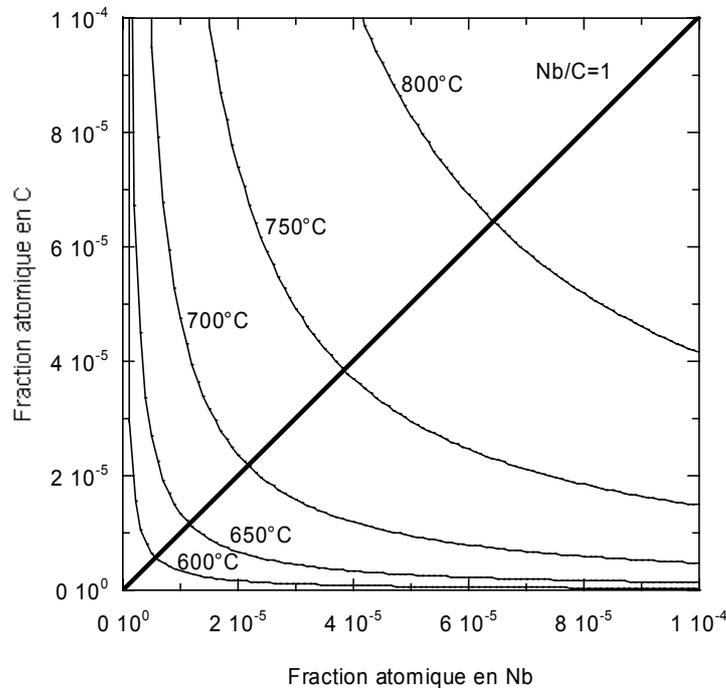


Figure I. 8 : Limites de solubilité à différentes températures, construites à partir de l'équation I.3 et des valeurs de Turkdogan [Turkdogan, 1968].

I.2.2. Précipitation de NbC dans la ferrite

Dans les paragraphes suivants, nous allons détailler les différentes propriétés de NbC, la relation des précipités avec la matrice ferritique et les cinétiques disponibles dans la littérature.

I.2.2.1. Propriétés physiques et mécaniques de NbC

NbC a une densité de 7.78 et un point de fusion de 3600°C [Lyakishev *et al.*, 1984]. Sa dureté est de 1800 HV pour un module d'Young de 580GPa [Holleck, 1986]. Ces caractéristiques mécaniques élevées sont supérieures à celles de la matrice ferritique et rendent NbC fragile à température ambiante.

Enfin, le volume molaire de NbC est environ deux fois plus important que celui de la ferrite : $13.39 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ contre $7.105 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [Gladman, 1997].

I.2.2.2. Cristallographie de NbC

La structure de NbC est de type B1 (NaCl), de paramètre de maille 4.47Å. Cette structure cubique à faces centrées est construite en remplissant les sites octaédriques du sous réseau des

atomes métalliques par des atomes non métalliques (Figure I. 9). Les atomes métalliques et non métalliques forment donc deux sous réseaux CFC imbriqués.

La plupart des carbures et nitrures de Nb, V et Ti possèdent cette structure, ce qui permet d'observer des teneurs variables en éléments métalliques, en carbone et en azote dans les précipités, sans changement de structure [DeArdo *et al.*, 1984].

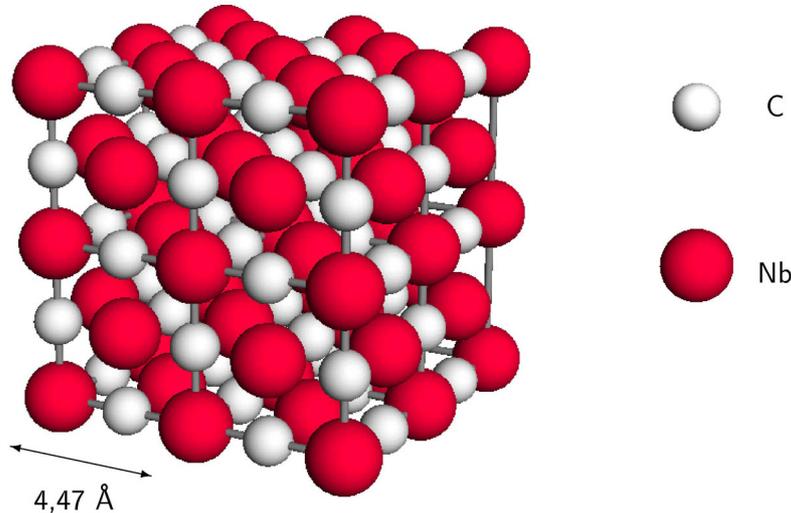


Figure I. 9 : Structure cristallographique de NbC, de type NaCl.

I.2.2.3. Relation d'orientation avec la matrice ferritique

Les carbures et carbonitrures présentent une relation dite de Baker–Nutting avec la matrice ferritique. Elle s'exprime de la manière suivante [Baker et Nutting, 1959] :

$$\begin{aligned} \{100\}_{\text{NbC}} // \{100\}_{\alpha} \\ \langle 100 \rangle_{\text{NbC}} // \langle 110 \rangle_{\alpha} \end{aligned}$$

Une direction $\langle 100 \rangle$ de NbC est parallèle à une direction $\langle 100 \rangle$ de la ferrite, alors que les deux autres directions $\langle 100 \rangle$ de NbC sont parallèles aux directions $\langle 110 \rangle$ de la ferrite. Cette relation d'orientation autorise donc trois variants (Figure I. 10).

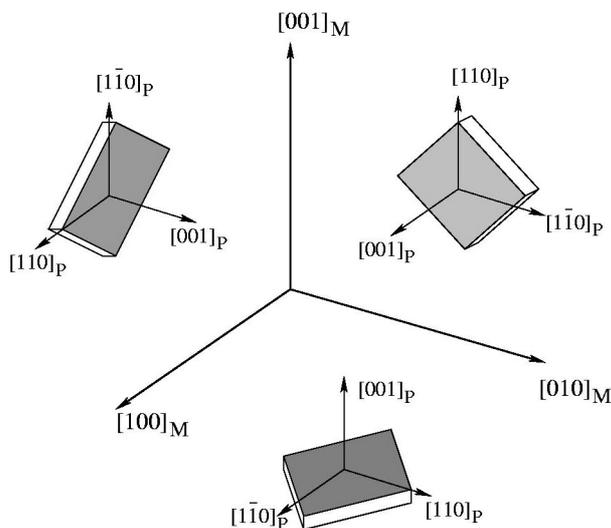


Figure I. 10 : Relation d'orientation de Baker-Nutting entre les précipités NbC et la matrice, d'après D. Gendt [Gendt, 2001]. Cette relation d'orientation autorise trois variants.

Elle a été plusieurs fois vérifiée en microscopie pour des précipités NbC et NbCN dans la ferrite [Davenport *et al.*, 1975; Ohmori, 1975]. Il subsiste toujours une incertitude pour les précipités plus petits (quelques nanomètres), très difficiles à caractériser.

Désaccord paramétrique

Les désaccords paramétriques attendus entre les précipités et la matrice peuvent être calculés en choisissant l'octaèdre approprié (Figure I. 11), en comparant les longueurs appartenant au précipité et à la matrice, dans les trois directions imposées par Baker–Nutting.

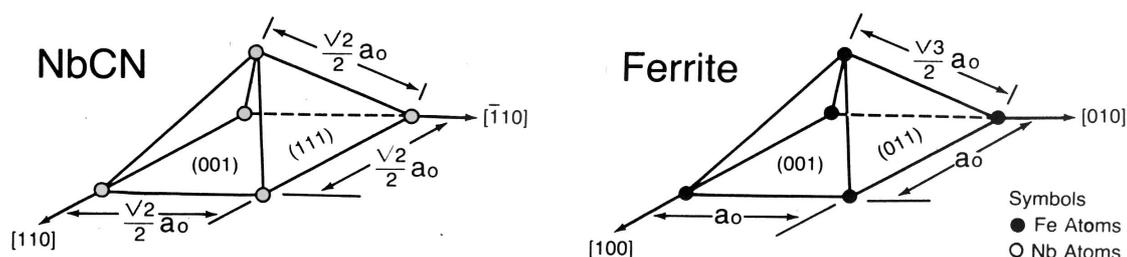


Figure I. 11 : Octaèdres des atomes métalliques pour NbCN et pour la ferrite [DeArdo *et al.*, 1984]

Les désaccords obtenus sont les suivants :

Directions	Désaccord de la matrice
$[100]_{\text{NbC}} // [100]_{\alpha}$	56.3%
$[011]_{\text{NbC}} // [010]_{\alpha}$	10.5%
$[0\bar{1}1]_{\text{NbC}} // [001]_{\alpha}$	10.5%

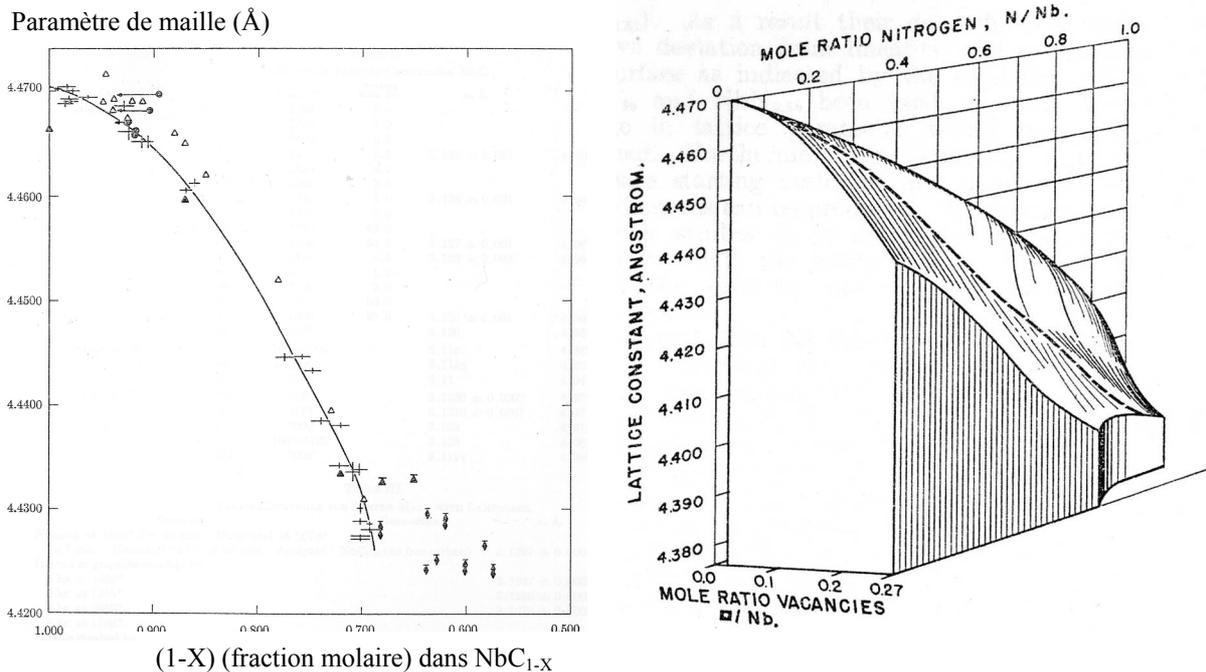
Tableau I. 2 : Désaccord paramétrique de NbC dans la ferrite [DeArdo *et al.*, 1984].

Ces écarts sont très importants et ne peuvent pas être accommodés par une distorsion élastique. Par contre, ils peuvent être accommodés par la présence de dislocations. Ceci montre que les précipités perdent certainement très vite leur cohérence. Le caractère semi cohérent de carbonitrides de vanadium de 2nm issus de la précipitation interphase a été confirmée récemment [Morales *et al.*, 2003]. Pour NbC, il n'y a pas d'information concernant la cohérence des précipités lors de la germination.

I.2.2.4. Stoechiométrie des précipités

Les carbures et carbonitrides de niobium peuvent avoir des lacunes sur le sous réseau du carbone. Par conséquent, le domaine de stœchiométrie des précipités est assez large et varie de NbC_{0.71} à NbC. Cette variation de la stœchiométrie (on note alors NbC_{1-x}) entraîne une faible variation du paramètre de maille : de 4.43Å à 4.47Å (Figure I. 12a).

De plus, le carbone et l'azote peuvent aussi se substituer et faire varier le paramètre de maille (Figure I. 12b). L'azote et les lacunes tendent tous les deux à réduire le paramètre de maille du composé NbC stœchiométrique.



(a) Variation du paramètre de maille de NbC avec la stoechiométrie

(b) Influence de la teneur en azote et en lacunes sur le paramètre de maille de NbC

Figure 1. 12 : Variation du paramètre de maille de NbC avec la teneur en lacune et en azote [Storms et Krikorian, 1960]. Les lacunes et l'azote tendent à diminuer le paramètre de maille du composé NbC pur.

Pour permettre de mieux connaître la stœchiométrie des précipités, de nombreuses études ont été conduites en spectroscopie de perte d'énergie des électrons (PEELS) sur les carbonitrides de niobium, titane et vanadium. Nous pouvons citer par exemple [Sato et Ishiguro, 1994; Craven *et al.*, 2000a; b; Scott *et al.*, 2002]. D'une manière générale, ces analyses montrent que les précipités germent dans un premier temps sous la forme de nitrides, et s'enrichissent petit à petit en carbone.

I.2.2.5. Energie d'interface

L'énergie interfaciale entre le précipité et la matrice possède une composante chimique (différence de composition) et une composante élastique (différence de structure). A une température donnée, l'énergie d'interface est donc fonction de la nature de l'interface entre le précipité et la matrice [Martin *et al.*, 1997].

Pour des précipités cohérents possédant un faible désaccord paramétrique avec la matrice, l'énergie d'interface peut être faible, par exemple 0.02 J.m^{-2} pour le système Ni-Ti. Lorsque les précipités sont cohérents, mais possèdent un désaccord paramétrique avec la matrice conséquent (par exemple 2%), l'énergie d'interface augmente pour se situer à environ 0.2 J.m^{-2} (système Cu-Co). Enfin, pour des précipités semi cohérents ou incohérents, l'énergie d'interface est de l'ordre de $0.5-1 \text{ J.m}^{-2}$ (système $\alpha\text{-Fe-Fe}_3\text{C}$) [Gladman, 1997]. Dans le cas de l'interface Fe-NbC, il existe aussi une différence de type de liaison (métallique - covalente) qui augmente encore l'énergie d'interface.

Yang et Enomoto ont récemment calculé l'énergie d'interface à 0K des carbures de structure NaCl possédant une relation de type Baker-Nutting avec la ferrite, en utilisant la méthode des liaisons coupées entre premiers voisins (Tableau I. 3).

Energie (J.m^{-2})	Commentaire	Références
0.8	Energie des joints de grains dans la ferrite alpha	[Hondros, 1969]
> 1.2 pour (001) > 2.2 pour (201)	NbC dans la ferrite respectant Baker-Nutting. Les valeurs obtenues concernent seulement la partie chimique de l'énergie d'interface	[Yang et Enomoto, 2002]

Tableau I. 3 : Valeurs d'énergies d'interface à 0K.

Ces calculs permettent de proposer les caractéristiques suivantes [Yang *et al.*, 2002] :

- L'anisotropie de l'énergie chimique tend à stabiliser une structure en plaquette.
- En considérant les désaccords paramétriques selon les différentes faces, la composante élastique possède une anisotropie similaire à l'énergie chimique et va donc stabiliser la même structure.
- L'énergie chimique moyenne est de l'ordre de 1.5 J.m^{-2} à 0K.
- L'énergie d'interface des nitrures est supérieure à celle des carbures (Figure I. 13) (1.6 J.m^{-2} pour NbN selon (001) contre 1.2 pour NbC).

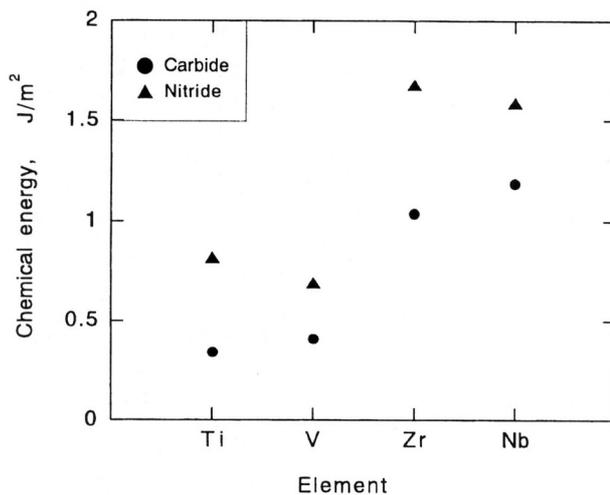


Figure I. 13 : Variation de l'énergie chimique en fonction de la nature des précipités selon (001) [Yang *et al.*, 2002].

L'énergie d'interface possède aussi une composante entropique qui va la faire diminuer lorsque la température augmente [Martin *et al.*, 1997]. Cependant, cette variation avec la température reste faible. A titre d'exemple, elle est de l'ordre du $\text{mJ.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ pour la dépendance en température de l'énergie des joints de grains dans les métaux [Martin *et al.*, 1997].

Nous pouvons appliquer cette même dépendance à NbC dans la ferrite, en considérant 1.5 J.m^{-2} à 0K. L'énergie d'interface devient 0.6 J.m^{-2} à 600°C et 0.4 J.m^{-2} à 800°C . Cette variation en fonction de la température semble raisonnable puisque les valeurs obtenues correspondent à des précipités semi cohérents ou incohérents.

Cependant, la relation d'orientation de Baker-Nutting limite le désordre à l'interface NbC-ferrite. Ceci entraîne une dépendance en température moins forte pour NbC que pour un joint de grain général.

Une étude approfondie de la morphologie de précipités coalescés (taille supérieure à 40nm), conduite par D. Gendt [Gendt, 2001], a permis de montrer que la majorité des précipités se présentaient effectivement sous la forme de plaquettes (Figure I. 14).

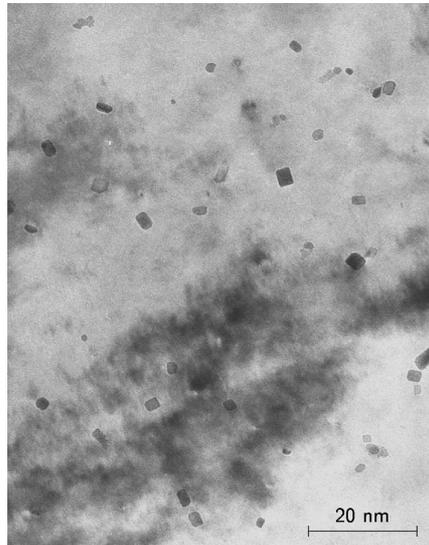


Figure I. 14 : Précipités NbC dans un alliage Fe-Nb-C recuit 5300min à 700°C, montrant des précipités sous la forme de plaquettes.

Pour les précipités plus petits, il semble que les précipités possèdent une forme allongée en projection, mais la forme exacte reste indéterminée [Davenport *et al.*, 1975; Bošanski *et al.*, 1977; Perera, 1992]. Le rapport d'aspect semble diminuer en fonction du temps de recuit [Charleux *et al.*, 2001].

I.2.2.6. Sites de germination

La majorité des études conduites sur la précipitation des carbonitrides dans la ferrite ont montré que les précipités germaient en grande partie sur des défauts de la microstructure : en majorité sur les dislocations, et aussi sur les joints et sous joints de grains.

Nous pouvons citer par exemple les travaux de Bošansky [Bošanski *et al.*, 1977] et de Kestenbach [Kestenbach, 1997] qui ont étudié la précipitation de NbC dans des aciers industriels Fe-Mn-Si-Nb avec des teneurs en niobium variant de 0.006wt% à 0.34wt%. Ils observent tous deux que le mécanisme dominant pendant la précipitation est la germination sur les dislocations (Figure I. 15).

De même, dans le cas de carbonitrides de niobium et de titane, Perera [Perera *et al.*, 1994] et Craven [Craven *et al.*, 2000a; b] ont observé que la précipitation débutait majoritairement aux joints de grains et sur les dislocations.

Nous pouvons aussi citer une étude concernant des aciers HSLA [Charleux *et al.*, 2001] où l'on remarque très nettement que la précipitation de carbures de titane-niobium dans la ferrite est concentrée majoritairement sur les dislocations (Figure I. 16).



Figure I. 15 : Précipités coalescés alignés sur des dislocations après 331h à 640°C [Bošanski et al., 1977].

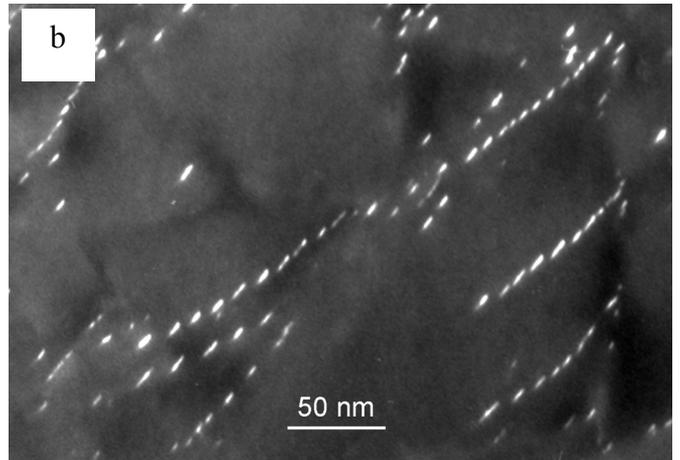
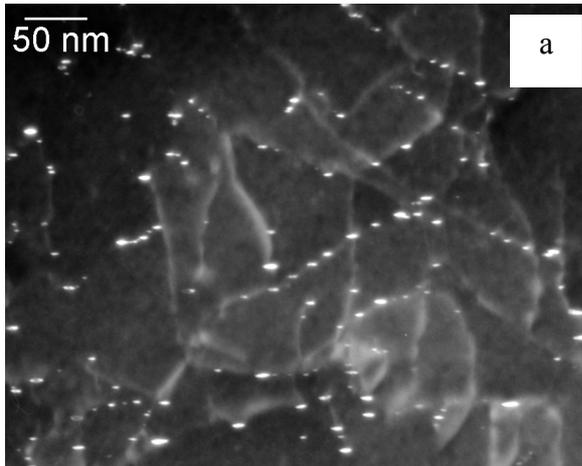


Figure I. 16. a et b : Champ sombre d'un échantillon recuit 60h à 650°C montrant les précipités de forme allongée, alignés le long des dislocations [Charleux et al., 2001].

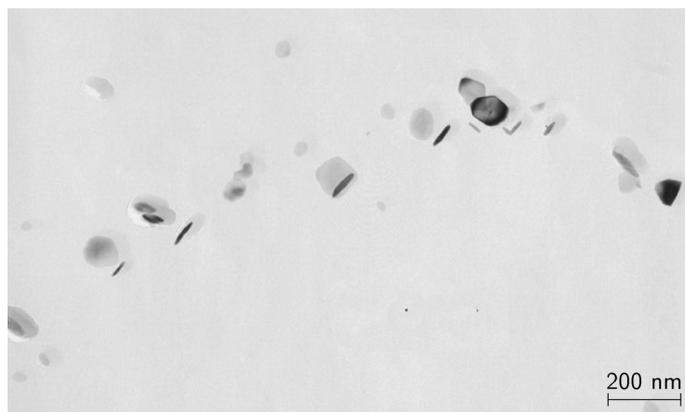


Figure I. 17 : Précipités alignés après un recuit de 1000 minutes à 800°C. Réplique de Carbone [Gendt, 2001].

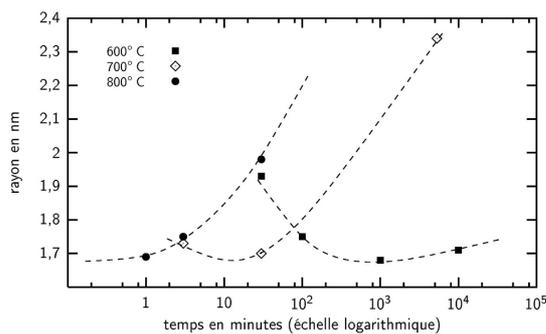
En ce qui concerne l'étude de Gendt [Gendt, 2001], la précipitation observée dans des alliages Fe-Nb-C (90ppm poids de carbone et 1050ppm poids de niobium) pendant des recuits isothermes est partagée entre une précipitation qui semble être homogène (Figure I. 14), et une précipitation hétérogène, avec des précipités alignés (Figure I. 17).

Bien entendu, nous pouvons penser que la proportion de précipitation hétérogène va dépendre de la sursaturation, de la densité de dislocations dans le matériau et de la structure ferritique.

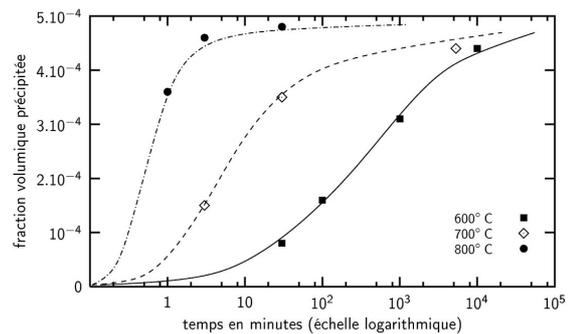
Enfin, des simulations Monte-Carlo cinétique sur réseau rigide effectuées par Gendt [Gendt, 2001] ont montré qu'il était possible d'obtenir la germination d'un précurseur de type « FeC » pour des fortes sursaturations en carbone.

I.2.2.7. Cinétiques de précipitation

La majorité des observations présentes dans la littérature ont été conduites dans des aciers HSLA, après des traitements thermomécaniques très complexes qui permettent difficilement de savoir quand la germination des précipités a lieu : dans l'austénite, interphase ou dans la ferrite. A ce jour, seulement deux caractérisations de cinétiques de précipitation de NbC dans la ferrite sont disponibles. Elles sont issues des travaux de Gendt [Gendt, 2001], et de ceux de Chattopadhyay [Chattopadhyay, 1978].



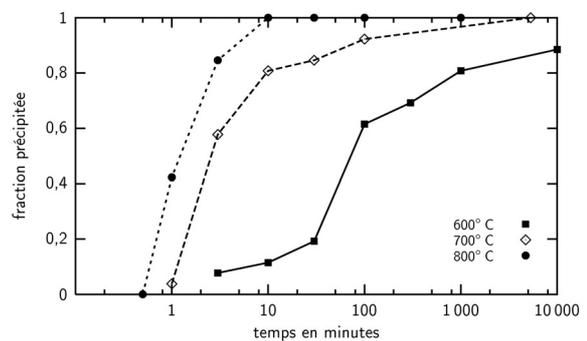
(a) Rayon moyen obtenu par diffusion centrale des neutrons.



(b) Fraction volumique précipitée déterminée par diffusion centrale des neutrons.

température (° C)	temps (mn)	diamètre moyen (nm)	méthode d'observation
600	10 000	10-20	répliques
700	3	7	lames minces
700	100	20	répliques
800	1 000	75-100	répliques, lames et
			MEB-FEG
800	10 000	120	MEB-FEG

(c) Mesure de la taille moyenne des précipités sur quelques états. Le diamètre moyen est défini comme le diamètre équivalent d'une sphère.



(d) Fraction volumique précipitée normée à 1, obtenue à partir de mesures PTE.

Figure I. 18 : Caractérisation d'un alliage ternaire Fe-Nb-C par différentes techniques, à trois températures de recuit [Gendt, 2001].

L'étude de Gendt porte sur des alliages ternaires Fe-Nb-C possédant 90ppm poids de carbone et 1050ppm poids de niobium. Après homogénéisation, ils ont été refroidis à l'air (structure granulaire quasi-polygonale) et recuits à trois températures différentes. Les principaux résultats de cette étude sont présentés Figure I. 18.

Ces résultats montrent que le PTE permet un suivi relatif de la fraction volumique précipité. De plus, les essais de diffusion centrale des neutrons se sont avérés délicats du fait de la très faible fraction volumique précipitée : l'évolution des rayons semble difficile à comprendre et celle de la fraction volumique correspond à des solubilités anormalement élevées par rapport au diagramme de phase. Enfin, la microscopie en transmission apporte une aide précieuse pour déterminer le rayon moyen des précipités.

D'une manière générale, ces résultats montrent que plus la température de recuit augmente, plus les cinétiques sont rapides.

En ce qui concerne l'étude de Chattopadhyay, les cinétiques de précipitation d'un alliage à 300ppm de carbone et 700ppm de niobium ont été caractérisées par résistivité, pour des recuits entre 600 et 675°C. Les résultats obtenus sont représentés sous la forme de courbes TTT (Figure I. 19).

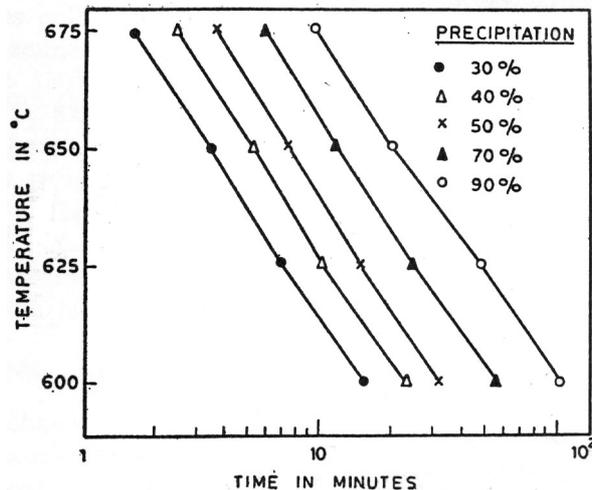


Figure I. 19 : Courbes temps température précipitation de NbC pendant des traitements isothermes [Chattopadhyay, 1978].

I.2.3. Mécanismes de durcissement dans les alliages Fe-Nb-C

Dans ce paragraphe, nous allons brièvement présenter les différents mécanismes de durcissement que l'on peut observer dans les métaux en général et dans nos aciers en particulier.

Durcissement par les joints de grains

Les métaux possédant une petite taille de grains ont une limite d'élasticité plus élevée. Cet effet est décrit par la loi de Hall-Petch qui relie la limite d'élasticité à la taille de grains.

Durcissement de solution solide

Ce durcissement est dû à la force de freinage exercée par les atomes de soluté sur les dislocations. Ce durcissement peut provenir de plusieurs types d'interactions :

- Effet de taille : interaction élastique entre l'atome de soluté et la dislocation dû au fait que l'atome de soluté modifie localement le paramètre de maille.
- Effet de module d'élasticité : la différence entre les constantes élastiques du soluté et du solvant entraîne une force d'obstacle au passage de la dislocation, et donc un durcissement.

Durcissement par précipitation

C'est le type de durcissement qui nous intéresse directement ici. Il est obtenu grâce au fait que les dislocations doivent franchir les précipités pour permettre une déformation macroscopique du matériau. Le type de franchissement est fonction de l'interface entre le précipité et la matrice :

- Dans le cas de précipités cohérents ou semi cohérents, ce qui est souvent le cas pour des précipités de petite taille, ils peuvent être cisailés. Le durcissement est obtenu à la fois par des effets élastiques et des effets chimiques.
- Dans le cas de précipités incohérents ou de grande taille, il est plus favorable pour les dislocations de contourner les précipités. C'est le mécanisme d'Orowan. Le durcissement est ici fonction de la distance inter précipités.

Il existe une transition entre les deux régimes qui correspond au pic de dureté obtenu pendant un recuit isotherme.

Durcissement d'écroutissage

Ce durcissement est celui qui provient de l'accumulation de dislocations pendant la déformation (l'écroutissage) ou la transformation de phases. Il sera fonction de la racine carrée de la densité de dislocations.

Application à nos alliages

Dans les nuances industrielles, le durcissement est obtenu à l'aide d'une combinaison de tous les durcissements précédents (cf. I.2.1). D'une manière générale, il est difficile de décorréler les différentes composantes du durcissement. Nous pouvons tout de même citer quelques ordres de grandeur [Gladman, 1997] :

- Dans la ferrite, les éléments les plus durcissants en solution solide sont le carbone et l'azote (environ 5000MPa/wt%), puis le phosphore (environ 700MPa/wt%), et dans une moindre mesure l'étain et le silicium (environ 100MPa/wt%).
- En ce qui concerne le durcissement par précipitation, il est courant d'observer un durcissement de 100MPa pour des aciers au niobium avec une fraction volumique précipitée d'environ 0.03%, et 150MPa pour des aciers au vanadium avec une fraction volumique précipitée d'environ 0.1%.

I.2.4. Bilan : Etat de lieux pour notre étude

Les différents points que nous avons abordés dans cette partie montrent que les études concernant la précipitation de NbC dans la ferrite ne sont pas très nombreuses à la fois en ce qui concerne les mécanismes de la précipitation et aussi pour la caractérisation quantitative des cinétiques.

Qualitativement, la littérature nous a permis de révéler les points suivants :

- La stœchiométrie des précipités peut fortement varier, et conduire à la précipitation de carbures ou de carbonitrides de niobium,
- La relation d'orientation avec la matrice, ainsi que la forme des précipités sont bien connues pour les précipités les plus gros (>20nm). Par contre, elles n'ont pas été établies pour les objets les plus petits (de l'ordre du nanomètre),
- L'énergie d'interface des précipités est élevée et très anisotrope, de l'ordre de 0.5 J.m⁻² aux températures de recuit qui nous intéressent.
- Les dislocations semblent être des sites privilégiés pour la germination de NbC.

Enfin, nous avons pu remarquer qu'il existe très peu d'études caractérisant quantitativement les cinétiques de précipitation de NbC dans la ferrite en terme de rayon moyen et de fraction volumique précipitée.

I.3. Le système Fe-Cu

I.3.1. Diagramme de phase et solubilité

Le diagramme de phase Fe-Cu est présenté Figure I. 20a. Il met en évidence le caractère gammagène du cuivre, et aussi le fait qu'il n'existe pas de composé intermétallique entre le fer et le cuivre. A 850°C, on observe la décomposition de l'austénite en ferrite et en une phase ϵ riche en cuivre de structure cubique à faces centrées. La solubilité maximale du cuivre dans la ferrite est de 2.1%.

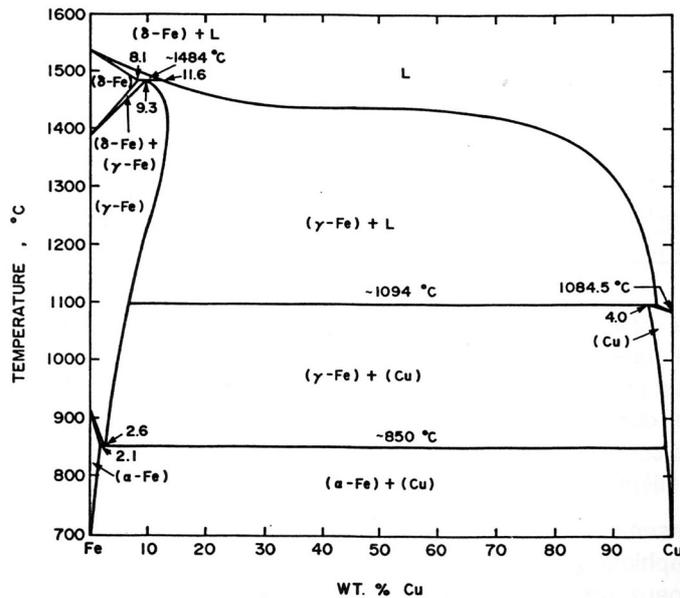
Cette solubilité est bien connue entre 690°C et le palier eutectoïde. Les différentes mesures disponibles ont été résumées par [Salje et Feller-Kniepmeier, 1977] et sont en bon accord entre elles (Figure I. 20b). Ces mesures ont montré que la solubilité du cuivre dépend de l'état magnétique de la ferrite.

Les solubilités linéarisées sont présentées Tableau I. 4.

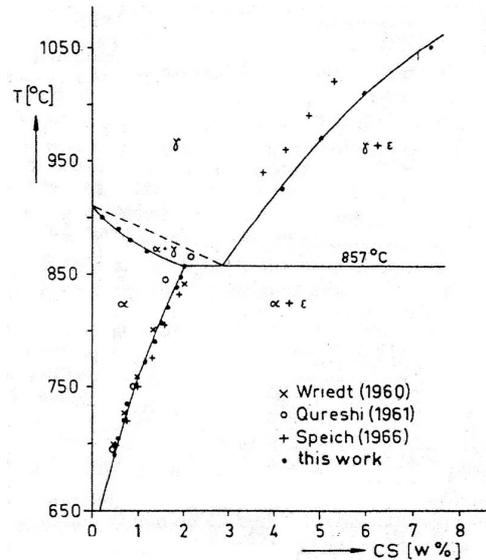
	T (°C)	A	B	A ^{pds}	B ^{pds}
α -p-Fe	759-850°C	7716	2.827	3351	3.279
α -f-Fe	690-759°C	10654	5.627	4627	4.495

Tableau I. 4 : Solubilité du cuivre dans la ferrite sous la forme $\ln X_{Cu} = -\frac{A}{T} + B$ et

$$\log_{10} [Cu]^{pds} = -\frac{A^{pds}}{T} + B^{pds} \text{ [Salje et al., 1977].}$$



(a) Diagramme Fe-Cu d'après [Le May et Krishnadev, 1982]



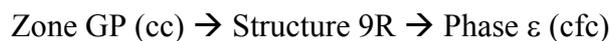
(b) Agrandissement de la partie riche en fer représentant les mesures de solubilité [Salje *et al.*, 1977]

Figure I. 20 : Diagramme de phase binaire Fe-Cu.

Les températures qui nous intéressent pour les recuits de précipitation se situent entre 400 et 600°C. Cette gamme de température n'est donc pas couverte par les solubilités ci-dessus. L'extrapolation de la solubilité obtenue par [Salje *et al.*, 1977] jusqu'à 500°C donne $X_{Cu}=0.03\%$. Cependant, des mesures effectuées par [Mathon, 1995] ont montré que cette solubilité était certainement sous estimée et serait plutôt supérieure à 0.1%.

I.3.2. Séquence de précipitation

La séquence de précipitation dans les alliages Fe-Cu est largement documentée dans la littérature. L'apparition de la phase ϵ stable, est précédée de deux phases intermédiaires :



Les trois étapes peuvent être décrites de la manière suivante :

- On observe tout d'abord la formation d'amas riches en cuivre (zone GP), cohérents avec la matrice ferritique et qui croissent sous la forme de sphères jusqu'à quelques nanomètres. Ces précipités de structure cubique centrée sont présents jusqu'au pic de durcissement [Pizzini *et al.*, 1990].
- Récemment, plusieurs études, notamment en microscopie en transmission [Othen *et al.*, 1991], en spectrométrie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) [Pizzini *et al.*, 1990] et aussi des simulations par dynamique moléculaire [Phythian *et al.*, 1990; Blackstock et Ackland, 2001] ont montré que la transition entre ces zones GP et la phase ϵ cfc pourrait s'effectuer par l'intermédiaire d'une phase dite 9R monoclinique, qui s'apparente à une structure cfc qui possède un distribution régulière de défauts d'empilements. La transformation de phase $cc \rightarrow 9R$ semble être de type martensitique [Othen *et al.*, 1991].
- Enfin, la structure stable apparaît à partir du pic de durcissement [Pizzini *et al.*, 1990]. Ces précipités possèdent un paramètre de maille de 3.61Å et se présentent sous la

forme de bâtonnets [Hornbogen et Glenn, 1960]. Ils respectent la relation de Kurdjumov-Sachs avec la matrice ferritique [Speich et Oriani, 1965] :

$$\begin{aligned} (111)_{\text{Cu}} // (110)_{\alpha} \\ [0\bar{1}1]_{\text{Cu}} // [\bar{1}11]_{\alpha} \end{aligned}$$

Du fait de leur cohérence et du faible contraste chimique, les précipités cc présents avant le pic de durcissement sont difficilement observables en microscopie en transmission.

I.3.3. Cinétiques de précipitation

Parmi les nombreuses études disponibles sur ce système, nous nous intéresserons ici aux cinétiques suivies par l'intermédiaire des caractéristiques microstructurales (fraction volumique et rayon moyen), pour des teneurs en cuivre allant jusqu'à 2wt%.

Les principaux résultats sont consignés en Annexe I. Nous remarquons que la plupart des recuits ont été conduits à 500°C, pour des teneurs variables en cuivre allant de 0.8 à 1.7wt%. Ces données sont en bon accord entre elles, notamment en ce qui concerne l'évolution du rayon moyen et de la densité de précipités pour des teneurs voisines de 1.5wt% (Figure I. 21). Les fractions volumiques, dont certaines ont été évaluées à partir des rayons et des densités de précipités, sont aussi en assez bon accord entre elles, compte tenu des incertitudes des méthodes de mesure utilisées.

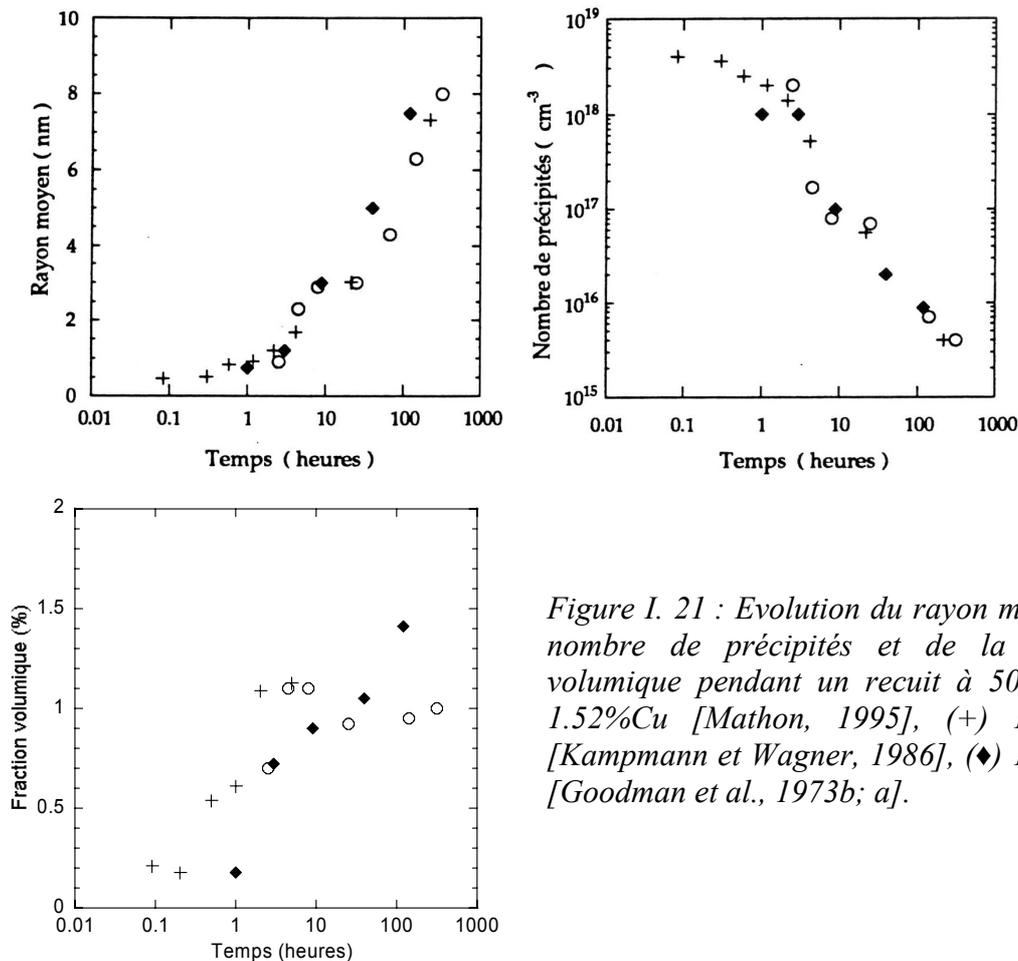


Figure I. 21 : Evolution du rayon moyen, du nombre de précipités et de la fraction volumique pendant un recuit à 500°C. (o) 1.52%Cu [Mathon, 1995], (+) 1.57%Cu [Kampmann et Wagner, 1986], (◆) 1.55%Cu [Goodman et al., 1973b; a].

De plus, il est intéressant de noter que la teneur en cuivre dans les précipités semble augmenter pendant les recuits, pour arriver à 100% en coalescence [Goodman *et al.*, 1973b] Figure I. 22. Cependant, le temps à partir duquel la teneur en cuivre dans les précipités est de 100% est mal connu. Mathon a par exemple déterminé qu'après 4.5h de recuit à 500°C, les précipités sont composés de cuivre à 100% [Mathon, 1995].

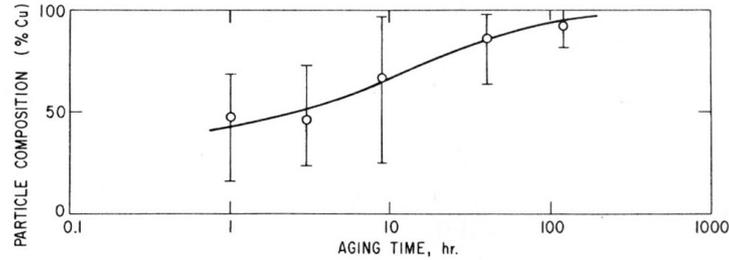


Figure I. 22 : Evolution de la teneur en cuivre dans les précipités pendant un recuit à 500°C pour un alliage à 1.55%Cu.

I.3.4. Bilan pour notre étude

Le système binaire Fe-Cu est un système bien connu. Les cinétiques de précipitation dans la ferrite ont été caractérisées en terme de rayon moyen et de fraction volumique par différentes techniques.

Le cuivre précipite sous la forme de précipités sphériques, cohérents avec la matrice jusqu'au pic de durcissement.

Ce système est par conséquent bien adapté à l'étude de la germination et à l'étude de recuits anisothermes que nous conduirons par la suite.

I.4. Diffusion dans la ferrite de Fe, Nb, C et Cu

Nous allons maintenant nous intéresser aux coefficients de diffusion des différentes espèces dans le fer. Ces données seront utilisées dans les modèles de précipitation, notamment pour les étapes de croissance et de coalescence. Nous présentons ici une comparaison entre les données disponibles dans la matrice et celles le long des dislocations et des joints de grains.

I.4.1. Autodiffusion du fer

Coefficient de diffusion en volume

De nombreuses données expérimentales sont disponibles en ce qui concerne l'autodiffusion du fer. Elles ont été regroupées par [Landolt et Bornsteĭn, 1990] (Figure I. 23). Elles montrent notamment des discontinuités aux transitions de phases (α - γ et γ - δ). Ce coefficient d'autodiffusion du fer est aussi sensible à la teneur en impuretés du matériau.

Le coefficient d'autodiffusion du fer suit une loi d'Arrhenius dans la ferrite alpha. L'ajustement retenu a été proposé par Seeger [Seeger, 1998] (cf. le récapitulatif Tableau I. 5).

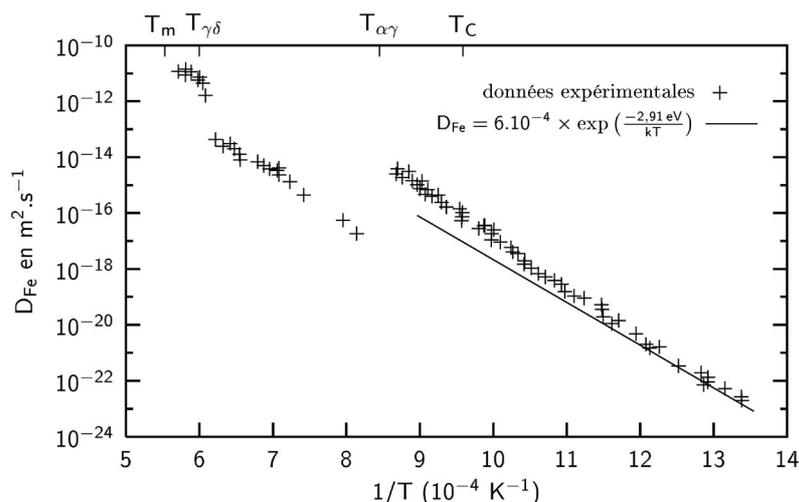


Figure I. 23 : Coefficient d'autodiffusion du fer dans α -Fe, γ -Fe et δ -Fe. Données expérimentales recueillies par [Landolt et al., 1990] et ajustement dans la ferrite par [Seeger, 1998], d'après Gendt [Gendt, 2001].

	T (°C)	D_0 (m ² .s ⁻¹)	Q (kJ.mol ⁻¹)	Références
D_{Fe} dans α -Fe	450 - 900	$6.00 \cdot 10^{-4}$	281	[Seeger, 1998]
D_{Nb} dans α -f-Fe	600 - 750	$1.54 \cdot 10^3$	362	[Geise et Herzig, 1985; Herzig et al., 2002]
D_{Nb} dans α -p-Fe	780 - 880	$5.02 \cdot 10^{-3}$	252	[Geise et al., 1985]
D_{Nb} dans γ -Fe	930 - 1330	$8.30 \cdot 10^{-5}$	266.5	[Geise et al., 1985]
D_C dans α -f-Fe	-50 - 700	$2 \cdot 10^{-6}$	84.9	[Landolt et al., 1990]
D_{Cu} dans α -p-Fe	772 - 880	$3 \cdot 10^{-2}$	283.9	[Salje et al., 1977]
D_{Cu} dans α -f-Fe	690 - 759	$3.57 \cdot 10^3$	385	[Salje et al., 1977]

Tableau I. 5 : Coefficient d'autodiffusion du fer et coefficients de diffusion du niobium, du carbone et du cuivre dans le fer.

Coefficient de diffusion le long des joints de grains et des dislocations

La mesure du coefficient de diffusion d'un soluté le long des joints de grains et des dislocations est délicate. Les résultats des expériences menées pour déterminer ces coefficients de diffusion sont présentés sous la forme de la multiplication $s\delta D$, en m³.s⁻¹ (cf. Tableau I. 6). δ est la largeur du joint et s le coefficient de ségrégation.

Ce dernier se définit comme le rapport entre la concentration du soluté considéré dans le joint et celle dans la matrice adjacente [Sutton et Balluffi, 1995].

Le rapport s est égal à 1 dans le cas de la diffusion du fer dans le fer, et est difficile à connaître pour la diffusion des autres solutés dans le fer.

En ce qui concerne l'autodiffusion du fer le long des joints de grains, de nombreuses données sont disponibles dans la littérature [Kaur et al., 1989]. Cependant, les mesures recueillies sont très sensibles à la pureté des matériaux ainsi qu'à la ségrégation des impuretés aux joints de grains. Nous avons consigné une valeur qui se situe dans la moyenne des valeurs obtenues Tableau I. 6.

	T (°C)	$s\delta D_0$ (m ³ .s ⁻¹)	Q (kJ.mol ⁻¹)	Références
D_{Fe}^{JG} dans α -Fe	550 - 750	$2.39 \cdot 10^{-13}$	159.3	[Kaur <i>et al.</i> , 1989]
D_{Nb}^{JG} dans α -f-Fe (99.994 wt% Fe)	420 - 750	$6.9 \cdot 10^{-11}$	173.0	[Herzig <i>et al.</i> , 2002]
D_{Nb}^{JG} dans α -f-Fe (99.97 wt% Fe)	550 - 750	$7.2 \cdot 10^{-9}$	214.5	[Herzig <i>et al.</i> , 2002]

Tableau I. 6 : Ajustements du coefficient d'autodiffusion du fer et du coefficient de diffusion du niobium dans le fer le long des joints de grains. Avec s le coefficient de ségrégation et δ l'épaisseur du joint. Pour la diffusion du fer dans le fer, $s=1$.

Une étude récente de Shima *et al.* [Shima *et al.*, 2002] a déterminé le coefficient d'autodiffusion du fer le long des dislocations dans du fer de haute pureté, en supposant une section de diffusion de diamètre δ égal à 4 fois le vecteur de Burgers (Tableau I. 7). La différence importante entre les deux mesures est attribuée à la transition magnétique du fer.

T (K)	$D_{Fe}^{dislocs}$ (m ² .s ⁻¹)
900	10^{-14}
1043	10^{-10}

Tableau I. 7 : Coefficient d'autodiffusion du fer le long des dislocations obtenu dans du fer ultra pur [Shima *et al.*, 2002], avec $\delta=10 \cdot 10^{-10}m$ et $s=1$.

Pour permettre de comparer les coefficients de diffusion le long des joints de grains et des dislocations avec celui en diffusion en volume, nous pouvons faire l'hypothèse que l'épaisseur du joint de grain δ équivaut à quatre fois le vecteur de Burgers (en première approximation). Cette comparaison est présentée Figure I. 24.

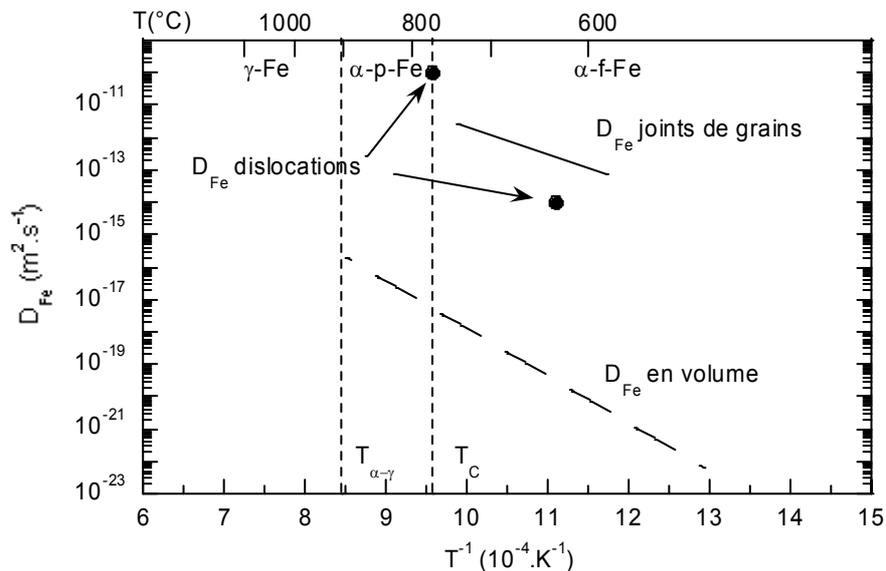


Figure I. 24 : Coefficient d'autodiffusion du fer le long des joints de grains, des dislocations et en volume. Le coefficient d'autodiffusion du fer le long des joints de grains est calculé en supposant une largeur de joint de $4 \cdot \text{Burgers}$.

Nous remarquons que les coefficients de diffusion le long des joints de grains et des dislocations sont du même ordre de grandeur. Le rapport entre ces coefficients et celui en volume sera d'au moins 10^4 à 10^5 selon la température.

I.4.2. Diffusion de Nb dans le fer

Coefficient de diffusion en volume

Les quelques données qui existent sur la diffusion du niobium dans la ferrite alpha et dans l'austénite ont été déterminées par la même équipe ([Geise *et al.*, 1985; Herzig *et al.*, 2002]). Ces valeurs sont regroupées Figure I. 25 et Tableau I. 5, accompagnées de données de diffusion de Nb dans l'austénite et du coefficient d'autodiffusion du fer donné par [Seeger, 1998].

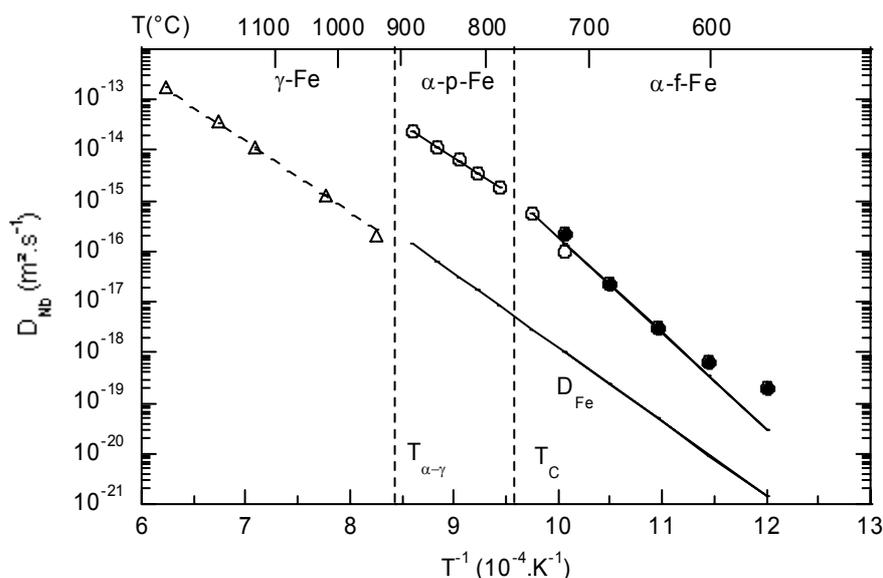


Figure I. 25 : Coefficient de diffusion du niobium en volume dans le fer en fonction de la température, comparées au coefficient d'autodiffusion du fer. Les valeurs des ajustements sont présentées Tableau I. 5.

Le coefficient de diffusion est influencé par la transition ferro-paramagnétique.

De plus, les points obtenus à basse température décrivent un comportement qui ne suit pas une loi d'Arrhenius, ce qui est dû, selon les auteurs, à l'influence des dislocations sur les mesures.

Coefficient de diffusion sur les joints de grains

Le coefficient de diffusion du niobium le long des joints de grains est présenté Figure I. 26 et Tableau I. 6, pour deux alliages de pureté différente. Les ajustements obtenus nous permettent d'estimer grossièrement ce que pourrait être le coefficient de diffusion du niobium le long des dislocations. Pour cela, nous prenons δ équivalent à 4 fois le vecteur de Burgers comme précédemment pour l'autodiffusion du fer. On obtient un rapport $D_{\text{Disloc}}/D_{\text{Volume}}$ qui varie de 10^6 à 10^7 suivant la température.

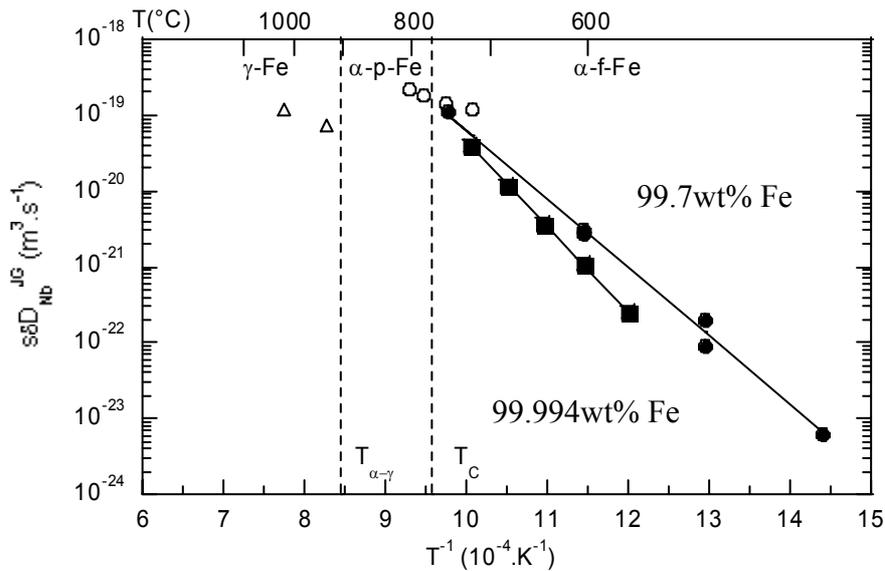


Figure I. 26 : Coefficient de diffusion du niobium aux joints de grains dans le fer, en fonction de la température. Les valeurs des ajustements sont présentées Tableau I. 6.

I.4.3. Diffusion de C dans le fer

Le carbone diffuse dans la ferrite de manière interstitielle directe. Les valeurs du coefficient de diffusion ont été regroupées par [Landolt *et al.*, 1990] et sont représentées Figure I. 27.

Le carbone diffuse beaucoup plus vite que le niobium. Il y a par exemple un rapport de 10^6 entre leurs coefficients de diffusion à 700°C .

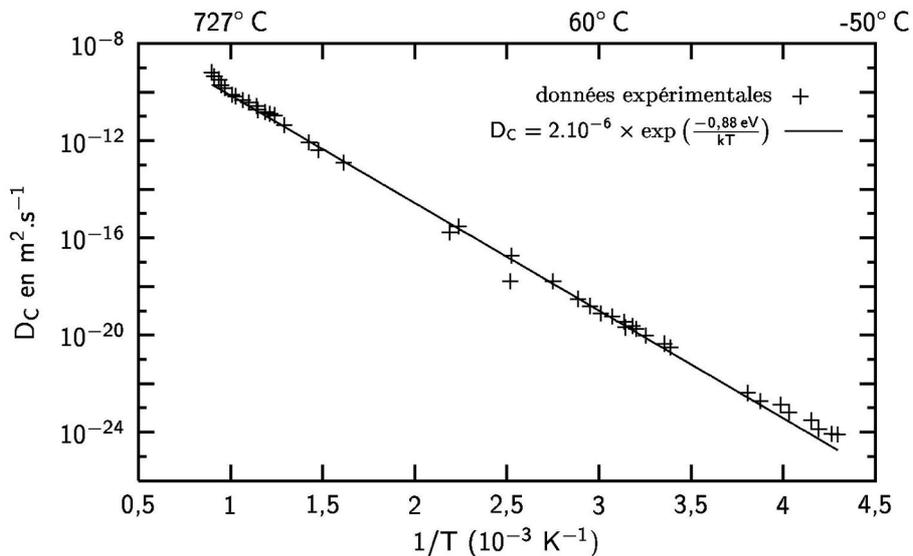


Figure I. 27 : Coefficient de diffusion du carbone dans la ferrite en fonction de la température, après D. Gendt [Gendt, 2001].

I.4.4. Diffusion de Cu dans le fer

Les différentes données de diffusion du cuivre dans le fer ont été répertoriées dans un article de revue de [Salje *et al.*, 1977]. Elles sont nombreuses dans l'austénite et dans la ferrite paramagnétique. Les seules données de diffusion du cuivre dans la ferrite ferromagnétique ont été proposées par la même équipe. Les ajustements conduits dans la ferrite sont présentés Figure I. 28.

D'après Salje et Feller-Kniepmeier, le coefficient de diffusion dans le domaine ferromagnétique en dessous de 690°C est proportionnel à l'extrapolation du coefficient de diffusion dans le domaine paramagnétique de la manière suivante : $D_{\text{ferro}}=0.55 D_{\text{para}}$.

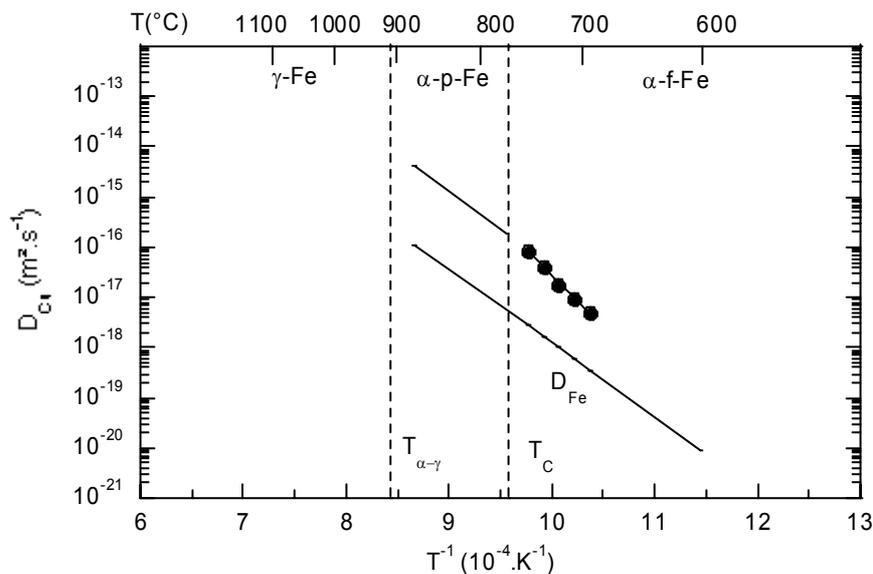


Figure I. 28 : Coefficient de diffusion du cuivre dans la ferrite, après [Salje *et al.*, 1977]. L'ajustement obtenu dans α -p-Fe est issu des données de la littérature regroupées par Salje. Celui obtenu dans α -f-Fe est issu des mesures de [Salje *et al.*, 1977].

I.5. Modélisation de la précipitation

La précipitation peut être décrite par la succession de trois étapes « idéales » : germination, croissance et coalescence.

Pendant la germination, une augmentation du nombre de précipités a lieu du fait d'une sursaturation importante de la solution solide. Lorsque la barrière de germination devient élevée, la germination s'arrête et les précipités existants vont croître. Pendant cette étape de croissance, le rayon des particules créées lors de la germination augmente, alors que le nombre de précipités reste constant. Enfin, lorsque la sursaturation s'approche de zéro, la seule force motrice qui permet au système d'évoluer est la diminution de la surface totale des précipités. Ce mécanisme se traduit par la croissance des plus gros précipités aux dépens des plus petits : C'est la coalescence. Elle se traduit par une diminution du nombre de précipités.

En réalité, ces trois étapes peuvent intervenir simultanément et doivent être traitées ensemble pour modéliser les cinétiques de précipitation. Pour cela, il existe plusieurs méthodes qui permettent de simuler ces cinétiques, à différentes échelles :

- Simulations à l'échelle microscopique : c'est l'échelle de simulation la plus fine. Nous pouvons citer par exemple la simulation Monte-Carlo cinétique qui permet d'étudier les mécanismes intervenant lors de la germination [Gendt, 2001]. Ce type de simulation ne peut être conduite que sur des échelles de temps réduites.
- Simulations à l'échelle mésoscopique : nous sommes ici à une échelle intermédiaire qui permet de faire le lien entre la simulation Monte-Carlo et les modèles macroscopiques. A cette échelle, les simulations sont basées sur l'adsorption et la désorption d'amas suivant leur classe de taille (dynamique d'amas) [Mathon, 1995].
- Simulations à l'échelle macroscopique, basées sur la théorie classique selon une combinaison des équations établies pour les trois régimes précédents. Ces simulations permettent de prédire la cinétique de précipitation dans son ensemble par l'intermédiaire du suivi de grandeurs moyennes ou du suivi de l'évolution d'une distribution de précipités (modèles par classes).

Les techniques micro et mésoscopiques sont les plus lourdes à mettre en œuvre. La simulation Monte-Carlo pour NbC a été initiée par Gendt [Gendt, 2001] et la dynamique d'amas fait l'objet d'une thèse faisant partie du CPR Précipitation. Pour notre part, nous avons choisi d'utiliser une description macroscopique du phénomène de précipitation. En effet, la simplicité et la forme analytique des équations d'évolution est nécessaire afin de prendre en compte l'influence de la précipitation hétérogène sur les cinétiques. Le traitement de la précipitation hétérogène à l'aide des techniques de simulation microscopiques est très peu développé, et fait l'objet d'une thèse incluse dans le CPR Précipitation.

Nous allons maintenant rappeler brièvement la théorie classique, à la fois pour la précipitation homogène et hétérogène, ainsi que les modèles disponibles dans la littérature.

I.5.1. Précipitation homogène

Dans cette partie, nous allons décrire dans un premier temps les régimes de germination, croissance et coalescence. Nous nous intéresserons ensuite aux deux principaux types de modèles basés sur la théorie classique : les modèles qui traitent simultanément la germination – croissance puis la croissance – coalescence par l'intermédiaire du suivi du rayon moyen, et les modèles par classe de taille de précipités.

Notons tout de même que l'on peut aussi considérer une approche simplifiée qui permet de traiter simultanément les trois étapes en approximant l'évolution de la fraction volumique par une loi puissance type Johnson-Mehl-Avrami. Le lecteur pourra par exemple se référer à l'étude de [Chattopadhyay, 1978] dans le cas de la précipitation de NbC.

I.5.1.1. Description de la précipitation par la théorie classique

Il existe deux approches qui permettent de décrire la précipitation d'une nouvelle phase à partir d'une solution solide sursaturée : la décomposition spinodale et la théorie classique de germination et croissance. Nous nous baserons ici sur la théorie classique, qui est adaptée aux alliages dilués que nous étudions.

I.5.1.1.1. Premiers stades de la précipitation

La précipitation d'une seconde phase à partir d'une solution solide sursaturée est décrite par l'intermédiaire de la force motrice qui conduit à cette précipitation. Si l'on néglige les effets élastiques, cela revient à étudier la variation de l'énergie libre chimique du système Δg_v lors de la germination. Dans le cas d'un alliage binaire, la matrice α de fraction atomique X_0 est sursaturée par rapport à la fraction atomique d'équilibre X_α . La phase stable β a une composition X_β (cf. Figure I. 29).

Si on suppose les activités chimiques proportionnelles aux fractions atomiques (solution régulière), la force motrice de précipitation de la phase β dans une solution solide α s'exprime de la manière suivante :

$$\Delta g_v = -\frac{RT}{V_\beta} \left[X_\beta \ln \frac{X_0}{X_\alpha} + (1 - X_\beta) \ln \left(\frac{1 - X_0}{1 - X_\alpha} \right) \right] \quad (I. 5)$$

Par unité de volume de β , avec V_β le volume molaire de β .

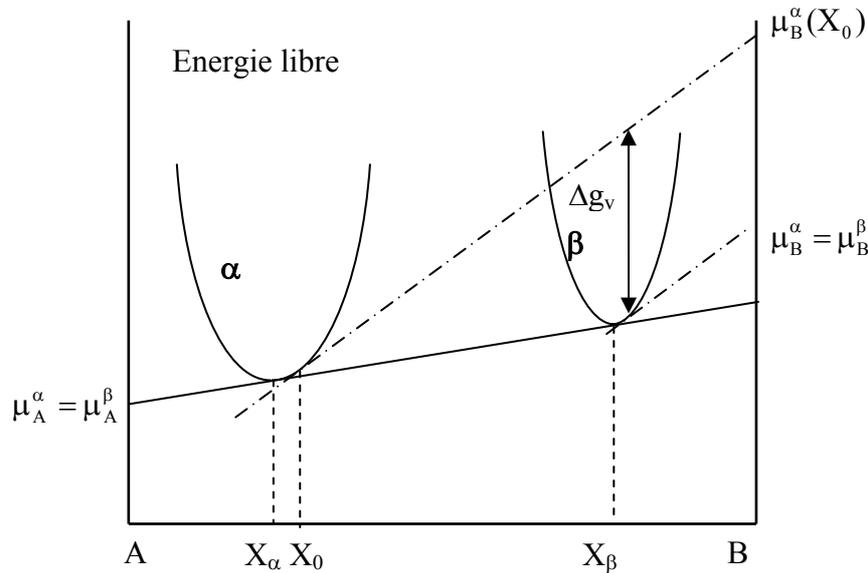


Figure I. 29 : Energie libre chimique en fonction de la composition pour un alliage binaire. Δg_v représente la force motrice pour la germination.

Si maintenant on suppose que la fraction atomique X_β est proche de 1 (i.e. le composé β est pur), la force motrice devient :

$$\Delta g_v = -\frac{RT}{V_\beta} \ln \frac{X_0}{X_\alpha} \quad (I. 6)$$

Dans la solution solide sursaturée, il se produit des fluctuations de concentration qui conduisent à la formation d'amas de solutés. L'énergie libre associée à la formation d'un amas sphérique de taille r dépend d'un terme volumique (qui regroupe l'énergie chimique Δg_v (<0), et dans certains cas l'énergie élastique Δg_{el} (>0)), et d'un terme surfacique dépendant de l'énergie d'interface précipité – matrice γ :

$$\Delta G(r) = (\Delta g_v + \Delta g_{el}) \frac{4}{3} \pi r^3 + 4\pi r^2 \gamma \quad (I. 7)$$

Le premier terme correspond au gain d'énergie dû à la formation d'une phase plus stable, alors que le deuxième terme correspond à la perte d'énergie due à la formation de l'interface. Cette énergie de formation présente un maximum pour un rayon r^* , que l'on appelle rayon de germination ou rayon critique (Figure I. 30) :

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta g_v + \Delta g_{el}} \quad (I. 8)$$

Ce rayon critique délimite deux catégories de précipités : ceux qui ont un rayon inférieur à r^* et qui se dissolvent (sous critiques), et ceux dont le rayon est supérieur à r^* et qui croissent (sur critiques). On définit alors la barrière énergétique que les précipités sous critiques doivent franchir pour croître, appelée barrière de germination :

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \pi \frac{\gamma^3}{(\Delta g_v + \Delta g_{el})^2} \quad (I. 9)$$

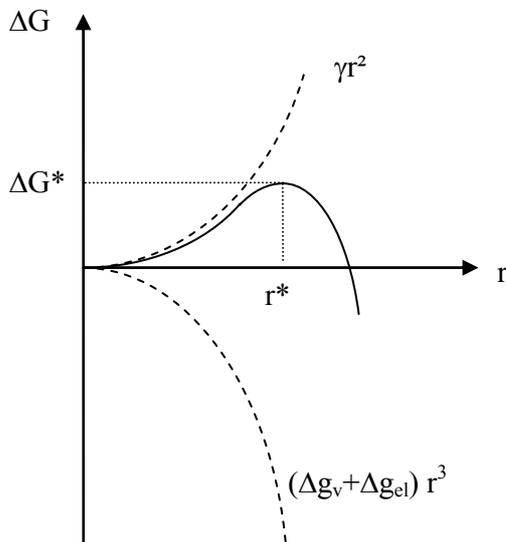


Figure I. 30 : Représentation schématique de la variation de l'énergie de formation du germe ΔG en fonction de son rayon. Pour les petites tailles, l'énergie de surface prédomine, alors que pour les grandes tailles, l'énergie volumique devient plus importante.

Le calcul de la probabilité pour que le précipité devienne sur critique constitue la partie délicate de la description de la germination. Volmer et Weber [Volmer et Weber, 1925], Becker et Döring [Becker et Döring, 1935], puis Zeldovich [Zeldovich, 1949] ont permis d'exprimer ce courant de germination (nombre de précipités sur critiques par unité de temps et de volume) en régime stationnaire de la manière suivante :

$$\left. \frac{dN}{dt} \right|_s = Z\beta^* N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (I. 10)$$

Les différents paramètres de cette expression peuvent différer d'un auteur à l'autre. Nous avons choisi ici de reprendre ceux utilisés par D. Gendt dans sa thèse [Gendt, 2001], basé sur les notations suivantes [Martin, 1988] :

- Z est le facteur de Zeldovich, il représente les fluctuations de rayon des particules autour de r^* . Sa valeur est de l'ordre de 10^{-2} : $Z = \frac{V_\beta}{2\pi r^{*2}} \sqrt{\frac{\gamma}{kT}}$.

- β^* est le taux d'accrochage des atomes de soluté sur le précipité : $\beta^* = \frac{4\pi r^{*2} D X_0}{a^4}$.
- N_0 est le nombre de sites disponibles pour la germination par unité de volume, de l'ordre de la densité de sites de la matrice pour une germination homogène.

Le courant de germination est thermiquement activé et est fonction de l'énergie d'activation du processus ΔG^* . Il n'est pas atteint immédiatement. Pour en tenir compte, on définit un courant de germination transitoire [Christian, 1975] :

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN}{dt} \Big|_s \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (I. 11)$$

Avec τ le temps d'incubation, défini par : $\tau = \frac{1}{2\beta^* Z^2}$

I.5.1.1.2. Croissance

Il est généralement admis que le régime de croissance est contrôlé par le phénomène de diffusion à longue distance. C'est donc le flux de soluté vers la particule qui va le contrôler.

L'évolution du rayon moyen des précipités est calculée à partir du gradient de concentration à l'interface précipité – matrice. L'hypothèse la plus simple est de considérer un profil de concentration quasi-stationnaire. Cette hypothèse est vérifiée dans notre cas [Desgranges et Maugis, 1998]. La vitesse de croissance d'une particule dans une matrice sursaturée s'exprime alors de la manière suivante [Zener, 1949; Aaron et Kotler, 1971; Wagner et Kampmann, 1991] :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{X(t) - X_i}{\frac{V_\alpha}{V_\beta} X_\beta - X_i} \frac{D}{R} \quad (I. 12)$$

Avec $X(t)$ la fraction atomique dans la matrice loin du précipité, X_i la fraction atomique à l'interface, X_β la fraction atomique dans le précipité, D le coefficient de diffusion et V_α et V_β les volumes molaires respectifs de la matrice et du précipité (Figure I. 31).

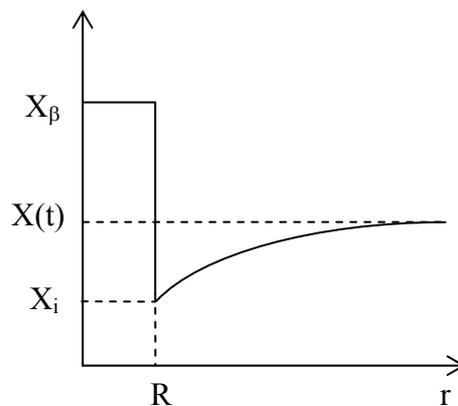


Figure I. 31 : Profil de concentration à l'interface précipité - matrice.

Pour calculer X_i , nous utilisons l'hypothèse de l'équilibre local qui suppose qu'elle est égale à la fraction atomique d'équilibre de la matrice avec les précipités de taille moyenne R . En d'autres termes, cette fraction atomique est égale à celle donnée par le diagramme de phase, X_∞ , corrigée de l'effet de courbure du précipité (effet Gibbs-Thomson). Dans le cas d'un alliage binaire et d'un précipité monoatomique, l'équation de Gibbs-Thomson s'écrit de la manière suivante :

$$X_i = X_\infty \exp\left(\frac{R_0}{R}\right) \text{ avec } R_0 = \frac{2\gamma V_\beta}{kT} \quad (I. 13)$$

Pendant cette étape, le nombre de précipités reste constant.

Remarque : L'expression de la vitesse de croissance peut aussi être utilisée pour calculer la vitesse de dissolution des précipités dans le cas des faibles sous saturations [Wagner *et al.*, 1991].

I.5.1.1.3. Coalescence

A la fin de la croissance, la force motrice disponible pour faire croître les précipités par un apport de soluté de la matrice devient très faible. Les précipités vont alors coalescer pour minimiser leur énergie de surface.

Selon l'équation de Gibbs-Thompson (équation I.13), les petits précipités auront une solubilité plus importante que les gros. Ainsi, ils vont se dissoudre, alors que les gros précipités vont croître selon l'équation I.12. Le rayon critique R^* qui constitue la limite entre croissance et dissolution, et pour lequel la vitesse de croissance sera nulle s'exprime à partir des équations I.6 et I.8 de la manière suivante :

$$R^* = R_0 \frac{1}{\ln \frac{X}{X_\infty}} \quad (I. 14)$$

Dans le cas d'un système infiniment dilué, Lifshitz, Slyosov et Wagner ([Lifshitz et Slyozov, 1961; Wagner, 1961]) ont calculé l'évolution de la distribution en taille des précipités. Lorsque $R=R^*$, l'évolution du rayon moyen est alors donné par la relation suivante :

$$R^3(t) - R_0^3 = \frac{8}{9} \frac{D\gamma V_\beta}{kT} \frac{X_\infty}{X_\beta - X_\infty} t \quad (I. 15)$$

Nous allons maintenant décrire brièvement les deux principales approches qui permettent de décrire la cinétique de précipitation dans son ensemble, en prenant l'exemple de NbC. La première concerne un modèle de suivi du rayon moyen et la seconde un modèle par classe de taille des précipités.

I.5.1.2. Modèle de suivi du rayon moyen « DBpreci »

Ce modèle a été développé par Deschamps et Bréchet dans le cas de la précipitation dans des alliages d'aluminium [Deschamps et Bréchet, 1999]. Il est en partie basé sur l'approche de Langer et Schwartz, modifiée par Wagner et Kampmann [Wagner *et al.*, 1991] (Modèle

MLS). Dans le cas de [Deschamps *et al.*, 1999], le système est considéré comme quasi-binaire, ce qui signifie que la diffusion des solutés composant le précipité est traitée à l'aide d'un coefficient de diffusion effectif. Par la suite, cette approche a été complétée pour les alliages ternaires [Buessler *et al.*, 2003], en se basant sur un modèle par classe de taille de précipités [Gendt, 2001].

Dans le modèle que nous allons présenter maintenant, la germination, la croissance et la coalescence sont considérés comme des étapes couplées. Pour cela, elles sont divisées en deux régimes : un régime de germination-croissance et un régime de croissance-coalescence avec un critère de transition simple entre les deux régimes.

Les hypothèses classiques sont utilisées :

- Les précipités sont sphériques et stœchiométriques, dans une matrice homogène.
- La croissance est contrôlée par la diffusion à longue distance de l'espèce limitante.
- L'énergie d'interface est considérée comme isotrope.
- L'équilibre local à l'interface précipité-matrice est respecté, corrigé de l'effet Gibbs-Thomson.

Germination et croissance

Le taux de germination est le suivant (cf. I.5.1.1.1) :

$$\frac{dN}{dt} = Z\beta^* N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right) \quad (I. 16)$$

Dans le cas de NbC, c'est le niobium qui est l'élément qui diffuse le plus lentement. Si nous considérons les précipités stoechiométriques, la croissance des précipités est alors donnée par l'équation suivante :

$$\left.\frac{dR}{dt}\right|_{\text{Croissance}} = \frac{D_{\text{Nb}}}{R} \frac{X_{\text{ss}}^{\text{Nb}} - X_{\text{i}}^{\text{Nb}}(R)}{\frac{V_{\text{Fe}}}{V_{\text{NbC}}} - X_{\text{i}}^{\text{Nb}}(R)} \quad (I. 17)$$

Avec $X_{\text{ss}}^{\text{Nb}}$ la fraction atomique de niobium en solution solide, $X_{\text{i}}^{\text{Nb}}(R)$ la fraction de niobium à l'interface précipité – matrice, V_{Fe} le volume atomique molaire de la ferrite et V_{NbC} le volume molaire de NbC.

Pour évaluer la concentration à l'interface dans le cas des alliages ternaires, le diagramme de phase ne suffit pas (plusieurs conodes possibles). Il est donc nécessaire de considérer un système de deux équations :

$$\begin{cases} K(R) = X_{\text{i}}^{\text{Nb}}(R) X_{\text{i}}^{\text{C}}(R) = K(\infty) \exp\left(\frac{R_0}{R}\right) \\ D_{\text{Nb}}(X_{\text{i}}^{\text{Nb}}(R) - X_{\text{ss}}^{\text{Nb}}) = D_{\text{C}}(X_{\text{i}}^{\text{C}}(R) - X_{\text{ss}}^{\text{C}}) \end{cases} \quad (I. 18)$$

Avec $K(\infty) = X_{\text{e}}^{\text{Nb}} \cdot X_{\text{e}}^{\text{C}}$ le produit de solubilité donné par le diagramme de phase, fonction des fractions atomiques à l'équilibre de Nb et C, respectivement X_{e}^{Nb} et X_{e}^{C} , et $X_{\text{i}}^{\text{C}}(R)$ la fraction atomique en carbone à l'interface.

La première équation considère l'équilibre local à l'interface d'un précipité de rayon R par l'intermédiaire de l'effet Gibbs-Thomson (cf. I.5.1.1.2). La deuxième équation traduit l'égalité des deux vitesses de croissance par l'intermédiaire de l'égalité des flux en carbone et en niobium à l'interface, pour des précipités NbC stœchiométriques [Maugis et Gouné, 2002].

Nous pouvons résoudre ces deux équations graphiquement à l'aide de la Figure I. 32 : L'évolution de la concentration à l'interface de l'espèce limitante (ici Nb) est déterminée par l'intersection entre la limite de solubilité $K(R)$ qui varie en fonction du temps et l'égalité des flux. En pratique, l'égalité des flux est définie par une droite passant par la concentration moyenne dans la matrice, et de pente D_C/D_{Nb} .

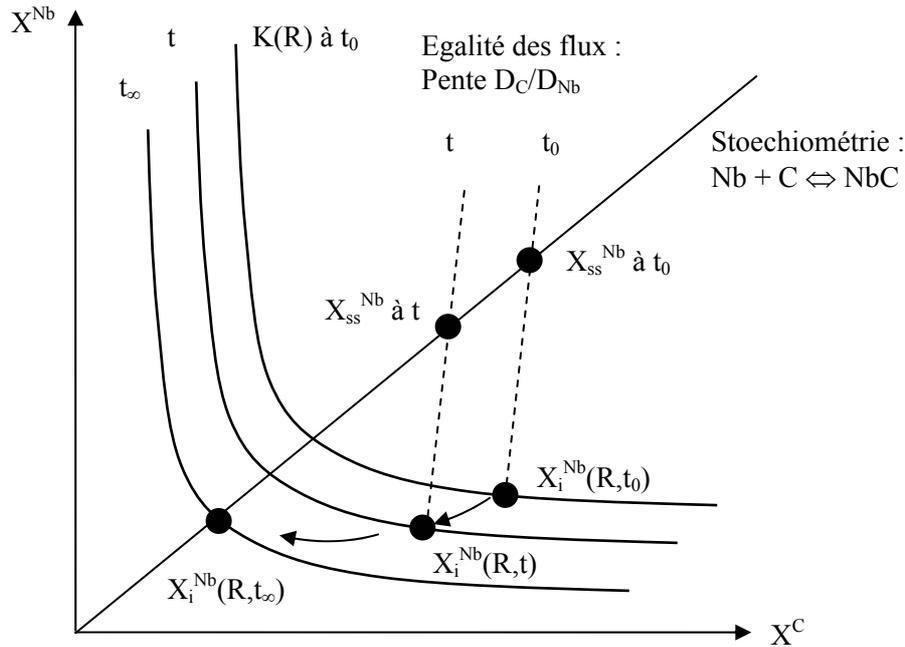


Figure I. 32 : Egalité des flux définissant $X_i^{Nb}(R)$ et déplacement correspondant pendant la croissance des précipités.

Nous obtenons finalement l'évolution du rayon moyen des précipités en fonction du temps :

$$\left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{Germ.-Croissance}} = \frac{D_{Nb}}{R} \frac{X_{ss}^{Nb} - X_i^{Nb}}{V_{Fe} - X_i^{Nb}} + \frac{1}{N} \frac{dN}{dt} (R' - R) \quad (I. 19)$$

Dans cette équation, l'évolution du rayon moyen est la combinaison de deux termes :

- Le premier terme correspond à la croissance des précipités existants (terme positif).
- Le deuxième terme correspond à l'arrivée de dN nouveaux précipités dans la population existante (terme négatif).

R' est le rayon au-delà duquel le germe va pouvoir croître. Il est défini comme le rayon pour lequel l'énergie libre de formation du précipité est $\Delta G(R') = \Delta G^* - kT$. R' est légèrement plus grand que le rayon critique R^* et s'exprime de la manière suivante :

$$R' = R^* + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{kT}{\pi\gamma}} \quad (I. 20)$$

Croissance et coalescence

Lorsque le rayon moyen est grand devant le rayon critique, les conditions de croissance pure sont réunies et l'équation I.19 devient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{Croissance}} = \frac{D_{\text{Nb}}}{R} \frac{X_{\text{ss}}^{\text{Nb}} - X_i^{\text{Nb}}}{V_{\text{Fe}} / V_{\text{NbC}} - X_i^{\text{Nb}}} \\ \left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{Croissance}} = 0 \end{array} \right. \quad (I. 21)$$

Lorsque le rayon moyen est égal au rayon critique, les précipités entrent dans le régime de coalescence et la théorie LSW s'applique :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{Coal}} = \frac{4}{27} \frac{X_e^{\text{Nb}} \cdot R_0 \cdot D_{\text{Nb}}}{V_{\text{Fe}} / V_{\text{NbC}} - X_e^{\text{Nb}}} \left(\frac{1}{R^2} \right) \\ \left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{Coal}} = \frac{4}{27} \frac{D_{\text{Nb}} R_0}{R^3} \frac{X_e^{\text{Nb}}}{1 - X_e^{\text{Nb}}} \left[\frac{R_0}{R} \frac{X_{\text{ss}}^{\text{Nb}}}{1 - X_{\text{ss}}^{\text{Nb}}} \left(\frac{3}{4\pi R^3} - N \right) - 3N \right] \end{array} \right. \quad (I. 22)$$

Critère de transition

La transition entre les régimes de germination-croissance et de croissance-coalescence est rendue continue à l'aide d'une fonction f_{Coal} variant entre 0 et 1 et représentant la fraction de coalescence :

$$f_{\text{Coal}} = \text{Sup} \left[1 - 100 \left(\frac{f_v}{f_v^{\text{eq GT}}} - 1 \right)^2, 0 \right] \quad (I. 23)$$

Avec f_v la fraction volumique précipitée et $f_v^{\text{eq GT}}$ la fraction volumique à l'équilibre pour un précipité de rayon R . Cette fraction de coalescence est utilisée pour pondérer les lois d'évolution de la taille et du nombre de précipités :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dR}{dt} = (1 - f_{\text{Coal}}) \left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{Croissance}} + f_{\text{Coal}} \left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{Coal}} \\ \frac{dN}{dt} = f_{\text{Coal}} \left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{Coal}} \end{array} \right. \quad (I. 24)$$

Cette modélisation des cinétiques de précipitation par l'intermédiaire du suivi du rayon moyen permet une modélisation correcte de l'expérience. Un exemple des résultats obtenus par ce modèle est présenté Figure I. 33.

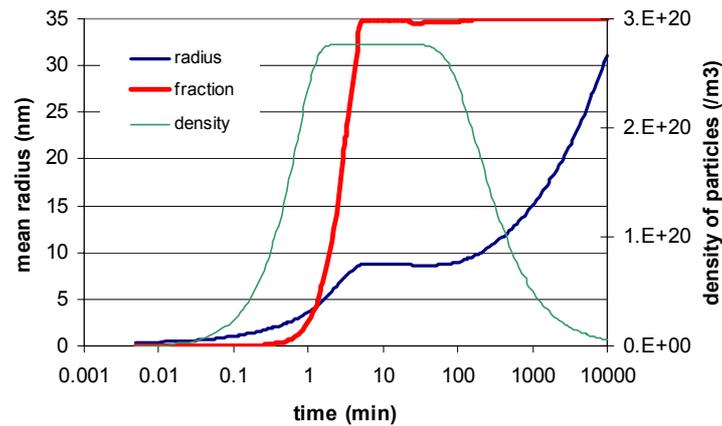


Figure I. 33 : Exemple de résultats obtenus par DBpreci dans le cas de la précipitation de NbC dans la ferrite [Buessler et al., 2002].

I.5.1.3. Modèle par classe « Multipréci »

Le modèle par classe est basé sur une discrétisation des classes de taille de précipités. Il utilise les mêmes équations que DBpreci en ce qui concerne la germination, la croissance et la détermination de la concentration à l'interface (équations I.16, I.17 et I.18). Le régime de coalescence est assuré par la prise en compte de l'effet Gibbs-Thompson dans l'équation de croissance et ne nécessite pas d'équation supplémentaire.

La description du modèle, ainsi que les caractéristiques de la résolution numérique des équations sont détaillées dans la thèse de Gendt [Gendt, 2001]. Nous nous contenterons ici d'une description succincte des étapes spécifiques à cette description.

Ajout d'une classe

La germination nécessite la création d'une nouvelle classe de taille de précipités lorsque ΔN est supérieur à une certaine fraction de la densité totale de précipités (10^{-7} - 10^{-8}). On affecte aux précipités de la nouvelle classe un rayon légèrement supérieur au rayon critique pour qu'ils puissent croître (cf. équation I.20).

Lorsque ΔN devient trop faible, on considère que la germination est finie (la sursaturation est épuisée).

Suppression d'une classe

Pendant la coalescence, il est nécessaire de considérer à la fois les précipités sur critiques qui croissent et les précipités sous critiques qui se dissolvent. Il faut donc introduire un critère de disparition des précipités, i.e. de suppression de leur classe. Pour cela, on supprime les précipités dont le rayon devient inférieur à 1/10 du rayon critique pour les remettre en solution solide.

Pas de temps

Le pas de temps est adapté afin de maintenir une bonne statistique de l'histogramme de taille des précipités : il sera faible en germination et deviendra de plus en plus grand pour les étapes suivantes.

Cette description possède l'avantage de traiter naturellement la croissance et aussi la dissolution d'une famille de précipités puisqu'elle prend en compte tout l'histogramme de

taille des précipités. Ce modèle permet donc de traiter les problèmes de précipitation anisotherme.

Un exemple de résultats obtenus est consigné Figure I. 34. Nous pouvons remarquer que l'accord entre le modèle et l'expérience est correct.

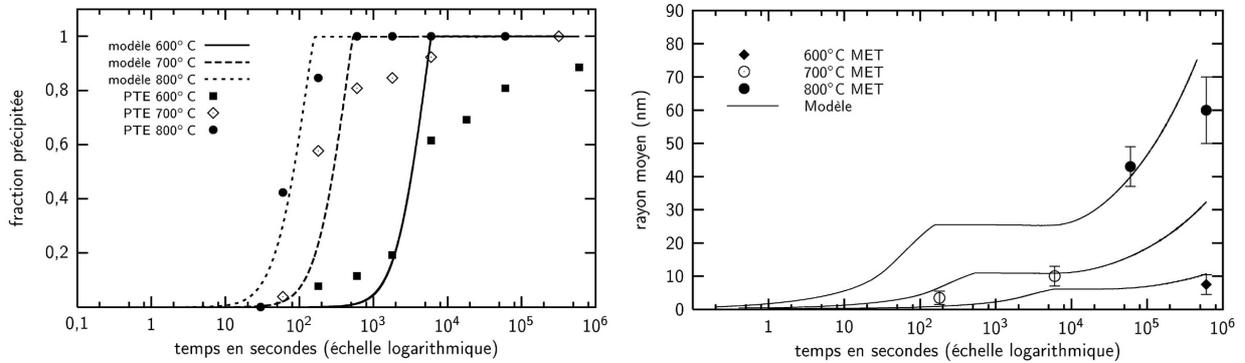


Figure I. 34 : Exemple de résultats obtenus par le modèle Mutlpréci et comparaison avec l'expérience pour des recuits isothermes à 600, 700 et 800°C [Gendt, 2001].

I.5.1.4. Comparaison de DBpreci et Multiprési

La comparaison du modèle de suivi du rayon moyen « DBpreci » avec le modèle par classe de précipités « Multiprési » est présentée Figure I. 35.

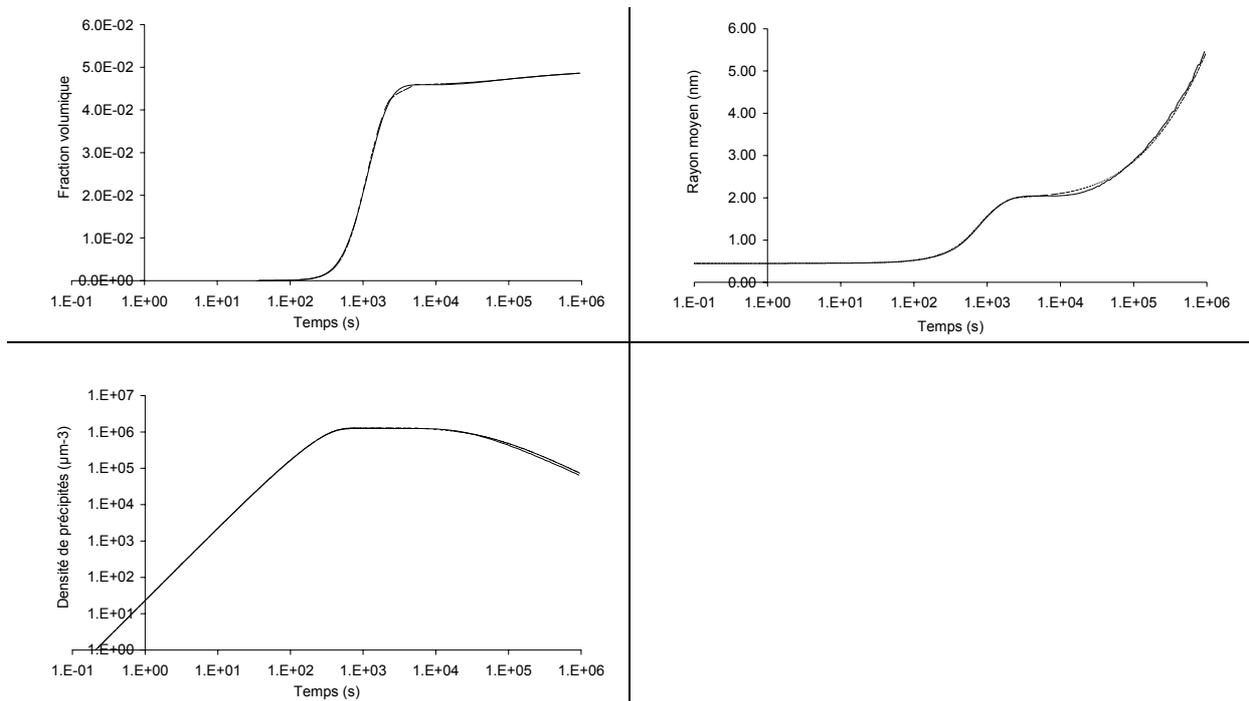


Figure I. 35 : Comparaison entre le modèle de suivi des grandeurs moyennes (traits pointillés) et le modèle par classe (traits pleins) dans le cas de la précipitation du cuivre dans le fer.

Nous pouvons remarquer que les deux modèles sont en très bon accord entre eux en ce qui concerne l'évolution du rayon moyen, de la fraction volumique et du nombre de précipités.

Ces résultats montrent que le modèle de suivi du rayon moyen est suffisant pour caractériser des cinétiques, tout en ayant un algorithme simplifié et un temps de calcul plus faible. Le même accord est observé dans le cas de la précipitation de NbC.

En ce qui concerne les cinétiques anisothermes, les deux modèles sont aussi en bon accord dans la majorité des cas.

I.5.2. Précipitation hétérogène

Nous allons maintenant nous intéresser aux différentes approches disponibles pour décrire la précipitation hétérogène, et en particulier la précipitation sur les dislocations.

I.5.2.1. Modèles théoriques de précipitation sur les dislocations

I.5.2.1.1. Germination

La germination sur les dislocations a été revue de manière détaillée par Larché [Larché, 1979] et peut avoir lieu de manière incohérente ou de manière cohérente.

Le cas de la germination de précipités de manière incohérente a été traité par Cahn [Cahn, 1957] en considérant que l'énergie élastique présente autour de la dislocation est éliminée le long du précipité et que la germination conduit à la création d'une interface entre le précipité et la matrice. Nous pouvons alors décrire le rapport entre les énergies de formation du précipité sur les dislocations et dans la matrice en fonction du paramètre α (Figure I. 36) :

$$\alpha = -\frac{2A\Delta G_v}{\pi\gamma^2} \quad (I. 25)$$

Avec $A = \frac{b^2\mu}{4\pi}$ (vis) ou $A = \frac{b^2\mu}{4\pi(1-\nu)}$ (coins)

Avec μ le module de cisaillement, b le vecteur de Burgers, ν le coefficient de Poisson.

Cette description permet de rendre compte de plusieurs observations expérimentales [Aaronson *et al.*, 1971] : l'efficacité des dislocations pour la germination croît avec la sursaturation et est plus importante pour des dislocations coins que pour des vis.

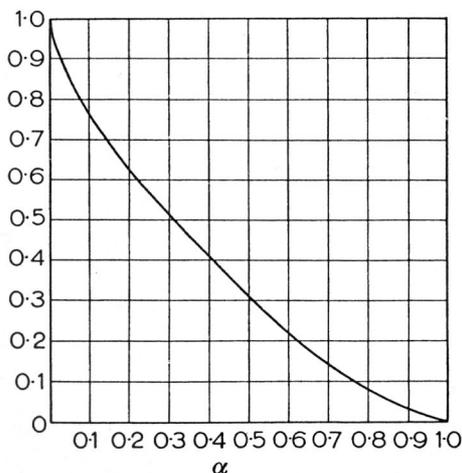


Figure I. 36 : Rapport entre l'énergie de formation d'un précipité sur les dislocations et celle dans la matrice en fonction du paramètre alpha [Cahn, 1957].

Le cas de la germination cohérente sur les dislocations peut être traité en utilisant la méthode d'Eshelby pour des précipités qui se forment à côté de la dislocation et non pas sur celle-ci [Larché, 1979]. Ce cas de figure nous intéresse moins directement.

D'une manière plus générale, la germination sur les dislocations aura une influence sur le courant de germination par l'intermédiaire du ΔG comme nous l'avons vu ci-dessus, mais aussi sur plusieurs autres termes :

- Il est en effet courant d'intégrer une saturation des sites de germination disponibles à l'aide d'un terme en $(1-N/N_{\text{total}})$ avec N_{total} le nombre total de sites disponibles et N le nombre de précipités [Fujita et Bhadeshia, 2001]. Ce terme rend compte du fait que le nombre de sites disponibles est limité, et diminue avec le temps.
- De plus, le terme $Z\beta^*$ peut être approximé par $D_d X_{\text{Nb}}/a^2$ avec D_d le coefficient de diffusion le long de la dislocation et a le paramètre de maille [Russell, 1980].
- Enfin, certains auteurs considèrent que le terme correspondant au temps d'incubation peut être négligé pour la précipitation hétérogène (temps d'incubation nul).

I.5.2.1.2. Croissance

La plupart des modèles traitant de la croissance sur les dislocations utilisent les mêmes équations que la croissance en volume (cf. par exemple [Deschamps *et al.*, 1999; Zurob *et al.*, 2002]), en considérant que la dislocation n'influence pas la diffusion dans la loi de croissance.

De plus, certains auteurs intègrent le fait que le soluté diffuse plus vite sur les dislocations en considérant un coefficient de diffusion effectif D_{eff} fonction des coefficients de diffusion en volume D_v et le long des dislocations D_d et du rayon du cœur de la dislocation R_{core} [Dutta *et al.*, 2001; Zurob *et al.*, 2002] :

$$D_{\text{eff}} = D_d \pi R_{\text{core}}^2 \rho + D_v (1 - \pi R_{\text{core}}^2 \rho) \quad (I. 26)$$

La première expression de ce coefficient de diffusion effectif a été proposée par Hart et modifiée par Frost et Ashby [Hart, 1957; Frost et Ashby, 1982] dans le cas où l'on peut négliger D_v devant D_d :

$$D_{\text{eff}} = D_v \left(1 + \frac{\pi R_{\text{core}}^2 D_d \rho}{D_v} \right) \quad (I. 27)$$

Ce coefficient de diffusion effectif permet de tenir compte de l'accélération des cinétiques due à la présence de dislocations et permet de traiter conjointement la précipitation homogène et hétérogène.

I.5.2.1.3. Coalescence

La première description de la coalescence sur les dislocations, basée sur la théorie LSW, a été conduite par Kreye [Kreye, 1970]. Elle considère des précipités situés sur les nœuds d'un réseau de dislocations, avec une diffusion des solutés le long de ces dislocations. Ces hypothèses conduisent à la variation du rayon suivante :

$$r^5 - r_0^5 = \left(\frac{4}{5}\right)^5 \left(\frac{5 \xi R_{\text{core}}^2 \cdot D_d \cdot V_{\text{at}} \cdot \gamma \cdot X_{\text{eq}}}{kT} \right) (t - t_0) \quad (I. 28)$$

Avec ξ le nombre de dislocations qui arrivent sur le précipité.

Ardell a repris par la suite ce traitement pour des fractions volumiques non nulles [Ardell, 1972] dans le cas particulier de joints de grains formés d'un réseau de dislocations, il obtient :

$$r^5 - r_0^5 = (1.0338)^5 \left(\frac{3}{4}\right)^4 \left(\frac{5 \xi R_{\text{core}}^2 \cdot D_d \cdot V_{\text{at}} \cdot \gamma \cdot X_{\text{eq}} \eta}{6kT} \right) (t - t_0) \quad (I. 29)$$

Les deux formulations sont assez voisines, elles font apparaître toute les deux une dépendance en $t^{1/5}$, alors que la coalescence en volume a lieu en $t^{1/3}$ et que celle sur les joints de grains est en $t^{1/4}$ [Speight, 1968]. Nous pouvons donc nous attendre à avoir une transition entre les deux mécanismes en fonction de la taille des précipités.

De plus, l'évolution du rayon dépend du facteur $D_d \cdot R_{\text{core}}^2$ qui représente le produit du coefficient de diffusion sur les dislocations par l'aire sur laquelle il s'applique. Ce facteur est mal connu.

Dans le cas où la coalescence s'opère à la fois le long des dislocations et en volume, Kreye a proposé une loi de mélange sans prendre en compte le rayon des précipités en début de coalescence, ce qui ne semble pas rigoureux.

Une autre loi de mélange a été proposée, comme par exemple [Iwashita et Wei, 2000] dans le cas de précipités sur les joints de grains, en ajoutant les formes différentielles des équations de coalescence en volume et sur les joints de grains :

$$\frac{dR}{dt} = \left. \frac{dR}{dt} \right|_V + \left. \frac{dR}{dt} \right|_{JG} = \frac{K_V}{R^2} + \frac{K_{JG}}{R^3} \quad (I. 30)$$

Cette description possède l'avantage de décrire correctement les deux cas limites de la coalescence : purement en volume et purement sur les joints de grains, et décrit correctement les données expérimentales.

I.5.2.2. Modèles existants

Il existe plusieurs approches de la précipitation sur les dislocations, basées sur la théorie classique. Dans la plupart des cas, les auteurs adaptent la loi de germination sans changer le traitement des deux autres étapes.

Nous pouvons tout de même citer des études qui considèrent un coefficient de diffusion effectif pour tenir compte de la diffusion le long des dislocations. Par exemple une étude récente de Zurob et al. qui combine à la fois précipitation, restauration et recristallisation [Zurob *et al.*, 2002], et [Dutta *et al.*, 2001] dans le cas de la précipitation de NbC dans l'austénite et qui montre un bon accord avec les données expérimentales.

Enfin, l'approche de Deschamps et Bréchet [Deschamps *et al.*, 1999] complète celle proposée pour la précipitation homogène et traite simultanément la germination - croissance d'une part, et la croissance - coalescence d'autre part dans le cas de la compétition entre la

précipitation homogène et la précipitation hétérogène. C'est cette approche que nous avons choisi d'adapter au cas de la précipitation de NbC dans la ferrite.

Cette approche utilise une description classique de la précipitation homogène (type DBprec) et une description de la précipitation hétérogène dérivée de la précipitation homogène de la manière suivante [Deschamps, 1997] :

- La germination est considérée comme hétérogène.
- La fin de la germination est déterminée en établissant un critère qui compare le temps caractéristique que met le précipité à germer avec celui que le soluté met à diffuser le long de la dislocation vers le précipité le plus proche.
- La croissance est considérée comme identique à la croissance en volume.
- La coalescence est décrite comme la somme de deux termes correspondants à la croissance en volume et celle par la diffusion le long des dislocations (cf. équation I.26).

Le couplage entre les deux types de précipitation est assuré en prenant en compte deux zones :

- Une zone où la précipitation est homogène, représentant le volume,
- Une zone où la précipitation est hétérogène (sur les dislocations), avec une zone déplétée autour de la dislocation. La taille de cette zone déplétée varie en fonction du temps.
- L'interaction entre les deux zones est prise en compte par l'intermédiaire d'un flux de soluté à travers la zone déplétée.

I.5.3. Bilan pour notre étude

La modélisation de la précipitation homogène est bien connue, notamment les régimes de croissance et de coalescence. Elle permet de décrire les trois régimes de germination, croissance et coalescence d'une manière continue.

Par contre, la description de la précipitation hétérogène est souvent décrite de manière partielle, compte tenu du fait que les mécanismes mis en jeu sont très complexes.

Dans notre étude, nous nous attacherons à approfondir la description de la précipitation hétérogène, en l'adaptant pour décrire au mieux la cinétique de précipitation de NbC dans la ferrite. Les ingrédients de cette modélisation seront donnés par l'étude expérimentale.

D'autre part, nous comparerons les résultats expérimentaux obtenus sur le binaire Fe-Cu avec le modèle par classe « Multipreci ». Les expériences anisothermes conduites nous permettront de discuter de l'influence de la germination sur les cinétiques.

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

II.1. Matériaux et traitements thermiques.....	54
II.1.1. Ternaire Fe-Nb-C	54
II.1.1.1. Matériaux	54
II.1.1.2. Traitements thermomécaniques.....	55
II.1.1.3. Caractérisation de la microstructure initiale.....	56
II.1.2. Binaire Fe-Cu	59
II.2. Outils de caractérisation de la microstructure locale	61
II.2.1. Microscopie optique	61
II.2.2. Microscopie électronique à balayage	61
II.2.3. Microscopie électronique en transmission	61
II.2.3.1. Technique d'imagerie.....	62
II.2.3.2. Lames minces	63
II.2.3.3. Répliques directes	64
II.3. Outils de caractérisation de la microstructure moyenne.....	64
II.3.1. Diffusion aux petits angles.....	64
II.3.1.1. Diffusion des neutrons aux petits angles.....	65
II.3.1.2. Diffusion des rayons X aux petits angles.....	74
II.3.1.3. Résumé : comparatif des deux techniques	81
II.3.2. Analyses chimiques par dissolution de la matrice	82
II.3.3. Pouvoir thermoélectrique (PTE)	82

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré en premier lieu à la présentation des deux systèmes étudiés et aux traitements thermomécaniques que nous avons conduits.

Nous présenterons ensuite les techniques expérimentales mises en jeu pour caractériser ces matériaux. Ces techniques expérimentales ont été séparées en deux familles :

- Les méthodes d'investigation de la structure locale : microscopies optique et électronique.
- Les méthodes d'investigation de la structure moyenne : diffusion centrale des neutrons et des rayons X, analyses chimiques et pouvoir thermoélectrique.

II.1. Matériaux et traitements thermiques

II.1.1. Ternaire Fe-Nb-C

Le système ternaire Fe-Nb-C est le principal système d'étude. Après avoir rappelé le procédé d'élaboration et les traitements thermomécaniques effectués, nous nous intéresserons à la caractérisation macro et microstructurale des échantillons, préalable nécessaire à une bonne interprétation des résultats.

II.1.1.1. Matériaux

Les deux alliages modèles Fe-Nb-C utilisés ont été élaborés à l'IRSID dans un four à induction sous vide. Ce procédé d'élaboration permet un très bon contrôle de la concentration en éléments d'alliages, et permet de limiter celle des impuretés. Les lingots ainsi obtenus ont été découpés selon le schéma de prélèvement suivant :

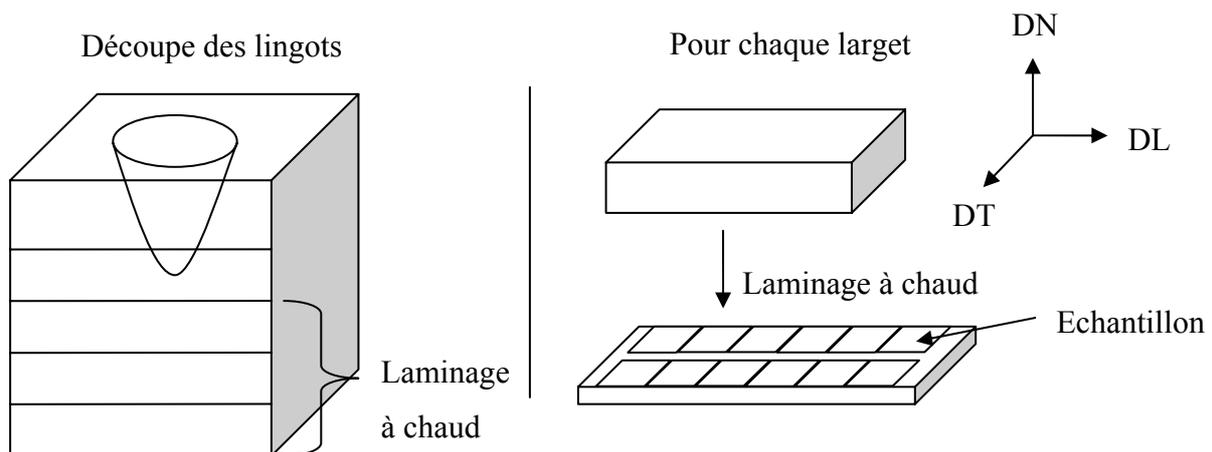


Figure II. 1 : Schéma de découpe des lingots et de prélèvement des échantillons.

Les lingots ont été coupés en cinq largets. Les deux premiers contiennent la retassure et n'ont pas été utilisés (partie supérieure du lingot). Les trois autres ont été laminés à chaud de 70mm à 5mm d'épaisseur, selon la direction DL (mise à épaisseur).

Les échantillons ont été prélevés le long du larget et rectifiés pour obtenir des plaquettes de $60*50*5\text{mm}^3$ (cf. Figure II. 1).

Les compositions des deux nuances étudiées sont consignées dans le Tableau II. 1. Nous pouvons remarquer que la teneur en azote est faible, ainsi que celle en manganèse. De plus, la quantité d'aluminium présente suffit à éviter la formation d'oxydes de niobium en précipitant tout l'oxygène présent.

L'alliage 1567C, que nous appellerons haut Nb par la suite, contient deux fois plus de niobium et de carbone que l'alliage bas Nb (1567A). Ces alliages possèdent tous les deux des rapports Nb/C voisins de la stoechiométrie.

		Nb	C	N	Mn	S	P	Al	O	Nb/C
1567 A (Bas Nb)	ppm poids	400	58	9	10	10	10	90	53	
	fraction at. (ppm)	240	270	36	10	17	18	190	180	0.89
1567 C (Haut Nb)	ppm poids	790	110	10	20	23	10	60	13	
	fraction at. (ppm)	470	510	40	20	40	18	120	45	0.92

Tableau II. 1 : Composition chimique en ppm poids et en fraction atomique. Les deux alliages possèdent un rapport Nb/C voisin de la stoechiométrie.

II.1.1.2. Traitements thermomécaniques

Le chemin thermomécanique suivi par les échantillons est schématisé Figure II. 2.

La première étape du traitement consiste à homogénéiser le matériau dans l'austénite, à 1240°C pendant 45 minutes, sous ampoule scellée sous vide. Ce traitement permet d'homogénéiser la microstructure issue du laminage à chaud : dissolution des précipités NbC formés et réduction de la densité de dislocations présente. Nous avons contrôlé que ce traitement est suffisant pour dissoudre tous les précipités formés pendant le laminage à chaud, sans décarburer l'échantillon.

Enfin, la trempe à l'eau permet de maintenir tout le niobium en solution solide.

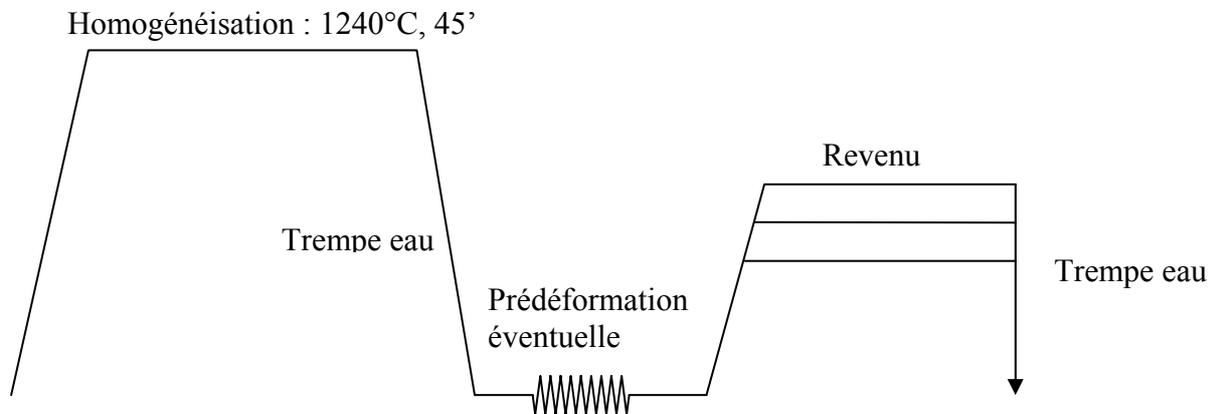


Figure II. 2 : Chemin thermique suivi par les échantillons. L'homogénéisation est suivie d'une trempe eau et d'une prédéformation. Ensuite, tous les recuits débutent en bain de sel pour que le temps de montée en température soit identique.

Certains échantillons ont ensuite subi une prédéformation de 10% par laminage à froid pour étudier l'influence de celle-ci sur les cinétiques de précipitation.

Après déformation, les échantillons sont recuits pour différents temps à cinq températures : 600, 650, 700, 750 et 800°C (cf. Annexe II). Les premières minutes des recuits (jusqu'à 30 minutes) ont été effectuées en bain de sel pour rendre reproductible et quasiment instantanée la vitesse de montée en température des échantillons. Les traitements les plus longs ont été interrompus après quelques minutes en bain de sel et ensuite poursuivis dans un four conventionnel, par l'intermédiaire d'ampoules de silice scellées sous vide. Nous avons estimé

essentiel que tous les échantillons aient la même histoire thermique pendant la germination, même si cela nous a conduit à interrompre les recuits pendant la croissance des précipités.

De nombreux essais ont été conduits pour tenter de maintenir tout le niobium en solution solide tout en obtenant une structure ferritique polygonale, plus favorable à notre étude. Nous avons montré que ceci était irréalisable étant donné nos moyens expérimentaux (cf. Annexe III).

II.1.1.3. Caractérisation de la microstructure initiale

La microstructure observée dans les alliages Fe-Nb-C est assez complexe. Nous détaillerons ici cette microstructure pour permettre une meilleure compréhension des résultats.

II.1.1.3.1. Etat brut de laminage à chaud

La microstructure brute de laminage à chaud a été caractérisée en microscopie optique pour les deux alliages (Figure II. 3). La structure granulaire est équiaxe, avec une taille de grains d'environ 50 μ m pour la nuance bas Nb (1567A). Elle est légèrement inférieure pour la nuance haut Nb (1567C).

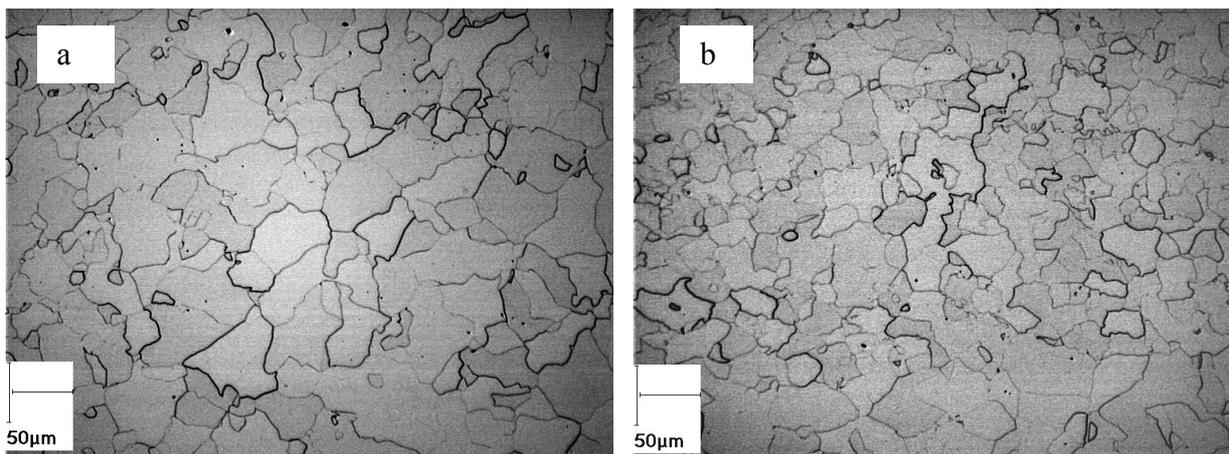


Figure II. 3: (a) : 1567A ou Bas Nb (b) : 1567C ou Haut Nb - Microstructure selon DN-DL – Attaque Nital. La taille des grains est légèrement inférieure pour la nuance la plus chargée.

La caractérisation de la structure granulaire a été complétée par une étude de l'homogénéité du niobium pour l'alliage haut Nb à l'aide d'une microsonde de Castaing. L'acquisition a été conduite avec une tension de 15kV, un courant de sonde de 3 μ A et avec un pas d'analyse de 20 μ m. La cartographie qualitative obtenue sur une zone de 10*5mm² (Figure II. 4) montre de nombreuses zones appauvries en niobium (zones sombres), dont l'espacement est de l'ordre du millimètre. Cette micro ségrégation provient de la ségrégation interdendritique du niobium lors de la coulée du lingot.

Un profil quantitatif de la teneur en niobium a été réalisé à travers une bande ségrégée (Figure II. 5). Ce profil montre un appauvrissement important en niobium dans ces bandes, avec une concentration qui passe en dessous de la limite de détection de l'appareil (300ppm). Dans la majorité du profil, la teneur en niobium est comprise entre 400 à 1200 ppm.

Nous avons aussi procédé à une cartographie à plus petite échelle (pas de 2 μ m) qui n'a pas mis en évidence de ségrégation importante.

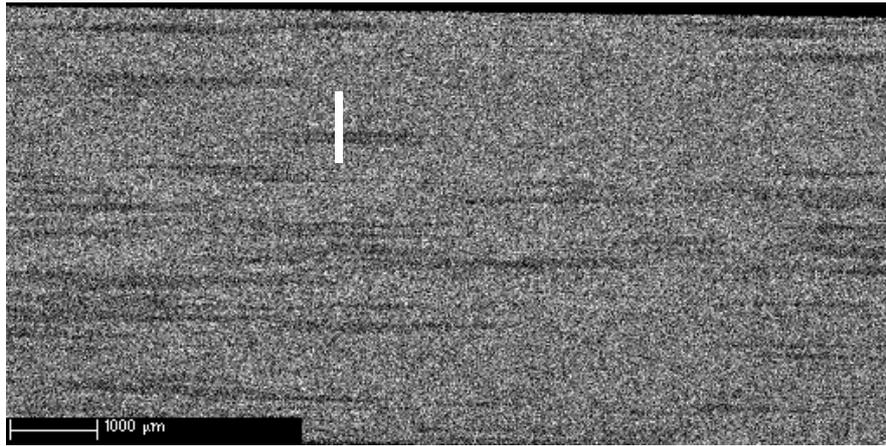


Figure II. 4 : Cartographie X qualitative du niobium pour l'alliage haut Nb brut de LAC. On remarque la présence de nombreuses bandes appauvries en niobium qui représentent la ségrégation inter dendritique du niobium lors de la coulée. La ligne blanche représente le profil caractérisé quantitativement (Figure II. 5).

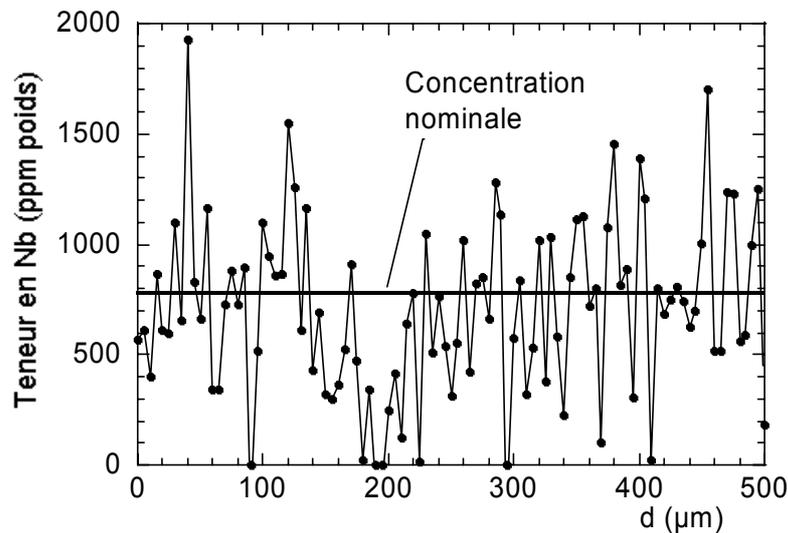


Figure II. 5 : Profil quantitatif coupant une bande appauvrie en Nb.

Un calcul simple de l'évolution de l'amplitude du profil sinusoïdal de ces ségrégations pendant l'homogénéisation peut être conduit. Ce profil s'amortit par diffusion selon une exponentielle décroissante de constante de temps :

$$\tau = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 D_{\text{Nb}}} \quad (\text{II. 1})$$

Avec λ la période de la ségrégation ($\lambda=2\text{mm}$), et D_{Nb} le coefficient de diffusion du niobium à 1240°C : $D_{\text{Nb}} \# 10^{-13}\text{m}^2.\text{s}^{-1}$. On trouve alors $\tau = 280\text{h}$, ce qui équivaut à une diminution de l'amplitude des ségrégations d'un facteur 2 en environ 200 heures. Cette ségrégation n'est donc pas effacée par le traitement d'homogénéisation dans l'austénite pour le temps d'homogénéisation choisi. Il est en outre difficile d'effectuer des temps d'homogénéisation plus longs du fait des risques de nitruration et/ou d'oxydation des échantillons.

Pour homogénéiser le niobium dans les échantillons, nous avons conduit quelques essais d'homogénéisation dans la ferrite delta, à environ 1450°C. A cette température, le coefficient de diffusion du niobium est élevé (au moins $10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et la constante de temps τ devient égale à environ 20 minutes. Ces essais ont montré qu'après deux heures de traitement, la ségrégation devient négligeable. Cependant, malgré un contrôle minutieux de l'atmosphère, il est très délicat d'éviter l'oxydation de l'échantillon sans le décarburer. Ces échantillons n'ont donc pas pu être utilisés par la suite.

II.1.1.3.2. Etat brut de trempe

La cinétique de précipitation des carbures de niobium à haute température est très rapide. Dans notre cas, nous souhaitons conserver tout le niobium en solution solide, ce qui implique de tremper les échantillons dans l'eau après l'homogénéisation dans l'austénite. La microstructure obtenue suite à la trempe eau est présentée Figure II. 6.

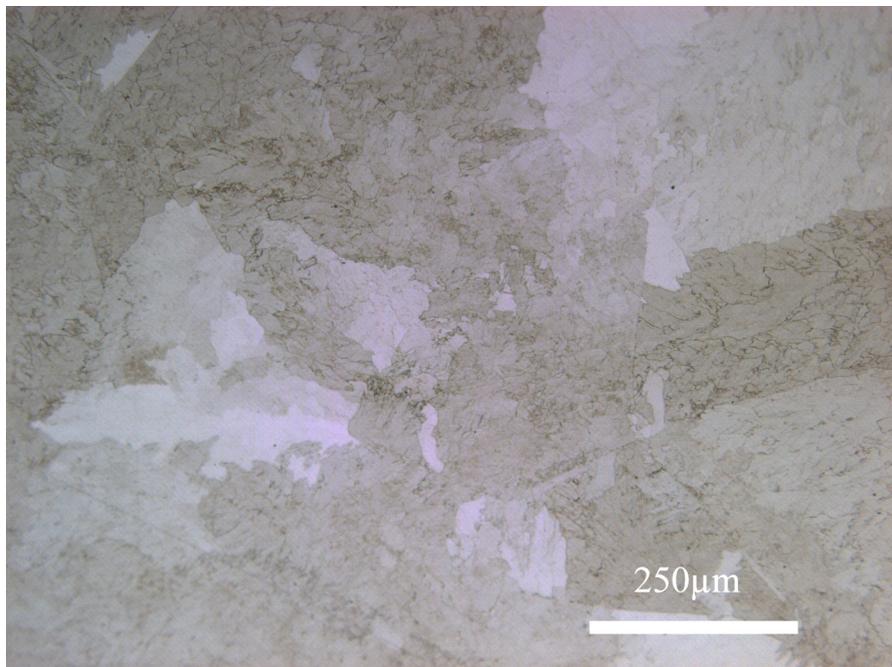


Figure II. 6 : Micrographie optique de l'alliage haut Nb après homogénéisation à 1240°C pendant 45 minutes et trempe eau.

Cette attaque permet de révéler les anciens joints de grains austénitiques et aussi certains joints de grains ferritiques. Il est cependant difficile de caractériser la microstructure à l'aide des observations en microscopie optique. Ce problème est typique de la structure quasi-polygonale rencontrée après trempe eau (cf. Figure I.1). Cette microstructure conduit à une densité de dislocations qui a été estimée à $5 \cdot 10^{12} \text{m}^{-2}$ [Bouaziz *et al.*, 1999] sur des alliages similaires.

L'observation de ce même état en contraste cristallin (Figure II. 7) permet une meilleure visualisation de la microstructure granulaire. Elle est peu homogène : la forme des grains est variable, avec des tailles qui varient entre quelques microns et quelques dizaines de microns.

L'évolution de la microstructure pendant le recuit sera présentée dans le chapitre III.

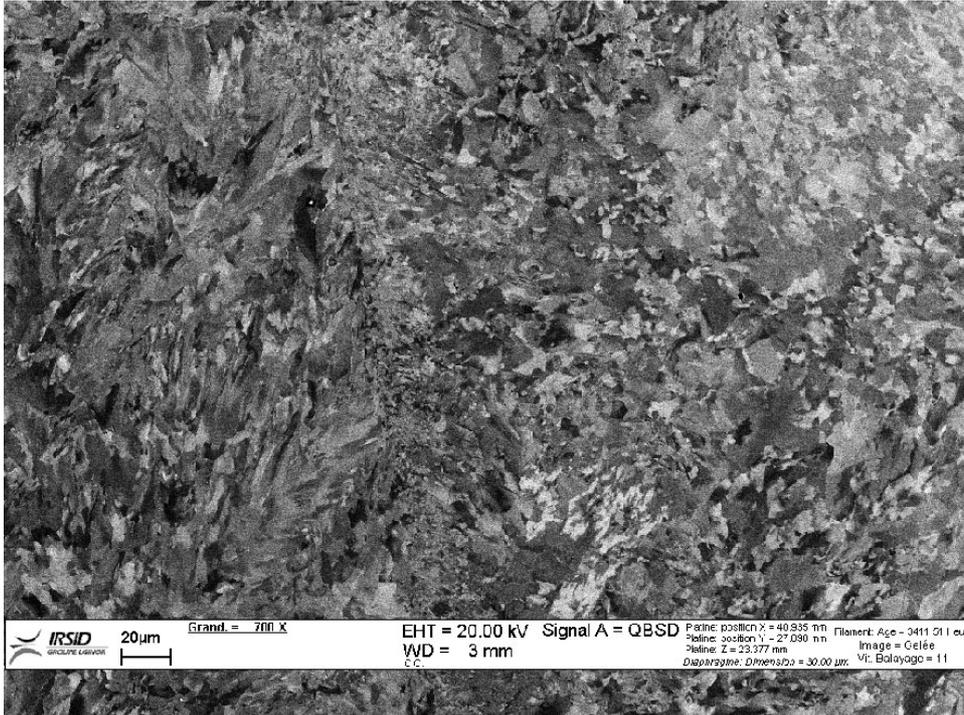


Figure II. 7 : Nuance 1567C après homogénéisation et trempe eau, observée en contraste cristallin. La microstructure possède une taille de grains très variable, de quelques microns à quelques dizaines de microns.

II.1.1.3.3. Synthèse

La description de la microstructure initiale nous a permis de mettre en avant plusieurs points :

- Tout d'abord la micro ségrégation en niobium est assez importante et le traitement d'homogénéisation dans l'austénite n'est pas suffisant pour la supprimer. Cette ségrégation entraîne des incertitudes sur la teneur locale en niobium en solution solide.
- De plus, la microstructure issue de la trempe depuis la phase austénitique est composée de ferrite quasi-polygonale, avec une densité de dislocations non nulle. Nous ne pouvons donc pas connaître les cinétiques de précipitation pour un état de référence exempt de dislocations. Pour connaître l'influence de la déformation sur les cinétiques, nous raisonnerons en comparant deux états avec des densités de dislocations différentes.

II.1.2. Binaire Fe-Cu

En complément à l'étude du système Fe-Nb-C, nous avons étudié le système binaire Fe-Cu. Deux alliages ont été coulés et forgés à partir de cuivre et de fer pur en minimisant la présence des autres éléments d'addition, notamment le carbone. Les compositions des deux alliages sont reportées Tableau II. 2. Nous pouvons remarquer que l'alliage à 1.4% de cuivre possède moins d'impuretés que l'alliage à 0.8% de cuivre.

		Cu	C	Mn	N	S	Al
Fe- 0.8%Cu	% poids	0.79	0.0011	0.032	0.0018	0.005	0.008
	fraction at. (ppm)	6949	51	326	72	87	166
Fe- 1.4%Cu	% poids	1.40	0.0003	-	0.0001	0.0001	-
	fraction at. (ppm)	12330	14	-	399	122	-

Tableau II. 2 : Composition chimique en % poids et en fraction atomique.

Les barreaux ont ensuite été découpés pour obtenir des ébauches de $40 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$. Ces ébauches ont été laminées à froid jusqu'à 1mm d'épaisseur avant de subir une homogénéisation à 850°C pendant 5 heures, suivie d'une trempe eau (cf. Figure II. 8). Cette homogénéisation permet de recristalliser la microstructure et de dissoudre les précipités présents.

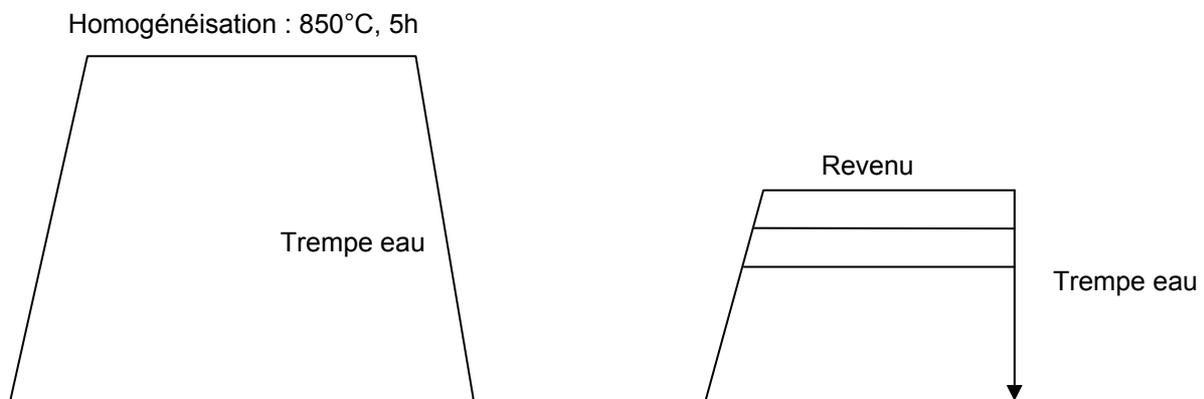


Figure II. 8 : Chemin thermique suivi par les échantillons. L'homogénéisation est suivie d'une trempe eau et de recuits à différents temps et températures.

La composition de ces deux alliages permet d'effectuer l'homogénéisation dans le domaine ferritique (cf. I.3.1), ce qui permet d'obtenir après la trempe une structure granulaire équiaxe, exempte de dislocations (Figure II. 9). Les grains sont tout de même légèrement allongés, avec une longueur d'environ $100\mu\text{m}$ et une largeur d'environ $50\mu\text{m}$.

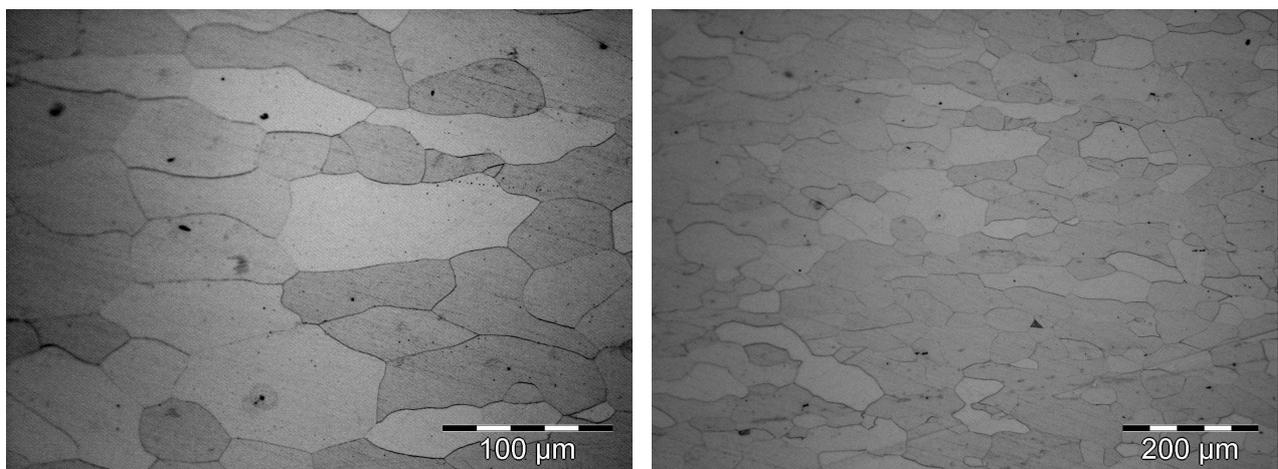


Figure II. 9: Microstructure brut de trempe du binaire Fe-0.8% Cu. L'homogénéisation dans la ferrite a permis d'obtenir une structure granulaire équiaxe.

Les échantillons ont ensuite été recuits pour différents temps à 400, 500 et 600°C (cf. Annexe I). Les recuits ont été commencés en bain de sel puis poursuivis dans des fours conventionnels sous ampoule de silice scellée sous vide. Tous les échantillons ont donc subi la même montée en température initiale.

II.2. Outils de caractérisation de la microstructure locale

La première famille de méthodes de caractérisation que nous avons utilisé regroupe les méthodes d'investigation de la microstructure locale, depuis l'échelle macroscopique par microscopie optique jusqu'à l'échelle des précipités par microscopie électronique en transmission.

II.2.1. Microscopie optique

Dans cette étude, nous avons utilisé la microscopie optique pour caractériser l'aspect général de la microstructure, notamment la présence de ségrégations ou d'inhomogénéités, et pour déterminer la taille des grains.

Pour révéler les joints de grains, les gros précipités et les inclusions, nous avons attaqué les échantillons avec du Nital à 4% (acide nitrique dilué dans de l'éthanol) après un polissage jusqu'au micron à l'aide de solutions diamantées. Le contraste résultant de cette attaque dépend beaucoup du type de ferrite observé (polygonale, quasi-polygonale...) et est en général assez médiocre pour les échantillons que nous avons étudiés.

II.2.2. Microscopie électronique à balayage

Pour compléter les observations en microscopie optique, nous avons aussi utilisé un microscope électronique à balayage muni d'un canon à effet de champ (MEB-FEG). Cet appareil nous a permis de réaliser quelques analyses chimiques (notamment de ségrégations), et aussi d'observer certains échantillons en contraste cristallin.

L'observation en contraste cristallin est très utile pour permettre la visualisation de la structure granulaire dans son ensemble puisque le contraste obtenu est bien meilleur qu'une attaque Nital en microscopie optique. Pour révéler la microstructure, il est nécessaire de terminer le polissage des échantillons à l'aide d'une solution à base d'OPS. Cette solution attaque légèrement la surface des échantillons et élimine ainsi l'écrouissage de surface. Elle permet l'observation de la structure granulaire avec un bon contraste.

II.2.3. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (M.E.T.) conventionnelle est une technique très adaptée à la caractérisation des défauts de manière générale, et à la caractérisation de la précipitation durcissante dont la taille n'excède pas quelques dizaines de nanomètres [Morniroli, 2001]. Les informations qui peuvent être recueillies par cette technique dépendent de la manière dont on image les précipités et aussi de la technique de préparation des échantillons : Lames minces ou répliques d'extraction.

II.2.3.1. Technique d'imagerie

Dans le cas d'un matériau cristallin, l'interaction entre le faisceau d'électrons incident et la matière conduit à la formation de plusieurs faisceaux diffractés (loi de Bragg). Ces faisceaux sont focalisés par la lentille objectif du microscope pour former un cliché de diffraction dans son plan focal image. Ce cliché de diffraction est fonction des conditions locales d'orientation cristallographique de la microstructure. Ainsi, les faisceaux diffractés contiennent aussi bien des informations sur les dislocations ou les précipités, que sur des phénomènes parasites comme les variations d'épaisseurs ou de courbure de lame.

Une image contrastée peut être obtenue en sélectionnant un des faisceaux du cliché de diffraction grâce à un diaphragme appelé diaphragme de contraste, situé lui aussi dans le plan focal image. Ce diaphragme permet de sélectionner le faisceau transmis ou un faisceau diffracté :

- Champ clair : Si l'on sélectionne le faisceau transmis, l'information contenue dans ce faisceau apparaît en clair sur l'image, alors que celle contenue dans les faisceaux diffractés apparaît en sombre. Le contraste qui en résulte peut être complexe et rendre difficile l'interprétation des images.
- Champ sombre : Si maintenant on sélectionne un faisceau diffracté en particulier, par exemple celui correspondant aux précipités, ils apparaissent en clair sur fond noir. Cette technique permet de visualiser seulement les précipités considérés en éliminant le signal provenant des autres défauts de la microstructure. Cette technique permet des observations plus fines et mieux contrastées.

Ce travail de caractérisation en champ sombre peut être amélioré en se plaçant dans des conditions de diffraction particulières où le nombre de faisceaux diffractant est limité : Les conditions en rangée ou deux ondes. Dans ce cas, nous utilisons les deux axes de rotation du porte-objet pour faire diffracter une seule rangée de taches judicieusement choisies (voire une seule tache dans le meilleur des cas). Ceci permet de limiter les interactions entre faisceaux diffractés et de concentrer une grande partie de l'intensité dans un nombre limité de taches.

Du fait de la taille des précipités observés (quelques nanomètres), le travail en champ sombre et en 2-ondes est indispensable pour pouvoir visualiser les précipités. Dans la plupart des cas, les précipités ne sont pas visibles en champ clair, notamment à cause de la présence d'oxydes de surface résultants de l'électropolissage.

Un exemple type des clichés obtenus en 2-ondes est présenté Figure II. 10. Dans ce cas, les précipités observés sont suffisamment gros pour apparaître sur le cliché en champ clair. Cependant, on remarque que le contraste obtenu en champ sombre est bien meilleur.

Il est intéressant de noter que pour une tension d'accélération de 300kV, même le plus petit des diaphragmes de contraste possède une taille assez grande par rapport à l'espacement des taches de diffraction. Ceci peut conduire à sélectionner des taches indésirables en plus de celle qui nous intéresse, par exemple des taches de l'oxyde Fe_3O_4 .

De plus, les taches de diffraction provenant des précipités sont très faibles et diffuses, du fait de la taille nanométrique des précipités et de leur faible fraction volumique.

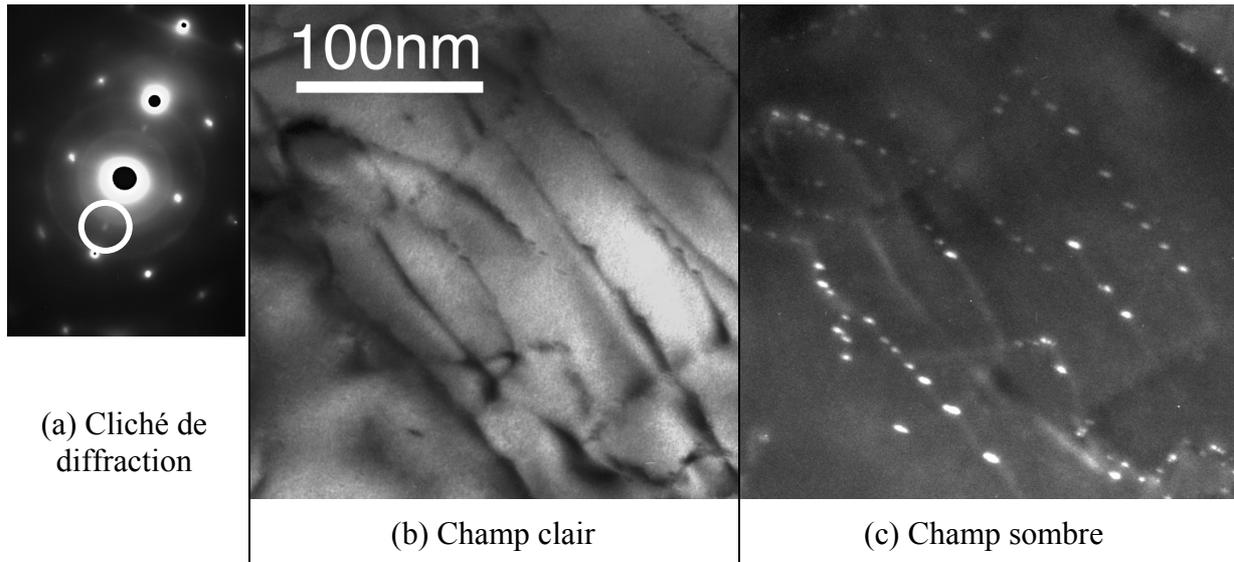


Figure II. 10 : Exemple d'images obtenues au MET pour l'alliage haut Nb, sur un état recuit 1 minute à 800°C (lame mince). La tache sélectionnée pour le champ sombre (cercle blanc) correspond aux précipités NbC. Elle permet d'obtenir un champ sombre bien contrasté.

II.2.3.2. Lames minces

La plupart des observations au MET ont été conduites sur lames minces. Ce type d'échantillons permet de recueillir des informations générales sur la microstructure telles que la forme des grains ou les structures de dislocation. Cela permet aussi d'étudier très finement les précipités en terme de relation d'orientation avec la matrice, de répartition spatiale, de forme, de cristallographie et surtout de taille.

Cependant l'observation sur lames minces est limitée par la taille des zones observées, et aussi par le caractère magnétique des échantillons qui complique les réglages du microscope.

Les lames minces ont été préparées de la manière suivante :

- Polissage mécanique (granulométrie de 9 μ m) jusqu'à une épaisseur variant entre 50 et 80 μ m,
- Carottage de disques de 3mm de diamètre,
- Electropolissage de ces disques à l'aide d'une solution composée de 10ml d'eau, de 250ml d'acide acétique glacial, de 75g de chromate de sodium anhydre (Na₂Cr₂O₇) et de 25g d'oxyde chromique (CrO₃) [Rigsbee et Aaronson, 1979]. Cette solution est utilisée à environ 50V pour une intensité de 45mA, ce qui permet un polissage en une dizaine de minutes.

Cette solution a été préférée à la solution de polissage classique (5% d'acide perchlorique dans 95% d'acide acétique, [Gendt, 2001]) puisqu'elle améliore beaucoup la qualité du polissage en retardant la formation des oxydes de surface. Ces oxydes sont en effet problématiques pour les observations à fort grandissement (surtout en champ clair) et aussi pour l'indexation des clichés de diffraction.

Pour se placer dans les meilleures conditions, la plupart des observations au MET ont été effectuées dans les heures qui suivent la préparation des échantillons.

II.2.3.3. Répliques directes

Quelques observations ont été conduites sur répliques de carbone. Pour cela, l'échantillon a été poli jusqu'au micron et a subi une légère attaque au Nital qui permet de déchausser les précipités. Ensuite, un film de carbone d'environ 50nm d'épaisseur est évaporé sur l'échantillon (technique de réplique directe). Ce film est scarifié, puis décollé en plongeant l'échantillon dans du Nital très dilué et est recueilli sur une grille de cuivre pour pouvoir être inséré dans le microscope.

Ce type d'échantillon peut permettre de déterminer la distribution en taille des précipités sur de grandes plages observables. Cependant, il existe des limitations pour les précipités les plus petits (de l'ordre de quelques nanomètres), notamment le fait que le contraste est très perturbé à cause de l'état de surface de la réplique. De plus, une « coque » de matrice est très souvent présente autour des précipités extraits et rend la détermination de la taille délicate.

Cette technique permet aussi de visualiser la répartition spatiale des précipités et la composition chimique de ceux-ci (sauf la teneur en carbone).

II.3. Outils de caractérisation de la microstructure moyenne

La deuxième famille de méthodes de caractérisation que nous avons utilisé regroupe les méthodes d'investigation de la microstructure moyenne. Ces techniques permettent d'obtenir des informations moyennes sur la microstructure.

Pour cela, nous avons utilisé la diffusion centrale des neutrons et des rayons X qui permet de connaître l'état de précipitation moyen du matériau. Cette technique a été complétée par des analyses chimiques et des mesures de pouvoir thermoélectrique.

II.3.1. Diffusion aux petits angles

Les techniques de diffusion aux petits angles (des rayons X : Small-Angle X-Ray Scattering – SAXS et des neutrons : Small-Angle Neutron Scattering - SANS) sont largement utilisées en science des matériaux puisqu'elles permettent d'étudier l'état de dispersion moyen d'une phase dans un volume [Bacon, 1962], [Glatter et Kratky, 1982]. Ces techniques présentent des avantages évidents par rapport aux techniques de caractérisation plus locales (i.e. la microscopie électronique en transmission) puisqu'elles permettent d'avoir accès à des grandeurs moyennes caractérisant l'état de précipitation (fraction volumique et rayon moyen), en s'affranchissant ainsi des hétérogénéités du matériau. Dans les cas favorables, ces techniques peuvent aussi permettre d'estimer la distribution en taille des particules.

Pour un même système, le terme de contraste entre les précipités et la matrice sera différent suivant la technique utilisée (SAXS ou SANS).

En ce qui concerne le système Fe-Nb-C, la diffusion des neutrons s'est avérée plus adaptée que la diffusion des rayons X puisqu'elle permet de s'affranchir des problèmes de diffraction parasite dus à la structure granulaire quasi-polygonale (cf. II.1.1.3.), très pénalisants en rayons X. D'autre part, l'instrument D22 de l'ILL ne possède pas les problèmes de flux insuffisant rencontrés lors d'essais précédents au LLB sur des alliages similaires [Gendt, 2001].

Le système Fe-Cu a quant à lui été caractérisé en diffusion des rayons X puisque cette technique permet un suivi in situ des cinétiques de précipitation, intéressant pour étudier les

premiers stades de la précipitation (le temps de comptage moyen est beaucoup plus faible pour les rayons X que pour les neutrons). Pour améliorer le contraste entre la matrice et les précipités, nous avons travaillé en mode anomal en nous plaçant près du seuil d'absorption du fer.

Les deux instruments utilisés, l'European Synchrotron Radiation Facility (E.S.R.F.) et l'Institut Laue Langevin (I.L.L.), se situent à Grenoble (Figure II. 11).

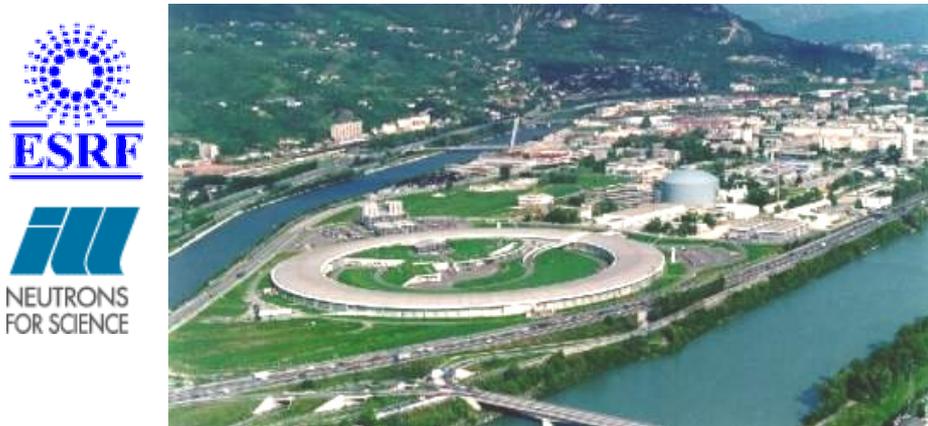


Figure II. 11 : Vue aérienne de l'ESRF et de l'ILL à Grenoble.

Après un bref rappel théorique, nous décrivons les deux instruments utilisés ainsi que le traitement des données. Nous concluons par une comparaison des deux techniques.

II.3.1.1. Diffusion des neutrons aux petits angles

La technique de diffusion centrale des neutrons est décrite en considérant en particulier le système Fe-Nb-C, sachant que les mêmes méthodes peuvent s'appliquer au système Fe-Cu.

II.3.1.1.1. Rappel théorique

La diffusion aux petits angles consiste à envoyer un faisceau monochromatique de neutrons (ou de rayons X) sur un échantillon et à mesurer la variation de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion 2θ . La direction de diffusion est caractérisée par le vecteur de diffusion q défini par :

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (II. 2)$$

Avec λ la longueur d'onde.

Dans le cas des neutrons, la diffusion des neutrons incidents par la matière résulte de deux interactions distinctes, liées aux caractéristiques des neutrons [Bacon, 1962] :

- Une interaction nucléaire entre le neutron et le noyau des atomes. Cette interaction nucléaire est caractérisée par un paramètre b appelé longueur de diffusion. Ce paramètre varie d'un élément à l'autre mais ne varie pas avec le vecteur de diffusion q (Figure II. 12).
- Une interaction magnétique entre le moment magnétique du neutron et celui de l'atome qui dépend du spin des électrons des couches non totalement remplies.

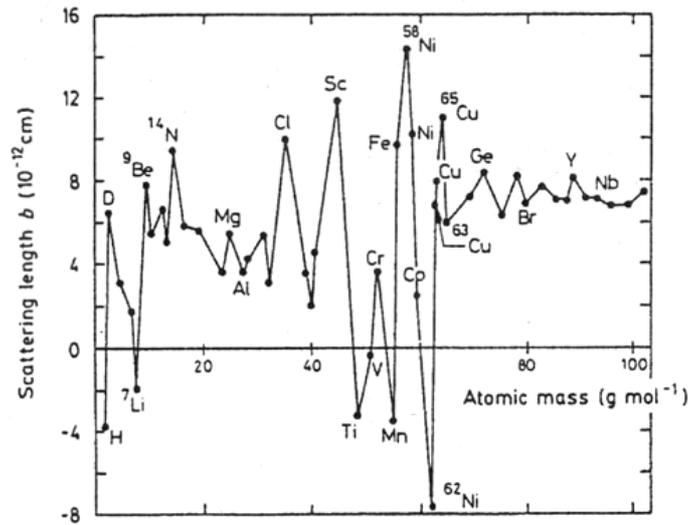


Figure II. 12 : Longueurs de diffusion des éléments légers et de certains isotopes, d'après [Kostorz, 2001].

Dans les paragraphes suivants, nous rappellerons de manière succincte les principales équations de la diffusion nucléaire et de la diffusion magnétique.

II.3.1.1.1. Diffusion nucléaire

La section efficace de diffusion différentielle exprime la probabilité qu'un neutron incident soit diffusé dans un angle solide $d\Omega$. Dans un système cristallin composé de N atomes de longueurs de diffusion b_i et de position r_i , elle s'écrit :

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \left| \sum_N b_i e^{iqr_i} \right|^2 \quad (II. 3)$$

Cette section efficace différentielle est la somme de deux contributions :

- Une contribution incohérente qui est liée à la présence d'isotopes et de spins non nuls. Cette composante est considérée comme un bruit de fond plat et sera corrigée lors du traitement des données.
- Une contribution cohérente qui est seulement fonction de la longueur de diffusion moyenne de tous les isotopes et de tous les spins de l'espèce considérée.

Dans le cas de la diffusion de précipités aux petits angles, la section efficace de diffusion nucléaire devient :

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{Nucl}} = \left| \int_V \Delta\rho_{\text{Nucl}} e^{iqr} dV \right|^2 \quad (II. 4)$$

Avec $\Delta\rho_{\text{Nucl}}$ le contraste nucléaire défini par :

$$\Delta\rho_{\text{Nucl}} = \frac{b_{\text{Nucl}}^\alpha}{V_{\text{at}}^\alpha} - \frac{b_{\text{Nucl}}^p}{V_{\text{at}}^p} \quad (II. 5)$$

Où b_{Nucl}^α et b_{Nucl}^p sont les longueurs de diffusion nucléaire de la matrice et du précipité, et V_{at}^M et V_{at}^P leurs volumes atomiques respectifs.

Si maintenant nous considérons une solution diluée de sphères de rayon identique R_0 , ce système peut être représenté par la diffusion d'une seule sphère de rayon R_0 dans un volume V :

$$I = \frac{d\Sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{Nucl}} = (\Delta\rho_{\text{Nucl}})^2 V^2 \left[3 \frac{\sin qR_0 - qR_0 \cos qR_0}{(qR_0)^3} \right]^2 \quad (II. 6)$$

Pour une distribution de particules sphériques de différentes tailles, l'intensité diffusée devient :

$$I = \frac{d\Sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{Nucl}} = \int_0^{\infty} \frac{d\Sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{Nucl}} (q, R) f(R) dr \quad (II. 7)$$

Avec $f(R)$ la fonction de distribution des particules.

Invariant Q_0

Pour une fraction volumique donnée, l'intensité intégrée Q_0 reste invariante quelles que soient la taille et la forme des précipités :

$$Q_0 = \int_0^{\infty} \frac{d\Sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{Nucl}} q^2 dq \quad (II. 8)$$

Dans le cas d'un système biphasé, l'invariant Q_0 est relié au terme de contraste et à la fraction volumique précipitée f_v de la manière suivante :

$$\boxed{Q_0 = 2\pi^2 (\Delta\rho_{\text{Nucl}})^2 f_v (1 - f_v)} \quad (II. 9)$$

Approximation de Guinier

Aux petites valeurs de q , un développement en série de l'intensité diffusée permet d'aboutir à l'approximation de Guinier, valable pour toute forme de particule quand q tend vers zéro :

$$\boxed{\frac{d\Sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{Nucl}} = (\Delta\rho_{\text{Nucl}})^2 V^2 \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right)} \quad (II. 10)$$

Avec R_g le rayon de Guinier ou rayon de Giration.

Ce rayon est directement relié au rayon des particules par l'intermédiaire d'un facteur de forme. Dans le cas de particules sphériques monodisperses, le rayon de sphère R_s s'exprime de la manière suivante :

$$R_s^2 = \frac{5}{3} R_g^2 \quad (II. 11)$$

Approximation de Porod

Aux grandes valeurs de q , on peut cette fois montrer que l'intensité a un comportement asymptotique en q^{-4} (loi de Porod) :

$$\left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_{\text{Nucl}} = \frac{K}{q^4} + \text{Laue} \quad (\text{II. 12})$$

Avec $K=Q_0S/\pi V$, S et V étant respectivement la surface et le volume des particules.

Le terme Laue dans l'équation II.12. regroupe à la fois la diffusion provenant de la solution solide désordonnée (le Laue à proprement parler) et la composante incohérente du signal diffusé. Ces deux termes restent constants en fonction de q .

II.3.1.1.1.2. Diffusion magnétique

L'interaction entre le moment magnétique du neutron et le spin des électrons va dépendre de l'angle avec le vecteur de diffusion q . L'interaction magnétique est définie par une longueur de diffusion p_α définie par :

$$p_\alpha = \frac{\gamma e^2}{2m_0 c^2} f(\vec{q}) \vec{\mu}_\perp \quad (\text{II. 13})$$

Avec α l'angle entre le moment magnétique atomique μ et le vecteur de diffusion q , γ le moment magnétique du neutron, $e^2/m_0 c^2$ le rayon classique de l'électron et μ_\perp la projection du moment magnétique du neutron sur la perpendiculaire au vecteur de diffusion (Figure II. 13). $f(q)$ est le facteur de forme magnétique.

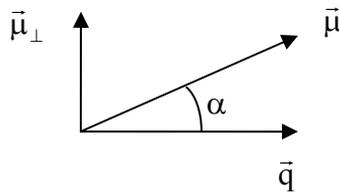


Figure II. 13 : Moment magnétique atomique μ

En l'absence de champ magnétique extérieur, la diffusion magnétique sera isotrope. Par contre, si on applique un champ magnétique suffisamment fort pour orienter tous les moments magnétiques dans la même direction, on fixe l'angle α et on peut ainsi séparer les contributions magnétiques et nucléaires.

L'intensité totale diffusée s'écrit en ajoutant les amplitudes de diffusion nucléaire et magnétique :

$$\left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_{\text{Nucl}} = \left| \int_V \Delta\rho e^{iqr} dV \right|^2 \quad (\text{II. 14})$$

Avec
$$\Delta\rho^2 = (\Delta\rho_{\text{Nucl}})^2 + (\Delta\rho_{\text{Mag}})^2 \sin^2 \alpha \quad (\text{II. 15})$$

Dans notre cas, les précipités NbC ne sont pas magnétiques (ni les précipités Cu d'ailleurs), le contraste magnétique $\Delta\rho_{\text{Mag}}$ dépend alors seulement de la longueur de diffusion magnétique de la matrice, b_{Mag}^α :

$$\Delta\rho_{\text{Mag}} = \frac{b_{\text{Mag}}^\alpha}{V_{\text{at}}^\alpha} \quad (\text{II. 16})$$

Pour résumer, si on soumet l'échantillon à un champ magnétique intense, la composante nucléaire du signal diffusé sera isotrope alors que la composante magnétique sera maximum perpendiculairement à la direction du champ. Ceci permet de séparer les deux composantes du signal.

II.3.1.1.2. Préparation des échantillons

Les échantillons caractérisés en diffusion centrale des neutrons doivent avoir une épaisseur adaptée pour avoir une diffusion intense tout en limitant l'absorption des neutrons diffusés dans l'épaisseur. Cet optimum est obtenu pour une transmission de 0.37. L'épaisseur optimale est déterminée à l'aide de la relation entre la transmission de l'échantillon Tr et le coefficient d'absorption linéaire des neutrons dans le fer μ :

$$Tr = \frac{I_{\text{diffusée}}}{I_{\text{incidente}}} = \exp(-\mu e) \quad (\text{II. 17})$$

Avec e l'épaisseur de l'échantillon. Le coefficient d'absorption linéaire μ est défini en fonction des sections efficaces d'absorption et de diffusion incohérente des neutrons dans le fer et vaut, à la longueur d'onde considérée (6Å), $\mu = 0.693\text{cm}^{-1}$. Ce qui conduit à une épaisseur optimale d'environ 1.4cm.

En pratique, nous avons utilisé des échantillons de 3mm d'épaisseur, ce qui est suffisant pour avoir un signal diffusé conséquent et limiter la perte de résolution angulaire qui résulterait d'une épaisseur plus grande. Les échantillons ont été électropolés à l'aide d'une solution composée de 95% d'acide acétique glacial et 5% d'acide perchlorique, à environ 15°C et $I \approx 0.5\text{A}$, 25V pour enlever l'écaillage de surface dû au polissage mécanique.

II.3.1.1.3. Présentation de la ligne

Les expériences que nous avons menées visent à caractériser des échantillons contenant de faibles fractions volumiques précipitées (10^{-3} - 10^{-4}). Cela nécessite par conséquent un instrument très sensible et permettant des temps d'acquisition raisonnables. Pour cela, l'instrument D22 à l'Institut Laue Langevin (I.L.L.) est particulièrement bien adapté puisqu'il possède l'un des flux de neutrons les plus élevés au monde. Le schéma de principe de l'installation est présenté Figure II. 14.

La longueur d'onde du faisceau de neutrons est sélectionnée grâce à un sélecteur de vitesse qui offre un $\Delta\lambda/\lambda$ d'environ 10%. L'intensité du faisceau sur l'échantillon est ajustée à l'aide d'un système de collimation qui permet de fixer la distance virtuelle entre la source de neutrons et l'échantillon.

L'échantillon est soumis à un champ magnétique de 1.3 Tesla, perpendiculaire au faisceau incident, qui est suffisant pour aligner tous les domaines magnétiques du fer.

Le signal diffusé est recueilli par un détecteur rempli de ^3He , de $96 \times 96 \text{ cm}^2$ (128×128 pixels). Plusieurs distances échantillon – détecteur ont été utilisées, comprises entre 2 et 18m, ce qui permet de couvrir une gamme de vecteurs de diffusion allant de 10^{-2} à 0.25 \AA^{-1} .

Le flux important de cet instrument ($10^8 \text{ neutrons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) permet de limiter le temps d'acquisition à quelques dizaines de minutes (variable suivant l'état considéré).

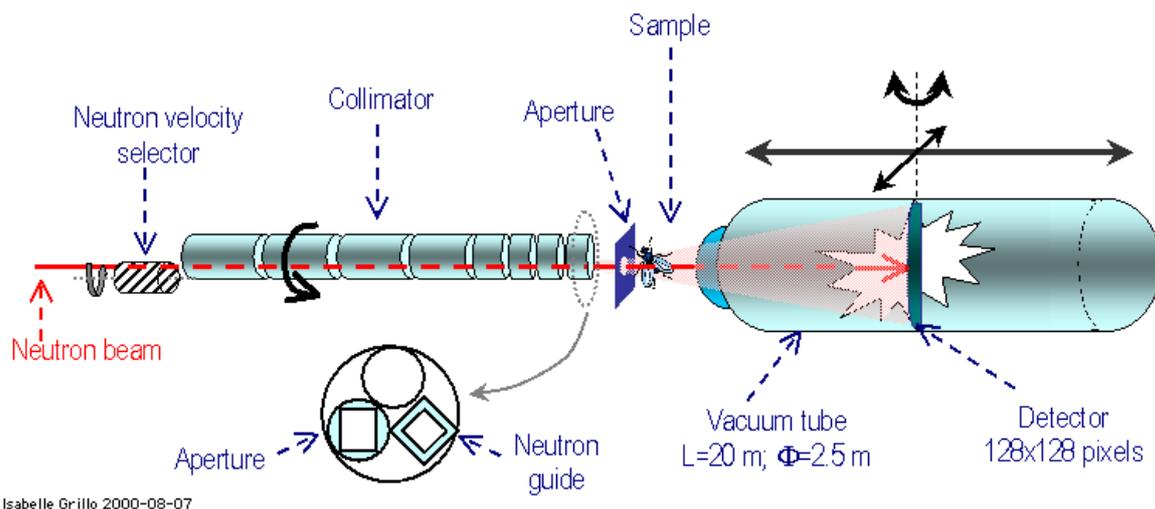


Figure II. 14 : Schéma de principe de la ligne D22

II.3.1.1.4. Correction des données brutes

Avant de pouvoir être exploitées, les données doivent être corrigées. Ces corrections sont effectuées à l'aide du logiciel GRASP, développé à l'ILL par C. Dewhurst (et disponible gratuitement sur http://whisky.ill.fr/lss/grasp/grasp_main.html). Ces corrections sont peu différentes de celles apportées aux données acquises lors des expériences de diffusion centrale des rayons X. Ce logiciel permet d'effectuer les corrections selon les étapes suivantes :

- **Détermination du centre du faisceau** à partir d'une mesure du faisceau direct.
- **Correction des défauts du détecteur** : L'acquisition d'un signal de diffusion isotrope grâce à un échantillon d'eau d'1mm d'épaisseur (dans une cellule en quartz), permet de corriger le signal de l'efficacité du détecteur (« flat »). Cet échantillon sert aussi de calibration absolue de l'intensité diffusée.
- **Correction d'angle solide et de collimation** : L'échantillon étalon (l'eau) est mesuré à une certaine distance, ici 4m. Pour pouvoir utiliser cet étalon pour corriger nos acquisitions, il faut tenir compte de la variation d'angle solide et de collimation entre les différentes distances échantillon – détecteur utilisées. Cette correction nous permet de réunir les distances mesurées en une seule et même courbe.
- **Soustraction du bruit de fond** : Contrairement aux rayons X, les neutrons ont la particularité de passer autour de l'échantillon. Il faut donc soustraire aux signaux mesurés la diffusion que l'on observe en mettant une feuille de cadmium à la place de l'échantillon (le cadmium arrête les neutrons).

Après avoir corrigé le signal, ce logiciel permet, pour chaque vecteur de diffusion, d'effectuer un ajustement en $\sin^2\alpha$ de l'intensité (cf. équation II.15) pour permettre de séparer les composantes magnétique et nucléaire du signal (Figure II. 15).

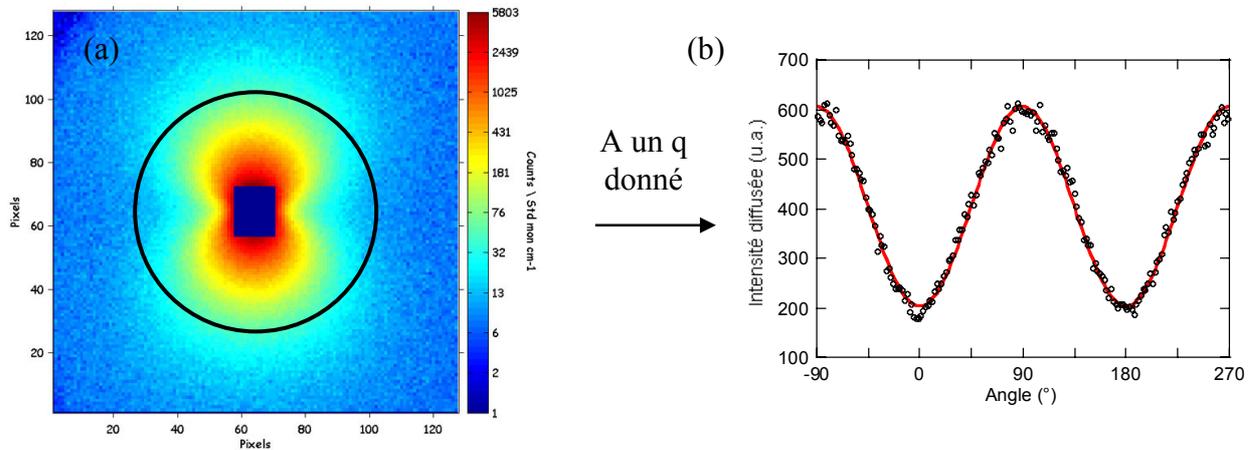


Figure II. 15 : Fit en $\sin^2\alpha$ de l'intensité diffusée. (a) spectre corrigé, (b) comparaison entre les points du spectre et le fit pour un q donné.

Grasp effectue ce fit pour chaque q du spectre, ce qui se traduit par un tableau $I=f(q)$ pour chaque composante et pour chaque distance échantillon - détecteur. Le fait d'avoir corrigé le signal de l'angle solide et de la collimation permet directement de relier les courbes $I=f(q)$ des différentes distances de manière quasi parfaite (Figure II. 16).

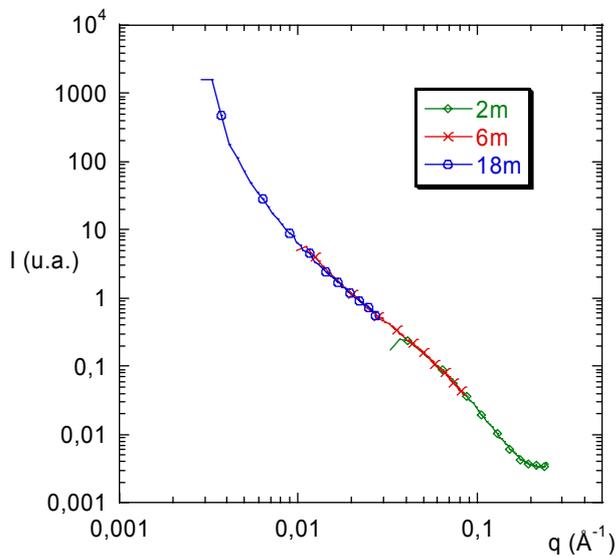


Figure II. 16 : Exemple de regroupement de trois distances échantillon – détecteur pour l'alliage haut Nb recuit 3000min à 700°C. Les trois signaux corrigés se relient parfaitement.

Enfin, cette intensité doit encore être corrigée de la diffusion de la solution solide désordonnée (le « Laue ») par l'intermédiaire du comportement asymptotique en $Iq^4=f(q)$.

Pour la suite de l'exploitation des résultats, nous avons utilisé la composante magnétique du signal puisqu'elle est plus intense que la composante nucléaire.

II.3.1.1.5. Exploitation des résultats

Les spectres ainsi corrigés peuvent maintenant être exploités pour déterminer les rayons moyens et les fractions volumiques des précipités présents.

Rayon moyen

Pour déterminer le rayon moyen des particules présentes dans le matériau, nous avons utilisé une approche basée sur l'approximation de Guinier (cf. II.3.1.1.1.1).

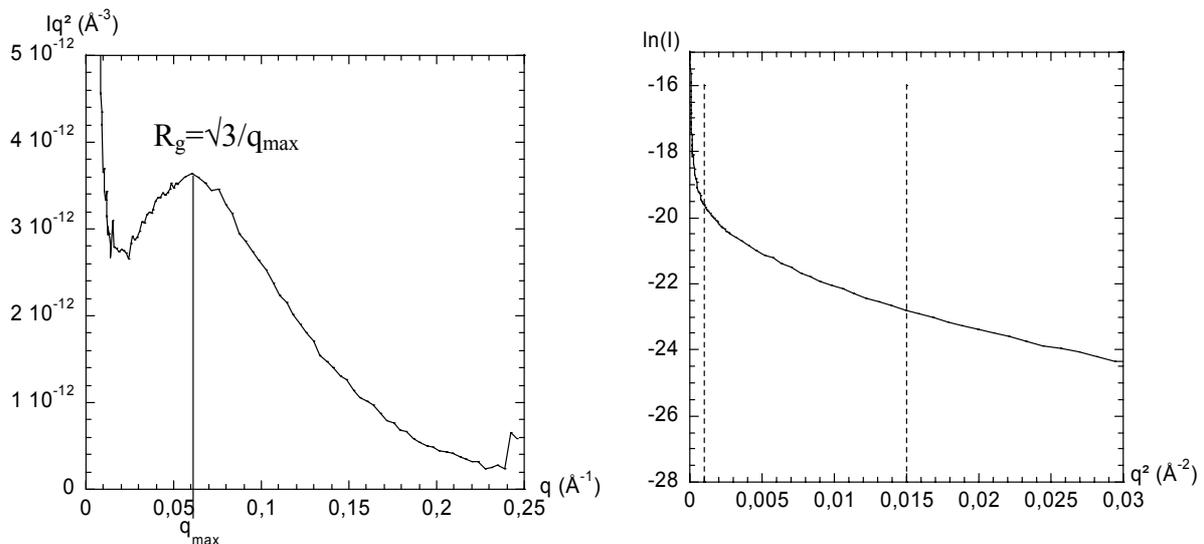
Lorsque l'approximation de Guinier est vérifiée, la section efficace de diffusion est reliée au rayon de Guinier par la relation II.10. Ceci se traduit par une partie linéaire en $(-R_g^2/3)$ dans la représentation de Guinier en $\ln(I)=f(q^2)$ (Équation II.10).

De plus, cela entraîne que le rayon de Guinier peut être déterminé en utilisant le vecteur de diffusion correspondant au maximum de la courbe en $Iq^2=f(q)$ (Figure II. 17a) :

$$R_g = \frac{\sqrt{3}}{q_{\max}} \tag{II. 18}$$

Ce rayon correspond exactement au rayon de Guinier lorsque l'approximation de Guinier est vérifiée dans une gamme de q importante.

Dans le cas de la précipitation de NbC, la distribution des précipités est trop large pour que cette approximation soit vérifiée : la courbe $\ln(I)=f(q^2)$ ne possède pas de partie linéaire dans la gamme de q correspondant au maximum du signal diffusé. Nous ne pouvons donc pas utiliser la représentation de Guinier pour déterminer R_g (Figure II. 17b). Nous avons donc utilisé la relation II.18 pour déterminer un rayon caractérisant les précipités présents dans le matériau.



(a) Correspondance entre le rayon de Guinier et le maximum de la courbe en $Iq^2=f(q)$ (b) Représentation de Guinier en $\ln(I)=f(q^2)$. La courbe ne possède pas de partie linéaire.

Figure II. 17a et b : Représentations permettant de connaître le rayon de Guinier. Alliage haut Nb recuit 300 minutes à 700°C.

Ce rayon ne peut être utilisé que de manière relative, en comparant les différents états de précipitation entre eux. Il doit donc être calibré de manière absolue à l'aide d'une technique indépendante. Pour cela, nous nous sommes basés sur les observations conduites en microscopie en transmission pour déterminer les paramètres microstructuraux (Rayon moyen, largeur de distribution et élongation) pour des états judicieusement choisis et permettre de calibrer ces rayons. Cette calibration sera détaillée dans le chapitre III.

Intensité intégrée Q_0

L'intensité intégrée correspond à l'aire sous la courbe $Iq^2=f(q)$, de zéro à l'infini. Les expériences de diffusion centrale permettent d'accéder à une partie de cette intensité intégrée, entre deux bornes q_0 et q_c . L'intensité intégrée mesurée doit être complétée de la manière suivante [Russell *et al.*, 1988] :

$$Q_0 = \int_0^{\infty} Iq^2 dq = \int_0^{q_0} Iq^2 dq + \int_{q_0}^{q_c} Iq^2 dq + \int_{q_c}^{\infty} Iq^2 dq \quad (II. 19)$$

Le premier terme couvre une gamme de q depuis zéro jusqu'au premier point considéré comme correct, q_0 . Une bonne approximation consiste à considérer cette aire comme l'aire d'un triangle de base q_0 et de hauteur $I(q_0)q_0^2$. Le deuxième terme correspond à l'intensité intégrée mesurée Q_{mes} . Le dernier terme permet de compléter l'intégrale à l'infini à l'aide du comportement de Porod en K/q^4 (équation II.12).

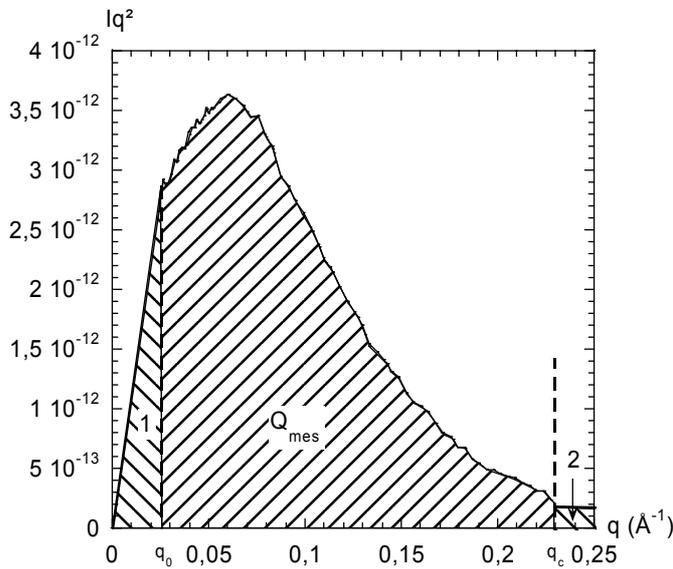


Figure II. 18 : Complément de l'intensité intégrée mesurée Q_{mes} entre 0 et q_0 (1) et de q_c à l'infini (2) pour l'alliage haut Nb recuit 300 minutes à 700°C. La zone (1) permet de corriger le signal de la remontée aux petits angles due à l'interaction du faisceau avec les puits.

L'intensité intégrée totale peut donc s'écrire :

$$Q_0 = \frac{I(q_0)q_0^3}{2} + Q_{mes} + \frac{K}{q_c} \quad (II. 20)$$

Contraste magnétique : Passage de Q_0 à la fraction volumique

La fraction volumique est proportionnelle à l'intensité intégrée totale Q_0 . Pour de faibles fractions volumiques précipitées, la relation entre la fraction volumique et Q_0 s'écrit :

$$Q_0 = 2\pi^2 \Delta\rho_{Mag}^2 f_v \quad (II. 21)$$

Avec $\Delta\rho_{Mag}^2$ le terme de contraste magnétique qui dépend seulement de la densité de longueur de diffusion magnétique de la matrice (cf. équation II.16). Numériquement, ce terme de contraste devient [Bacon, 1962] :

$$\Delta\rho_{\text{Mag}}^2 = \left(\frac{b_{\text{Mag}}^\alpha}{V_{\text{at}}^\alpha} \right)^2 = \left(\frac{5.98 \cdot 10^{-5}}{11.8} \right)^2 = 2.57 \cdot 10^{-11} \text{ \AA}^{-4} \quad (\text{II. 22})$$

A titre de comparaison, le terme de contraste nucléaire entre les précipités et la matrice est huit fois plus faible :

$$\Delta\rho_{\text{Nucl}}^2 = \left(\frac{b_{\text{Nucl}}^\alpha}{V_{\text{at}}^\alpha} - \frac{b_{\text{Nucl}}^{\text{Nb}} + b_{\text{Nucl}}^{\text{C}}}{V_{\text{at}}^{\text{NbC}}} \right)^2 \quad (\text{II. 23})$$

$$\Delta\rho_{\text{Nucl}}^2 = \left(\frac{9.45 \cdot 10^{-5}}{11.8} - \frac{(7.054 + 6.646) \cdot 10^{-5}}{22.2} \right)^2 = 0.34 \cdot 10^{-11} \text{ \AA}^{-4}$$

II.3.1.2. Diffusion des rayons X aux petits angles

La diffusion centrale des rayons X est décrite dans le cadre de la caractérisation du binaire Fe-Cu.

II.3.1.2.1. Rappel théorique

Une présentation générale de la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) est disponible dans l'ouvrage Small-Angle X-ray Scattering édité par Glatter et Kratky [Glatter *et al.*, 1982].

Dans le cas de la diffusion des rayons X, la diffusion provient de l'interaction du faisceau incident avec les électrons. Le contraste sera donc fonction des densités électroniques de la matrice et des précipités.

Le formalisme utilisé en diffusion des rayons X considère des intensités diffusées en $\text{e}^2 \cdot \text{\AA}^{-3}$, et non en cm^{-1} . Pour le reste, les principes théoriques sont les mêmes et les deux approximations de Guinier et Porod restent valables.

II.3.1.2.2. Préparation des échantillons et dispositif in-situ

Echantillons

L'épaisseur des échantillons doit être ajustée pour avoir un signal diffusé suffisant et doit limiter l'absorption de ce signal par l'échantillon, optimum obtenu pour une transmission de 0.37. Si on néglige l'influence des éléments d'alliage, l'épaisseur optimale est déterminée à l'aide de la relation entre la transmission de l'échantillon tr et le coefficient d'absorption massique du fer $(\mu/\rho)_{\text{Fe}}$:

$$\text{tr} = \frac{I_{\text{diffusée}}}{I_{\text{incidente}}} = \exp\left(-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Fe}} \rho_{\text{Fe}} e\right) \quad (\text{II. 24})$$

Avec e l'épaisseur de l'échantillon et ρ_{Fe} sa masse volumique (prise égale à celle du fer, $\rho_{\text{Fe}} = 7860 \text{ Kg.m}^{-3}$). A la longueur d'onde choisie ($\lambda=1.7449\text{\AA}$, $E=7.106\text{KeV}$), on a $(\mu/\rho)_{\text{Fe}} = 5.2284 \text{ m}^2.\text{Kg}^{-1}$.

On obtient ainsi une épaisseur optimale d'environ $25\mu\text{m}$. Pour parvenir à cette épaisseur, les échantillons sont polis mécaniquement jusqu'à environ $50\mu\text{m}$. Ils sont ensuite électropolis pour éliminer les zones écrouies par le polissage mécanique jusqu'à l'épaisseur optimale à l'aide d'une solution composée de 95% d'acide acétique glacial et 5% d'acide perchlorique, à environ 15°C et $I \approx 0.5\text{A}$, 25V . En pratique, l'épaisseur finale variera entre 20 et $40\mu\text{m}$.

Traitements thermiques in-situ

Un four a été spécialement développé au laboratoire pour permettre des expériences de chauffage in-situ sous un faisceau de rayons X, à haute température et sous vide secondaire. Ce four est cylindrique et se positionne autour du faisceau de rayons X (cf. Figure II. 19).

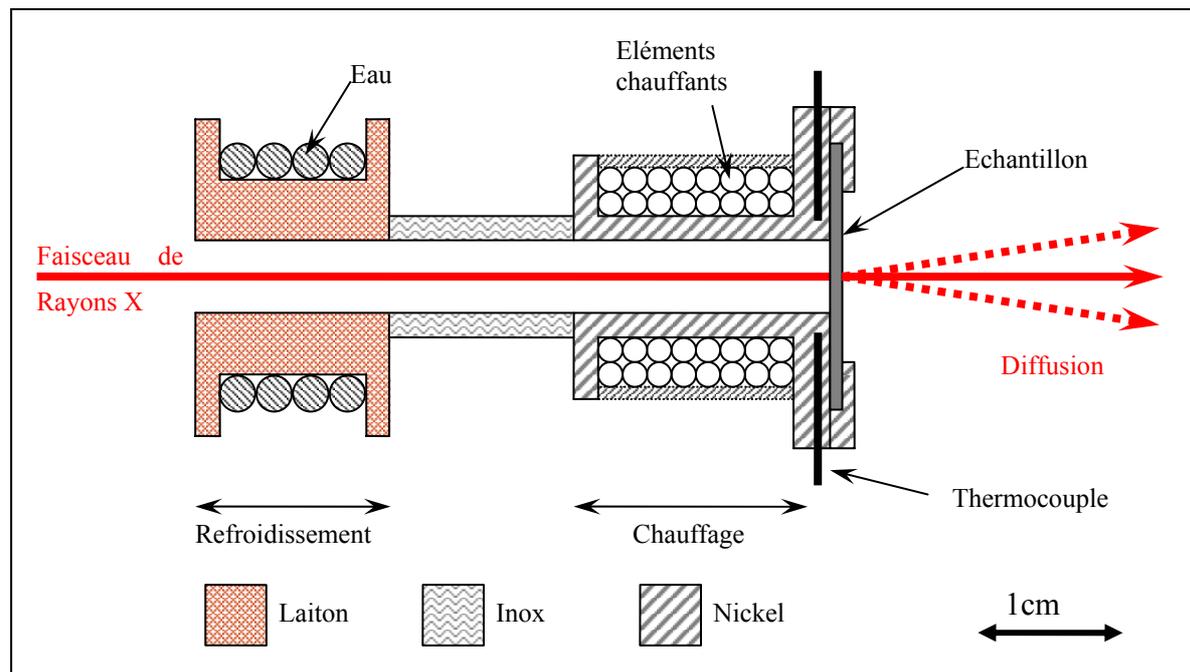


Figure II. 19 : Représentation schématique du four dédié à la caractérisation in situ sous le faisceau d'électrons.

Le chauffage s'effectue grâce à une résistance chauffante et est contrôlé par deux thermocouples situés sous l'échantillon. Le refroidissement est assuré par une circulation d'eau à température contrôlée.

Ce four, accompagné d'une régulation performante ($\pm 0.2^\circ\text{C}$ en isotherme), permet de travailler jusqu'à environ 900°C avec des vitesses de chauffage de l'ordre de $9^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ et des vitesses de refroidissement de l'ordre de $5^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, en limitant la surchauffe à quelques degrés seulement en arrivant à la température de consigne. Ces caractéristiques permettent d'atteindre la température voulue très rapidement, par exemple 700°C en 80 secondes.

Les essais à haute température doivent être accompagnés d'un contrôle précis du vide pour éviter toute oxydation des échantillons. Ceci est réalisé en utilisant une enceinte conçue pour maintenir un vide secondaire correct (10^{-4} – 10^{-5} mbar), grâce à une pompe turbo moléculaire placée juste au dessus de l'échantillon.

II.3.1.2.3. Présentation des lignes utilisées

Dans cette étude nous avons utilisé deux types de lignes de lumière spécialisées en diffusion centrale (cf. Annexe IV) :

- La ligne ID01 (située après des onduleurs), qui a été utilisée pour la plupart des mesures ex-situ et qui possède notamment l'avantage d'avoir un flux important (jusqu'à 10^{13} photons par seconde contre 10^6 en laboratoire) et de permettre de mettre toute l'enceinte de travail sous vide primaire, ce qui supprime la diffusion parasite de l'air.
- La ligne BM02 (D2AM), située après un élément de courbure, qui possède un flux légèrement moins important, mais qui permet d'obtenir un faisceau plus fin. Cette ligne permet aussi de réaliser des expériences in situ.

Chaque ligne est composée de trois cabines (Figure II. 20a) :

- Une cabine optique qui permet de rendre le faisceau de rayons X monochromatique et focalisé sur l'échantillon.
- Une cabine expérimentale où est située l'expérience de diffusion centrale avec le porte échantillon et le détecteur CCD qui recueille le signal diffusé (Figure II. 20b).
- Une cabine de contrôle.

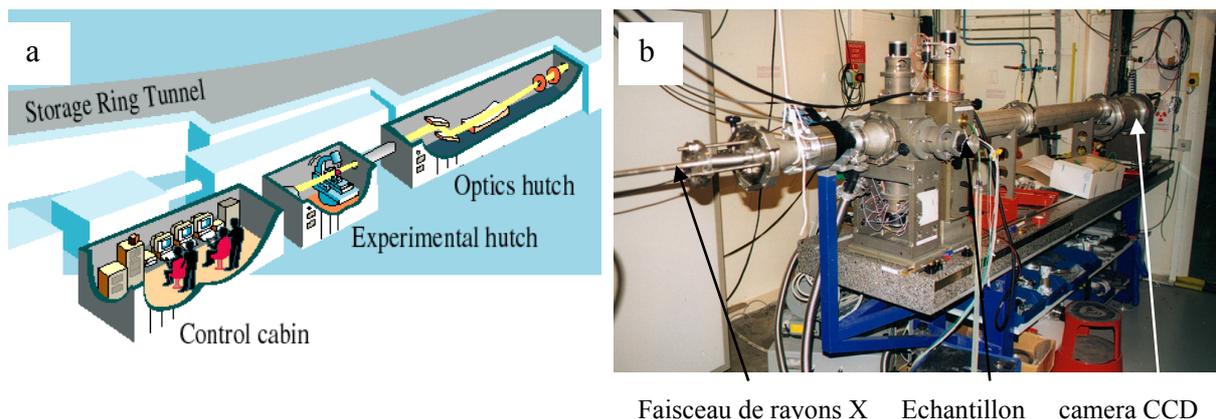


Figure II. 20 : Présentation des lignes de lumière : (a) composition d'une ligne, (b) montage expérimental de la ligne D2AM.

Le détail de la cabane expérimentale est présenté Figure II. 21. Le faisceau monochromatique est focalisé sur l'échantillon (taille environ $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$). Deux photomultiplicateurs (PM0 et PM1) sont utilisés pour calculer la transmission de l'échantillon et pour normaliser le signal lors de l'interprétation des données. Un puits en plomb est placé devant le détecteur pour arrêter le faisceau transmis, beaucoup plus intense que le signal de diffusion centrale.

Le signal diffusé est recueilli par un détecteur CCD placé à une distance contrôlée de l'échantillon. Cette distance est choisie en fonction de la gamme de vecteurs de diffusion à explorer. Les différentes expériences ont conduit à une gamme explorée de 10^{-2} à 0.25 \AA^{-1} .

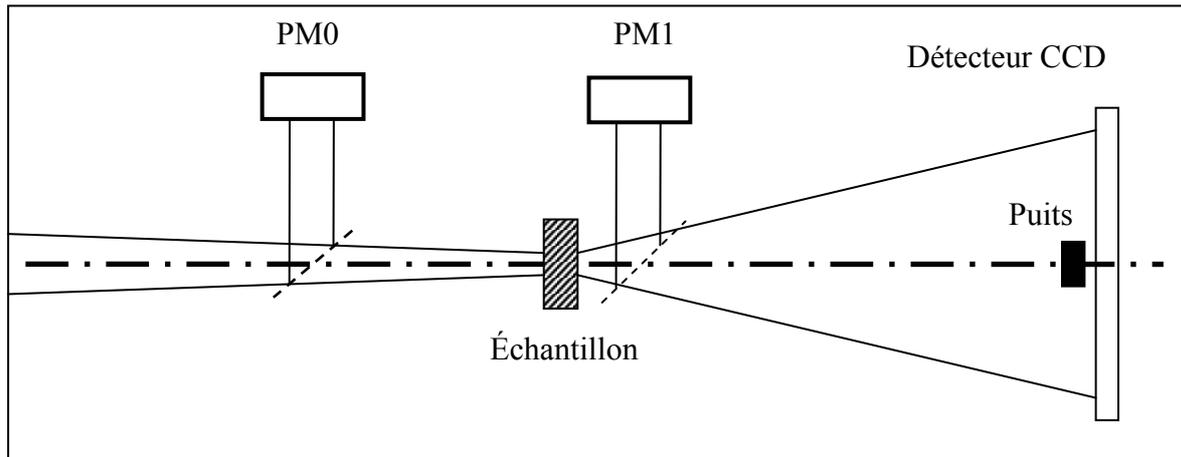


Figure II. 21 : Schéma de la cabine expérimentale. Le faisceau diffusé est recueilli par une camera CCD.

II.3.1.2.4. Correction des données brutes

La Figure II. 22 représente le type de signal recueilli sur le détecteur CCD. Plusieurs étapes sont nécessaires pour corriger ce signal brut afin de le convertir en intensité absolue.

- **Correction des défauts du détecteur** : L'acquisition d'un signal de diffusion isotrope, grâce à la fluorescence d'un échantillon de fer pur, permet de corriger le signal de l'efficacité des pixels du détecteur (« flat » du détecteur). De plus, une acquisition sans faisceau est effectuée pour permettre de corriger les fichiers du bruit thermique et du bruit de lecture du détecteur (« dark » du détecteur).
- **Moyenne radiale** : On effectue une moyenne de toutes les intensités à une certaine distance du faisceau transmis (moyenne radiale) pour obtenir un spectre $I=f(q)$.
- **Soustraction du bruit de fond** : On soustrait ensuite le bruit de fond (mesure du faisceau direct sans échantillon) pour supprimer les diffusions parasites.
- **Normalisation de l'intensité** : L'intensité corrigée par les trois étapes précédentes, $I_{\text{corrigée}}$, peut ensuite être normalisée de la manière suivante :

$$I_{\text{norm}}(q) = \frac{I_{\text{corrigée}}(q)}{f_{\text{corr}} \cdot \text{tr} \cdot e \cdot r_e^2 \cdot d\Omega} \quad (\text{II. 25})$$

Avec $d\Omega$, l'angle solide de détection, r_e le rayon de l'électron ($r_e = 2.82 \cdot 10^{-13}$ cm), e l'épaisseur de l'échantillon et tr sa transmission. f_{corr} est un facteur de correction obtenu à partir de la mesure de la diffusion d'un échantillon étalon. Ici, nous avons utilisé le lupolen (Polyéthylène) dont on connaît le maximum d'intensité (6cm^{-1} ou 75.4\AA^{-3}) [Russell *et al.*, 1988].

- **Soustraction du « Laue »** : L'intensité ainsi obtenue est corrigée de la diffusion de la solution solide désordonnée et de la fluorescence du fer. Ce terme représente la pente de la courbe en $Iq^4=f(q^4)$ (cf. équation II.12.).

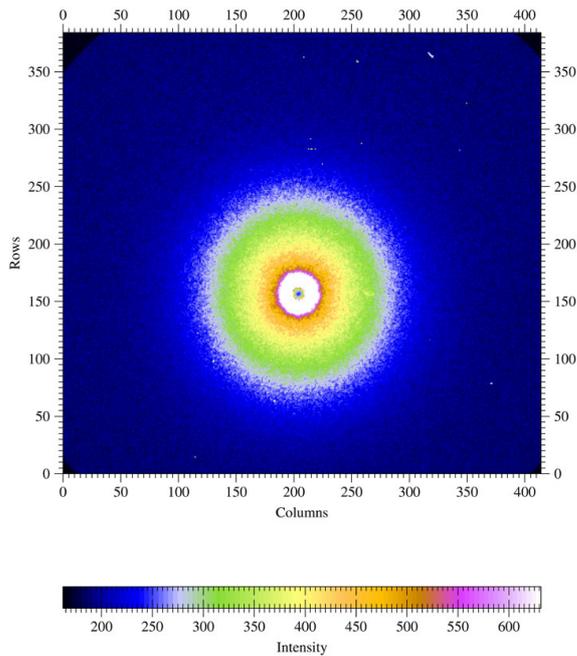


Figure II. 22 : Exemple de signal recueilli sur le détecteur CCD

II.3.1.2.5. Exploitation des résultats

Le signal ainsi corrigé et calibré peut être exploité en déterminant le rayon moyen de la distribution et l'intensité intégrée Q_0 . Cette interprétation utilise deux types de représentations complémentaires dont on peut tirer différentes informations : Les représentations en $Iq^2=f(q)$ et en $\ln(I)=f(q^2)$.

Rayon moyen

Contrairement au cas de la précipitation de NbC, l'approximation de Guinier est pleinement vérifiée pour la précipitation du cuivre dans le fer. Nous pouvons donc utiliser le diagramme de Guinier en $\ln(I)=f(q^2)$ (Figure II. 23a) qui permet de déterminer avec une grande précision le rayon de Guinier par l'intermédiaire de la pente de la partie linéaire ($-R_g^2/3$).

Cette approximation est valide seulement pour des petites valeurs de q ($qR_g \ll 1$) puisqu'elle provient du développement limité de l'intensité lorsqu'elle tend vers 0. En pratique, un comportement linéaire a aussi été observé en $\ln(I)=f(q^2)$ pour des valeurs de qR_g plus importantes. La représentation de Guinier a été appliquée à des valeurs de q comprises entre $1.33R_g^{-1}$ et $2.8R_g^{-1}$. Cette gamme de vecteur de diffusion a été choisie pour que le maximum de la bosse en $Iq^2=f(q)$ soit compris entre ses bornes.

La procédure de détermination du rayon de Guinier s'effectue en plusieurs étapes :

- On estime une première valeur de R_g à l'aide du maximum de la courbe en $Iq^2=f(q)$.
- Une première régression linéaire de la représentation en $\ln(I)=f(q^2)$ est conduite dans la gamme $[1.33R_g^{-1} ; 2.8R_g^{-1}]$, ce qui affine l'estimation de R_g .
- Cette méthode est reconduite jusqu'à ce que la convergence soit obtenue.

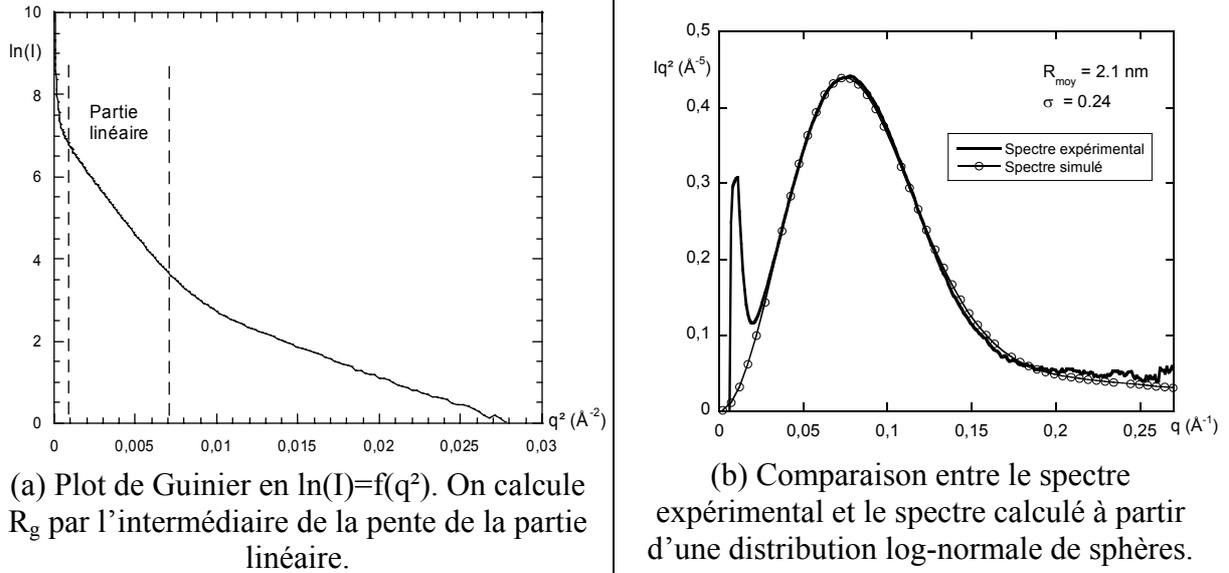


Figure II. 23 : Détermination du rayon moyen des particules à partir du rayon de Guinier

Le rapport entre le rayon moyen des précipités et le rayon de Guinier est déduit à l'aide d'une simulation de l'intensité diffusée par une distribution log-normale de sphères [Deschamps, 2003]. Dans notre cas, un ajustement satisfaisant est trouvé avec un rapport $R_{\text{moy}}/R_g=0.93$ et $\sigma=0.24$ (Figure II. 23b).

Intensité intégrée Q_0

De la même manière que pour la diffusion des neutrons, l'intensité intégrée totale est déterminée en utilisant l'aire sous la courbe en $Iq^2=f(q)$, complétée jusqu'à 0 et jusqu'à l'infini (équations II.19 et II.20).

Calcul du terme de contraste : passage de l'intensité intégrée à la fraction volumique

L'intensité diffusée est proportionnelle au carré de la différence de densité électronique $\Delta\rho$ entre les précipités et la matrice (équation II.9). Considérons les volumes atomiques du fer et du cuivre égaux, le contraste de densité électronique s'écrit alors de la manière suivante :

$$\Delta\rho = \frac{\Delta Z_{\text{app}}}{V_{\text{at}}} \quad (\text{II. 26})$$

Avec ΔZ_{app} la différence de numéro atomique apparente à l'énergie considérée et V_{at} le volume atomique. Cette différence de numéro atomique se décompose de la manière suivante :

$$\Delta Z_{\text{app}} = \sum_i f_i C_i^P - \sum_i f_i C_i^M \quad (\text{II. 27})$$

Avec C_i^P la concentration de l'espèce i dans le précipité, C_i^M la concentration de l'espèce i dans la matrice, et f_i le facteur de diffusion de l'atome i .

Dans le cas où la longueur d'onde utilisée est éloignée des seuils d'absorptions des espèces présentes dans l'échantillon, les facteurs de diffusion sont égaux aux numéros atomiques. Par

contre, lorsque l'on s'approche d'un seuil d'absorption, le facteur de diffusion est modifié de la manière suivante :

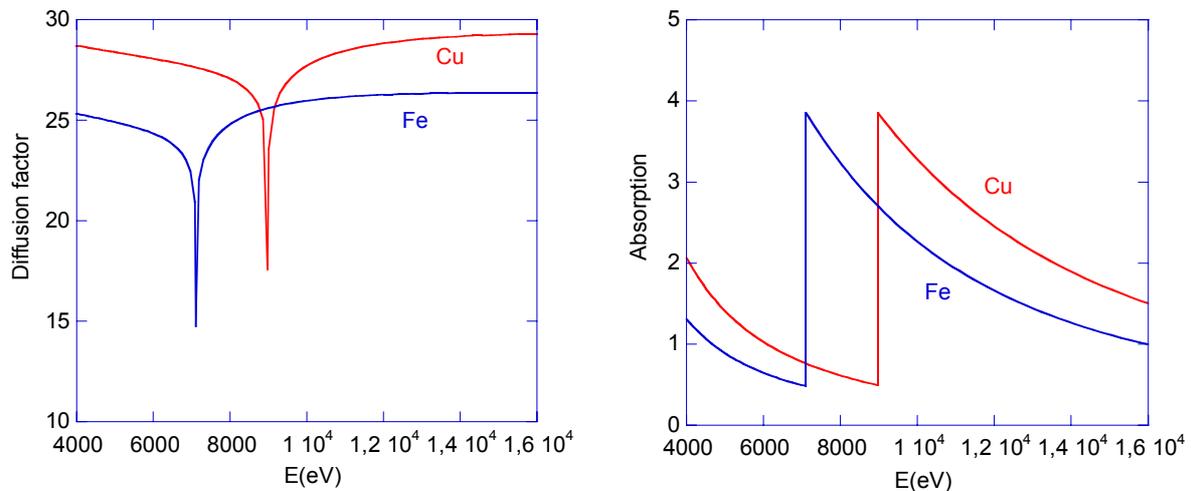
$$f_i = (Z_i + f'_i) + if''_i \quad (II. 28)$$

Avec Z_i le numéro atomique, et f'_i et f''_i les facteurs correctifs de ce numéro atomique pour l'énergie considérée (facteurs consignés dans des tables [Cromer et Liberman, 1970], <http://www.csrii.iit.edu/periodic-table.html>).

Dans le cas de précipités de cuivre pur dans le fer pur ($C_{Cu}^P = C_{Fe}^M = 1$), nous avons alors :

$$\Delta Z_{app} = f_{Cu} C_{Cu}^P - f_{Fe} C_{Fe}^M = f_{Cu} - f_{Fe} \quad (II. 29)$$

Ceci se traduit par les variations des facteurs correctifs suivantes :



(a) $Z+f'$ pour le Fer et le Cuivre en fonction de l'énergie.

(b) f'' pour le Fer et le Cuivre en fonction de l'énergie.

Figure II. 24 : Représentation des deux parties du facteur de diffusion en fonction de l'énergie pour le Fer et le Cuivre. Les deux composantes présentent une forte variation au niveau du seuil de l'espèce considérée, ce qui permet d'augmenter le contraste entre les précipités et la matrice (Figure II. 25).

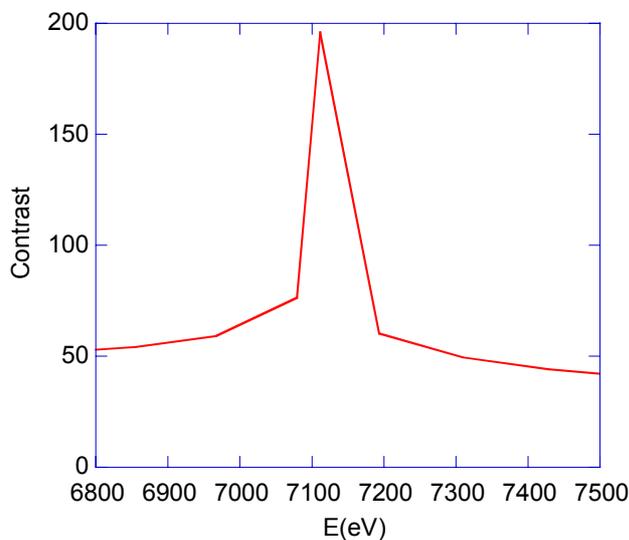


Figure II. 25 : Variation du contraste pour des précipités de cuivre dans le fer au voisinage du seuil du fer.

Les données numériques montrent l'importance de l'effet anomal pour ce système :

$$V_{\text{at}} = 7.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 11.8 \text{ \AA}^3$$

$$f_{\text{Cu}} = 27.58 + 0.74i \text{ et } f_{\text{Fe}} = 19.10 + 0.47i \text{ à } 6\text{eV en dessous du seuil du fer.}$$

$$D' \text{ où } \Delta\rho^2 = 0.517$$

Pour se rendre compte de l'importance du gain de contraste lorsqu'on travaille en diffusion anormale, on peut calculer le contraste entre les précipités de cuivre et la matrice de fer pour une longueur d'onde loin d'un seuil d'absorption. On a alors :

$$f_{\text{Cu}} = Z_{\text{Cu}} = 29 \text{ et } f_{\text{Fe}} = Z_{\text{Fe}} = 26, \text{ d' où } \Delta\rho^2 = 0.065$$

Le travail en diffusion anormale à une longueur d'onde de 1.7449 \AA (6eV sous le seuil) augmente donc le contraste d'un facteur 8.

II.3.1.3. Résumé : comparatif des deux techniques

Ces techniques de diffusion centrale aux petits angles permettent toutes les deux d'accéder à des grandeurs moyennes, rayons moyens et fractions volumiques. Cependant, elles possèdent certaines spécificités qui les rendent complémentaires. Ces spécificités sont résumées dans le tableau suivant :

	SAXS	SANS
Origine du contraste	Densité électronique	Nucléaire et magnétique
Peut on améliorer ce contraste ?	OUI	NON
Temps d'acquisition moyen	1 min	30 min
Signal sensible aux défauts	OUI	NON
Epaisseur des échantillons	30 μm	3mm
Gamme de rayons explorée pour une distance échantillon-détecteur	Grande	Petite
In situ	Oui	Non
Calibration de l'intensité	Absolue	Absolue

Tableau II. 3 : Comparaison des deux techniques de diffusion centrale aux petits angles.

La diffusion des neutrons possède les avantages suivants :

- Les longueurs d'ondes utilisées permettent d'éviter les phénomènes de double diffraction qui peuvent parasiter le signal.
- Le travail avec la composante magnétique permet, dans le cas de la précipitation de NbC et du cuivre dans le fer, de connaître la fraction volumique de manière absolue sans tenir compte de la composition des précipités.

La diffusion des rayons X possède les avantages suivants :

- Le travail à proximité d'un seuil d'absorption permet d'augmenter le contraste apparent entre les précipités et la matrice, ce qui permet de caractériser des systèmes à faible contraste et faible fraction volumique.

- Le temps d'acquisition est suffisamment court pour permettre des caractérisations in situ des cinétiques de précipitation.
- Cette technique permet d'accéder à une gamme de q importante pour une distance échantillon – détecteur donnée, ce qui limite les changements de position du détecteur.

II.3.2. Analyses chimiques par dissolution de la matrice

Ces analyses ont été effectuées à l'IRSID par D. Dougnac. La méthode utilisée est la suivante :

- Les échantillons sont décapés à l'aide d'acide chlorhydrique et rincés au méthanol.
- Ils sont ensuite électrolysés dans un bain composé de chlorure de lithium et d'acide salicylique dilués dans du méthanol. Cette électrolyse permet de dissoudre environ 1.5g de matrice avec une intensité imposée d'environ 20 mA.cm^{-2} .
- Le résidu électrolytique est ensuite filtré à l'aide d'un filtre en polycarbonate de porosité $0.2\mu\text{m}$, et minéralisé pour permettre son dosage (minéralisation perchlorique).
- Enfin, le dosage du niobium précipité est conduit par une torche plasma couplée à un spectromètre d'émission optique (ICP/SEO) à l'aide d'un étalonnage par l'intermédiaire de solutions d'acidité identique à celle de la solution à étudier.

Cette technique de dosage a été validée par des essais croisés entre plusieurs laboratoires, à la fois sur des alliages de composition similaire et sur des étalons [Maugis *et al.*, 2001]. Elle permet de connaître la quantité de niobium précipité avec une grande précision, même pour des teneurs très faibles : l'incertitude est évaluée à $\pm 5\text{ppm}$ jusqu'à 100ppm mesuré et $\pm 10\text{ppm}$ à 500ppm .

Ces analyses seront un complément précieux à la diffusion centrale puisqu'elles permettent de déterminer la fraction précipitée d'une manière complètement indépendante.

II.3.3. Pouvoir thermoélectrique (PTE)

Le pouvoir thermoélectronique est une grandeur physique particulièrement sensible à l'état microstructural des métaux et alliages : Il est sensible aux éléments en solution solide, aux défauts tels que les dislocations, et à la nature des phases en présence. Cette méthode est particulièrement efficace pour suivre la teneur en solution solide des éléments d'alliages comme le cuivre dans le fer.

Cette méthode est basée sur le phénomène physique appelé « effet Seebeck » : L'application d'un gradient de température entre deux métaux de nature différente a pour conséquence l'apparition d'une différence de potentiel entre ces deux métaux.

En pratique, l'un des métaux est le métal à caractériser, et l'autre est un métal de référence, ici du cuivre. Le dispositif expérimental, conçu et réalisé au GEMPPM, permet de mesurer avec une grande précision le PTE relatif au cuivre.

Pour plus de détails sur la technique expérimentale et le dépouillement des résultats, le lecteur pourra se référer à l'article de [Lavaire *et al.*, 2001].

Les mesures ont été conduites par G. Covarel et M. Perez à l'aide de recuits interrompus en bain de sel.

Chapitre III : Caractérisation de la précipitation de NbC en microscopie en transmission

III.1.	Description générale de l'état de précipitation.....	86
III.1.1.	Observations qualitatives	86
III.1.1.1.	Structure granulaire et densité de dislocations	86
III.1.1.2.	Cristallographie de NbC et relation d'orientation	88
III.1.1.3.	Etat de précipitation	91
III.1.2.	Etude quantitative.....	98
III.1.2.1.	Technique d'analyse d'image.....	98
III.1.2.2.	Résultats et interprétations	100
III.1.3.	Synthèse : Observation de l'état de précipitation.....	102
III.2.	Utilisation des analyses quantitatives pour simuler l'intensité diffusée en SANS	102
III.2.1.	Principe.....	103
III.2.2.	Influence des paramètres d'entrée.....	104
III.2.3.	Signal diffusé par des états de précipitation donnés	105
III.2.4.	Synthèse	106
III.3.	Précipitation sur les dislocations.....	107
III.3.1.	Observations des alignements de précipités.....	107
III.3.2.	Orientations des lignes de dislocation dans l'espace	109
III.3.3.	Synthèse : Configuration caractéristique.....	116
III.4.	Discussion.....	118
III.5.	Conclusion.....	120

Chapitre III : Caractérisation de la précipitation de NbC en microscopie en transmission

Nous allons présenter dans ce chapitre les observations conduites en microscopie électronique en transmission conventionnelle pour caractériser l'état de précipitation de NbC pour différentes conditions de recuit.

L'objectif n'est pas ici de caractériser de manière systématique l'état de précipitation au MET, car ceci est conduit en diffusion centrale des neutrons. Nous allons par contre donner des éléments qui aideront à la compréhension du phénomène de précipitation de NbC.

Dans un premier temps, nous allons caractériser différents états de manière qualitative et quantitative. Ensuite, nous utiliserons ces résultats quantitatifs pour simuler l'intensité diffusée en diffusion centrale des neutrons.

Enfin, nous nous intéresserons plus en détails à la précipitation sur les dislocations.

III.1. Description générale de l'état de précipitation

Nous avons conduit des observations sur différents états pour l'alliage haut Nb, avec et sans prédéformation.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux observations qualitatives concernant la microstructure en général (grains et dislocations) et la répartition de la précipitation, ainsi que certaines caractéristiques des précipités pour chacun des états observés. Nous caractériserons ensuite de manière quantitative les grandeurs caractéristiques de l'état de précipitation pour connaître l'influence de la température, du temps et de la déformation.

III.1.1. Observations qualitatives

III.1.1.1. Structure granulaire et densité de dislocations

Les différentes observations ont montré une structure granulaire hétérogène, avec des grains souvent très allongés (Figure III. 1). Les grains peuvent avoir une longueur de plusieurs dizaines de microns pour une largeur de seulement quelques microns. Cette microstructure est héritée de la trempe depuis l'austénite : elle conduit à une ferrite quasi polygonale.

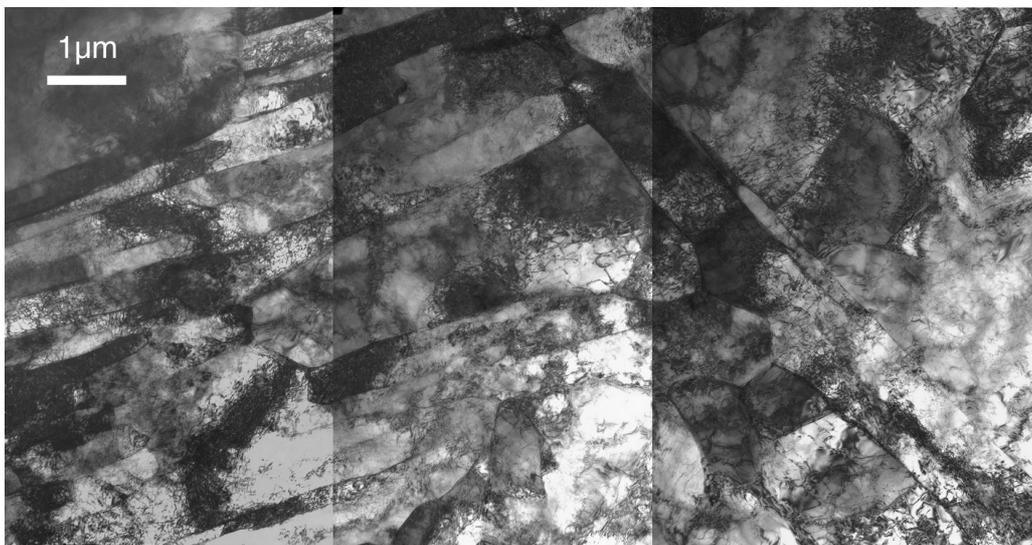


Figure III. 1 : Structure granulaire observée au MET à faible grandissement. La ferrite observée possède une forme allongée. Alliage haut Nb recuit 300 minutes à 700°C.

La densité de dislocations est elle aussi très hétérogène avec des grains très déformés et d'autres moins. De plus, nous n'avons pas observé d'arrangements particuliers de dislocations. En raison de l'hétérogénéité de la structure de dislocation, nous n'avons pas été en mesure de caractériser son évolution pendant les recuits.

Nous pouvons tout de même nous attendre à une restauration aux températures de recuit considérées. Ce point sera discuté par la suite.

L'évolution de la taille des grains pendant les recuits a été suivie plus globalement par l'intermédiaire du contraste cristallin dans un microscope électronique à balayage muni d'un canon à effet de champ. La Figure III. 2 compare la structure granulaire entre l'état brut de trempe et l'état recuit 3000min à 700°C pour l'alliage haut Nb. Cette figure ne montre pas d'évolution significative de la taille des grains pendant le recuit.

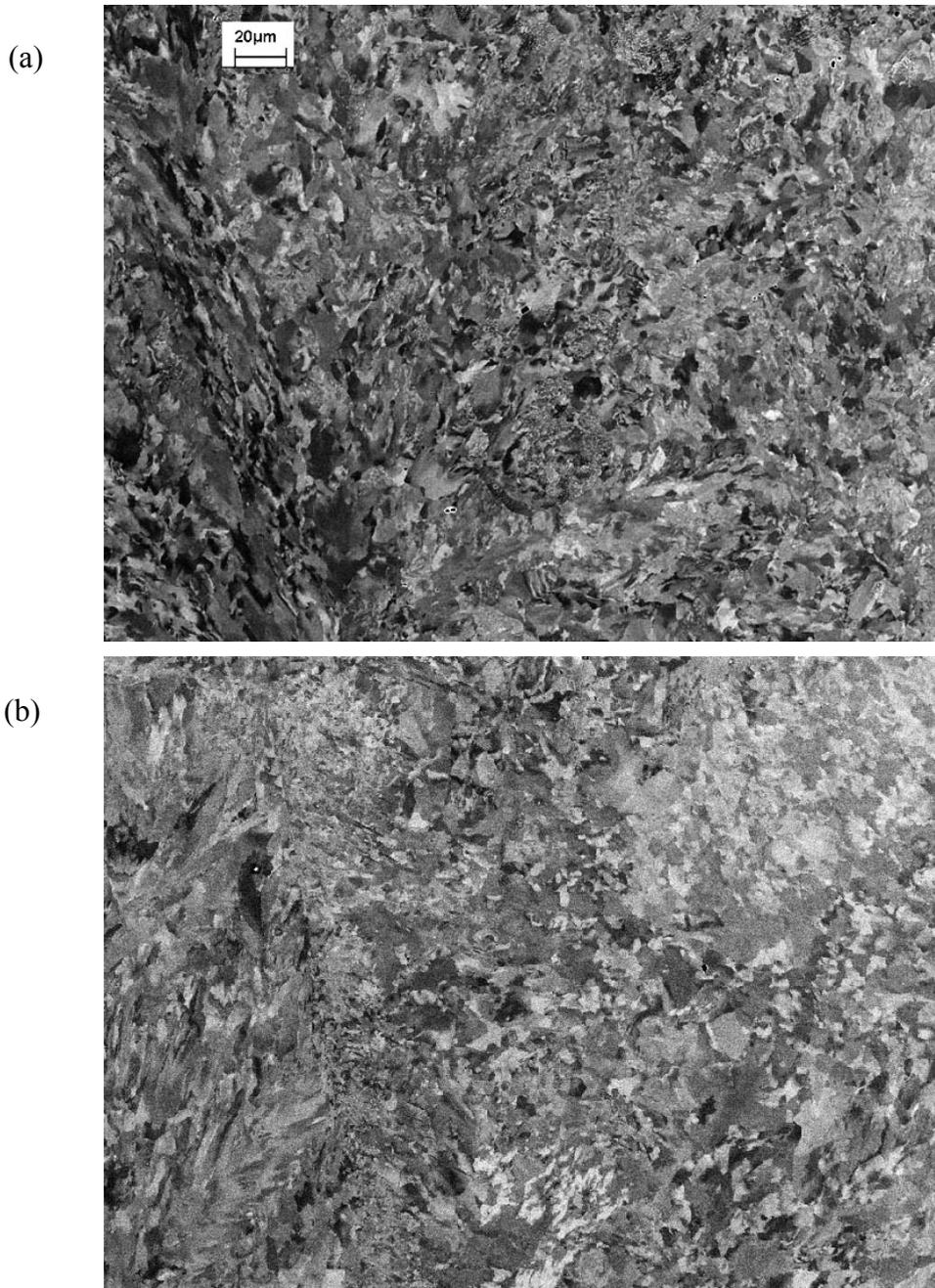


Figure III. 2 : Images en contraste cristallin de la structure granulaire pour l'alliage haut Nb brut de trempe (a) et après 3000 minutes de recuit à 700°C (b). Il n'y a pas de croissance de grains pendant le recuit.

Ces résultats nous permettent d'affirmer que les modifications de taille de grains et de densité de dislocations observées pendant les recuits sont faibles. Les différents états de précipitation seront donc comparables entre eux.

III.1.1.2. Cristallographie de NbC et relation d'orientation

Les études bibliographiques sur la structure cristallographique des carbures, ainsi que celles sur la relation d'orientation avec la ferrite, ont été principalement conduites dans le cas du carbure de vanadium. En ce qui concerne NbC, les études sont peu nombreuses [Davenport *et al.*, 1975; Ohmori, 1975]. Par conséquent, une partie de notre travail a été consacré à vérifier que la structure cristalline de la phase précipitée que nous observons est compatible avec celle de NbC cubique à faces centrées avec une relation de Baker-Nutting avec la matrice.

La relation d'orientation dite « Baker-Nutting » entre la matrice et NbC est la suivante :

$$\begin{aligned} (100)_{\text{NbC}} // (100)_{\alpha} \\ [001]_{\text{NbC}} // [011]_{\alpha} \end{aligned}$$

Cette relation d'orientation nous a conduit à considérer deux axes de zone de la ferrite : les axes $\langle 001 \rangle$ et $\langle 011 \rangle$. Dans ce paragraphe, nous allons comparer les clichés de diffraction obtenus selon ces deux axes avec des simulations de clichés pour des précipités NbC, obéissant à la relation de Baker-Nutting.

Axe $[001]_{\alpha}$

La simulation du cliché de diffraction pour NbC obtenu pour l'axe $[001]_{\alpha}$ est présentée Figure III. 3a. Sur cette coupe, les taches appartenant aux deux variants visibles de NbC s'ajoutent aux taches de la ferrite.

Le variant n°1 correspond aux précipités orientés selon l'axe $[001]_{\text{NbC}}$. Ces précipités sont donc à plat (cf. Figure I.10) et ne sont pas visibles sur cette coupe. Les deux autres variants correspondent à deux axes de type $\langle 011 \rangle_{\text{NbC}}$, et les précipités se présentent sur la tranche.

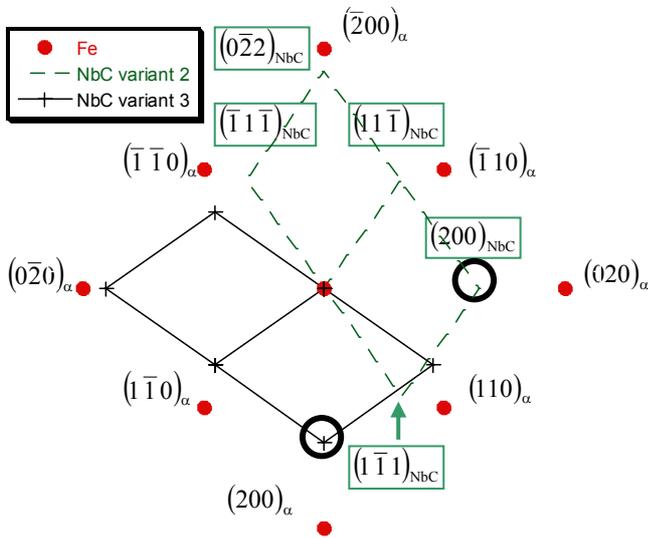
Pour imager les variants 2 et 3 indépendamment, il suffit alors de réaliser des champs sombres avec les taches $\{200\}_{\text{NbC}}$ (taches cerclées en noir). Les autres taches de type $\{111\}_{\text{NbC}}$ et $\{022\}_{\text{NbC}}$ sont trop proches des taches de la ferrite pour obtenir des images correctes en champ sombre.

La Figure III. 3b présente un cliché de diffraction en axe de zone $[001]_{\alpha}$. Dans ce cliché, nous distinguons bien les taches correspondant à NbC au voisinage des taches $\{011\}_{\alpha}$ et $\{200\}_{\alpha}$, légèrement distordues par rapport aux positions attendues. Les taches présentes au centre des carrés correspondent à la diffraction des oxydes de surface de la lame.

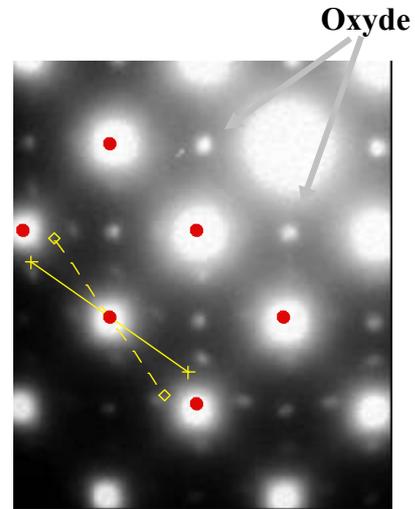
Les clichés en axe de zone sur des coupes denses comme celle-ci ne permettent pas de distinguer d'autres taches appartenant à NbC. Il faut se mettre en condition 2-ondes pour mieux visualiser les taches NbC qui sont peu intenses.

Les Figure III. 3c et d montrent deux clichés de diffraction pris en condition proche d'un 2-ondes selon $(200)_{\alpha}$ et $(020)_{\alpha}$, sur une même zone de la lame. Les taches $\{200\}_{\text{NbC}}$ pour les deux variants sont visibles sur ces clichés (cercles jaunes). Ces taches ont une position et une intensité favorables pour imager les précipités en champ sombre.

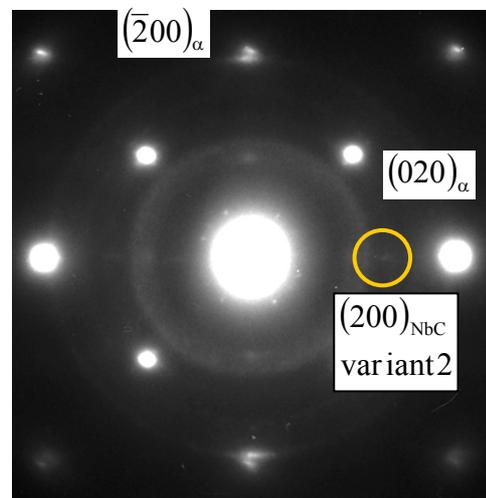
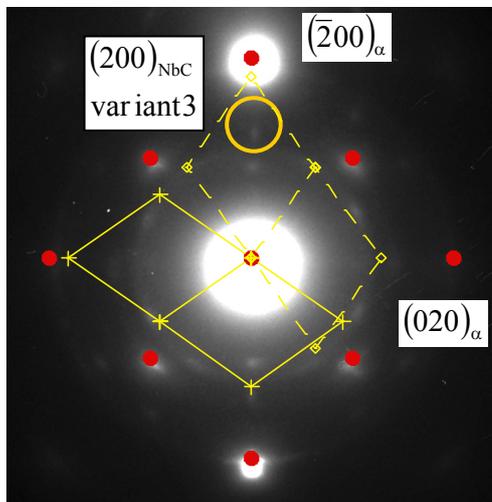
Remarque : Les taches appartenant à des oxydes, de paramètre de maille plus important que NbC, sont toujours présentes sur les clichés de diffraction, même lorsque l'échantillon est très « propre ».



(a) Schéma représentant le diagramme de diffraction selon $[001]_{\alpha}$. Les taches appartenant à la ferrite et celle du variant 2 sont indexées.



(b) Cliché de diffraction en axe de zone $[001]_{\alpha}$. Nous distinguons bien les taches de type $\{111\}_{NbC}$ autour de celles de la ferrite.



(c) et (d) Clichés de diffraction pris en conditions 2-ondes selon $(200)_{\alpha}$ et $(020)_{\alpha}$, proche de $[001]_{\alpha}$, pris sur une même zone de la lame en tiltant à partir d'un axe de zone $[001]_{\alpha}$.

Figure III. 3 : Clichés de diffraction pour un état recuit 300 minutes à $700^{\circ}C$ après 10% de déformation, en axe de zone $[001]_{\alpha}$ et proche d'un 2-ondes. Les taches qui seront utilisées pour les champs sombres sont cerclées.

Axe $[011]_{\alpha}$

La Figure III. 4 présente un cliché de diffraction en conditions proches d'un 2-ondes $(200)_{\alpha}$. Ce cliché n'est pas en axe de zone. Pour le comprendre, il faut nous intéresser aux simulations présentées Figure III. 5.

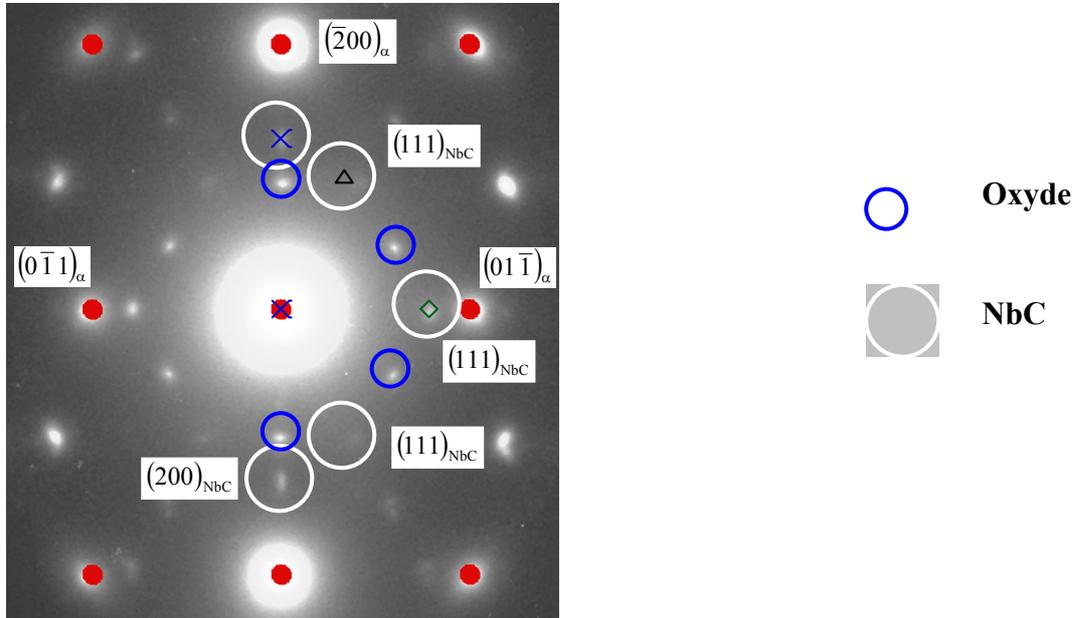


Figure III. 4 : Clichés de diffraction pris en conditions 2-ondes $(200)_{\alpha}$ proche de l'axe de zone $[011]_{\alpha}$, alliage haut Nb recuit 300 minutes à 700°C .

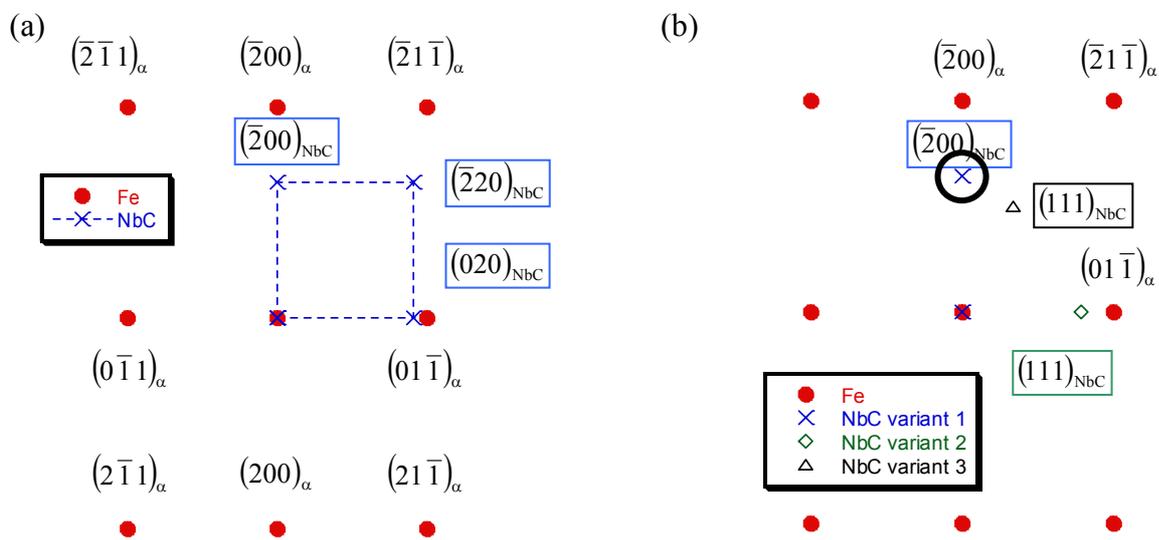


Figure III. 5a et b. Schémas représentant l'axe de zone $[001]_{\alpha}$. (a) En axe de zone, on observe un variant de NbC. (b) En 2-ondes selon $(200)_{\alpha}$, la désorientation par rapport à l'axe de zone fait apparaître deux taches $\{111\}_{NbC}$ appartenant aux deux autres variants.

La Figure III. 5a présente le cliché de diffraction en axe de zone $[011]_{\alpha}$. Selon cet axe, un seul des trois variants se présente selon un diagramme dense et observable. L'axe de zone correspondant aux autres variants est d'indice élevé. En pratique, nous avons effectué nos

observations en 2-ondes $(200)_{\alpha}$, ce qui induit une désorientation par rapport à l'axe $[011]_{\alpha}$ d'environ 10° (Figure III. 5b). Cette désorientation permet d'observer des taches $\{111\}_{NbC}$ faiblement intenses, dues aux variants qui ne sont pas visibles en axe de zone.

A partir des simulations, nous pouvons alors mieux comprendre le cliché de diffraction Figure III. 4. Nous retrouvons les taches $(200)_{NbC}$ qui nous permettent d'imager une des familles de précipités en champ sombre, et les taches $\{111\}_{NbC}$ peu intenses correspondant aux deux autres variants. Comme pour l'axe $[001]_{\alpha}$, les conditions d'imagerie les plus favorables sont ici l'utilisation des taches $\{200\}_{NbC}$ proches des taches $\{200\}_{\alpha}$ (taches cerclées).

Remarque : La taille du diaphragme de contraste que nous utilisons peut conduire à sélectionner plusieurs faisceaux diffractés en même temps ; ce qui peut entraîner la présence de plusieurs variants sur un même cliché. La taille du diaphragme est environ la même que celle des cercles blancs Figure III. 4.

Synthèse

Les clichés de diffraction que nous avons obtenus s'interprètent de manière satisfaisante selon les hypothèses suivantes :

- La structure des précipités est de type NaCl, de paramètre de maille mesuré 4.38 ± 0.09 Å, en accord avec de celui attendu pour NbC compte tenu des incertitudes de mesure (4.47 Å).
- Une relation d'orientation de type Baker Nutting avec la matrice.

La présence de taches de diffraction appartenant à des oxydes complique l'interprétation des clichés. La coupe la plus favorable pour imager les précipités est la coupe $[011]_{\alpha}$ en 2-ondes selon $(200)_{\alpha}$.

III.1.1.3. Etat de précipitation

L'état de précipitation a été caractérisé qualitativement pour l'alliage le plus chargé (alliage « haut niobium »). Les six états caractérisés sont les suivants :

Prédéformation	Température (°C)	Temps (min)
Non	600	100
Non	600	1000
Non	700	300
Oui	700	300
Non	700	3000
Non	800	1

Tableau III. 1 : Etats observés en microscopie en transmission, pour l'alliage haut niobium.

Nous avons concentré nos observations sur l'alliage haut Nb car l'alliage bas Nb ne possède pas de comportement notablement différent en terme d'évolution du rayon moyen (cf. chapitre IV), tout en ayant une fraction volumique précipitée environ deux fois moins importante. Nous allons présenter ici des résultats qualitatifs pour les différents états observés. Les analyses quantitatives seront développées par la suite.

III.1.1.3.1. Observation des différents états

Etats vieillis 100 et 1000 minutes à 600°C

Pour ces deux états, les précipités observés sont très petits : la longueur du grand axe des précipités n'excède pas 2.5 nm après 100 minutes et 5 nm après 1000 minutes de recuit. Ceci rend les observations délicates.

Un exemple de microstructure obtenue après 1000 minutes à 600°C est présenté Figure III. 6, en 2-ondes proche de l'axe $[011]_{\alpha}$. La comparaison des figures (b) et (c) montre des précipités alignés sur les dislocations ainsi que des précipités qui semblent être repartis de manière homogène.

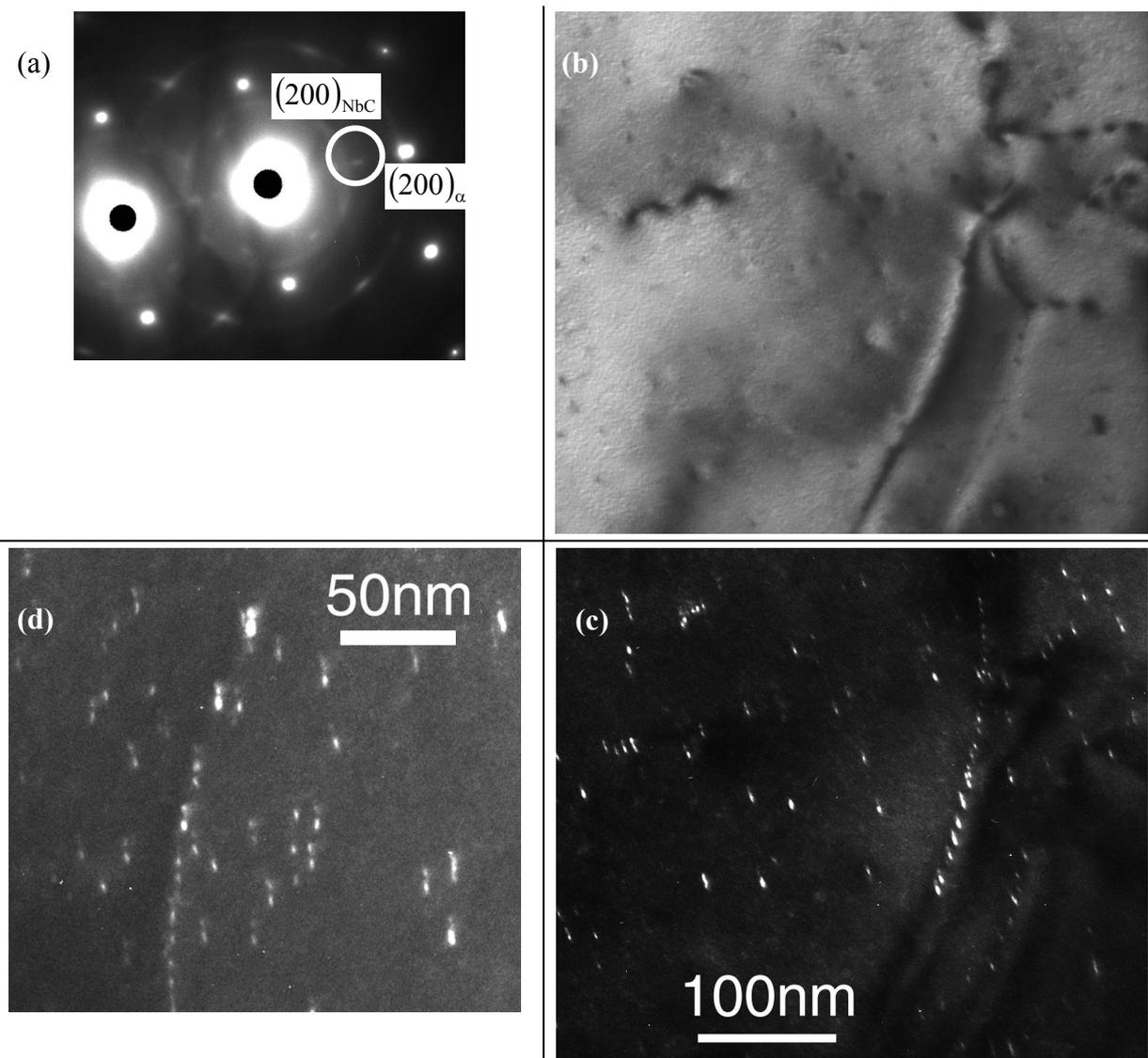


Figure III. 6 : Alliage haut Nb recuit 1000 minutes à 600°C. Clichés pris en 2-ondes selon $(200)_{\alpha}$ proche de l'axe de zone $[011]_{\alpha}$ (a). (b) et (c) : comparaison entre champ sombre et champ clair pour la même zone : répartition des précipités. (d) Autre zone montrant des précipités avec un contraste dédoublé.

La Figure III. 6d et la Figure III. 7 montrent des précipités avec un contraste de dédoublement. Ce contraste a seulement été observé à cette température (600°C), et sur les deux temps de recuit. Il ne peut donc pas provenir d'un problème de focalisation. Cependant, nous n'avons pas pu l'expliquer. Peut-être s'agit t'il de la relaxation de contraintes due à la faible épaisseur de la lame [Ashby et Brown, 1963]. Ce contraste empêche une analyse d'image fiable de la taille des précipités pour ces états.

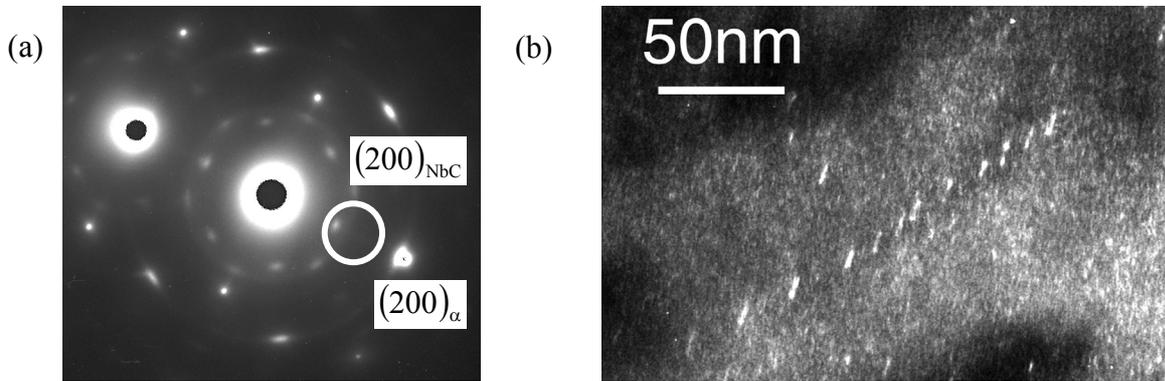


Figure III. 7 : Alliage haut Nb recuit 100 minutes à 600°C. Clichés pris en 2-ondes selon $(200)_{\alpha}$ proche de l'axe de zone $[011]_{\alpha}$ (a). (b) : champ sombre à l'aide de la tache $[200]_{NbC}$, montrant un alignement de précipités sur une dislocation.

Etat vieilli 300 minutes à 700°C, sans prédéformation

Un cliché pris en axe de zone $[001]_{\alpha}$ est présenté Figure III. 8. Il illustre le fait que la taille du diaphragme de contraste utilisé (ici en taille réelle) peut conduire à obtenir les trois variants sur la même image : les deux variants perpendiculaires au plan d'observation (notés 2 et 3), et perpendiculaires entre eux, et le troisième variant qui correspond aux précipités dans le plan (noté 1) (cf. Figure III. 3). Ce cliché nous permet de vérifier la morphologie en disque des précipités pour cet état.

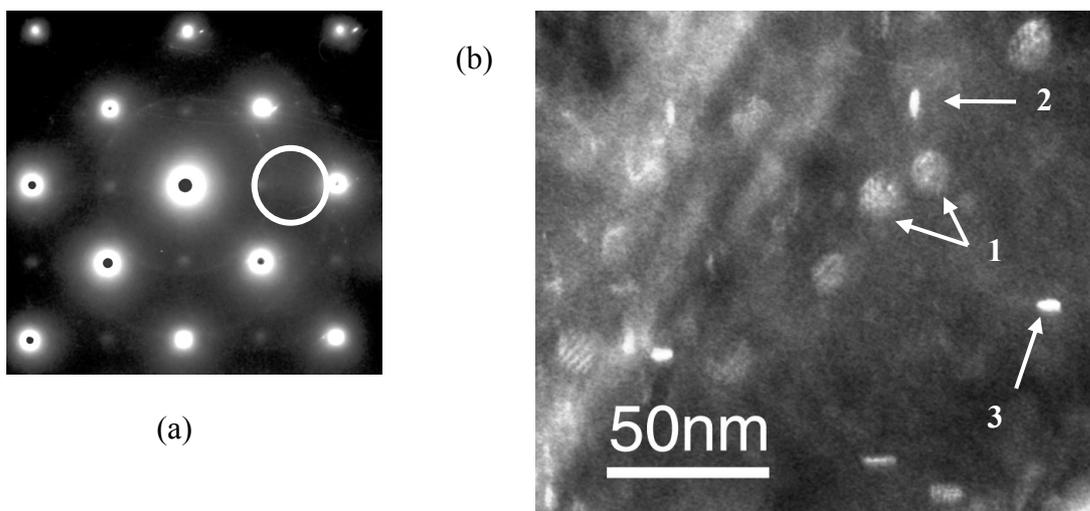


Figure III. 8 : Alliage haut Nb recuit 300 minutes à 700°C. Cliché pris avec la tache $(200)_{NbC}$ en axe de zone $[001]_{\alpha}$. Les trois projections confirment une morphologie en disque des précipités.

Un autre exemple de cliché obtenu est présenté Figure III. 9, en rangée ou proche d'un 2-ondes sur la tache $[200]_{NbC}$. Ce cliché présente des précipités aux joints de grains de taille largement plus importante que les précipités présents dans la matrice et sur les dislocations.

Mis à part ceux qui sont sur le joint de grain, la majorité des précipités est située sur les dislocations, de façon plus ou moins régulière.

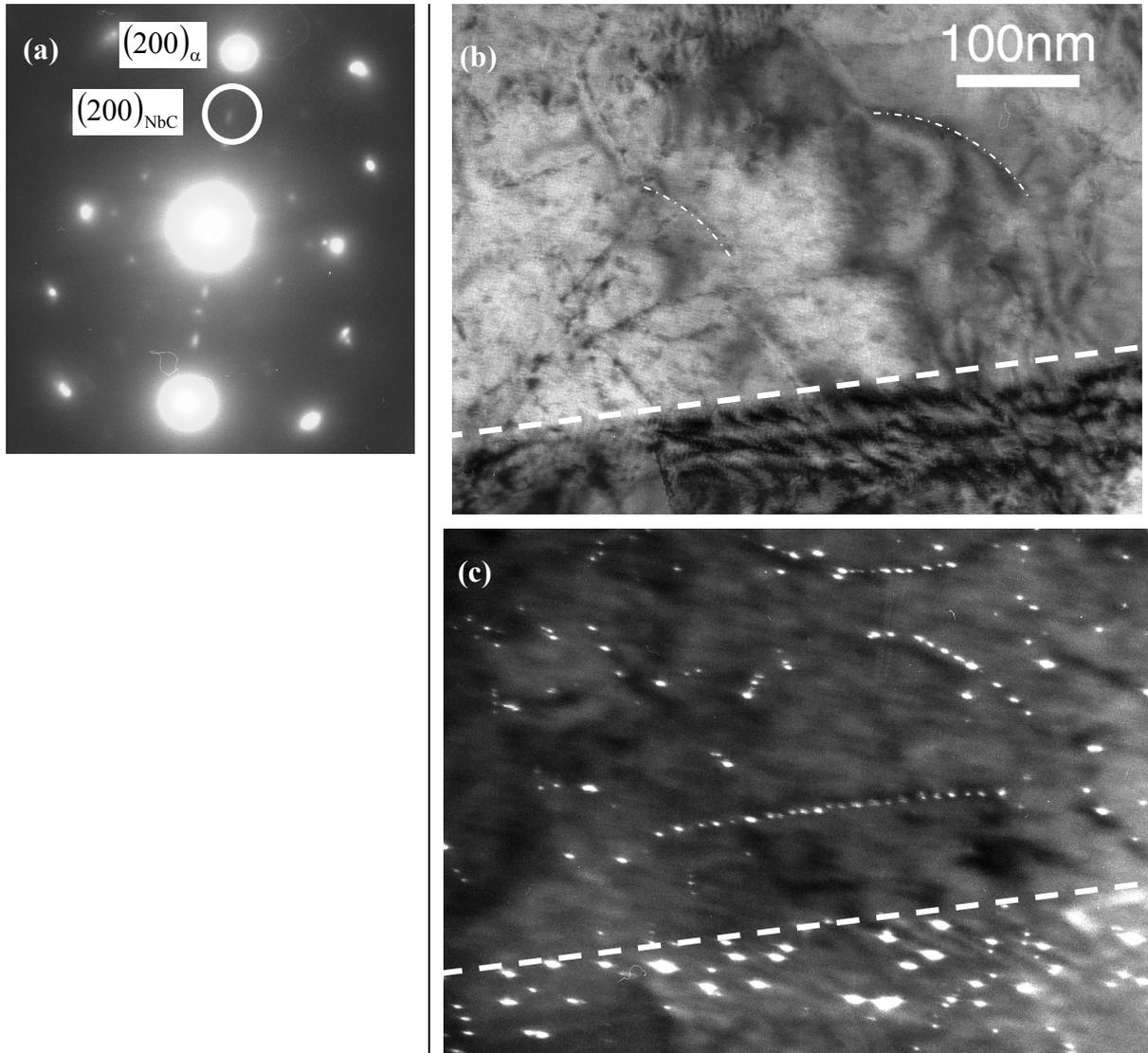


Figure III. 9 : Alliage haut Nb recuit 300 minutes à 700°C. Clichés pris en 2-ondes selon $(200)_\alpha$ proche de l'axe de zone $[011]_\alpha$ (a). (b) et (c) : comparaison entre champ sombre et champ clair pour la même zone : précipitation hétérogène sur les dislocations (partie haute des clichés) et aux joints de grains (partie basse).

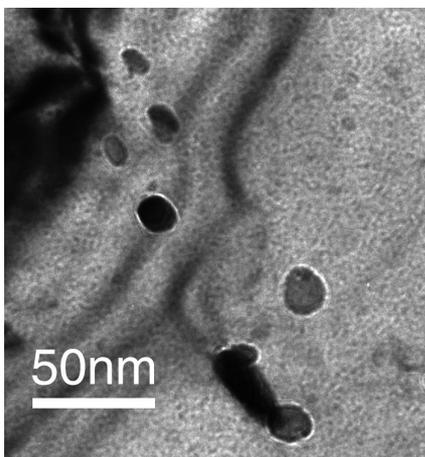


Figure III. 10 : Alliage haut Nb recuit 300 minutes à 700°C. Cliché pris sur réplique de carbone montrant des carbosulfures.

Nous pouvons remarquer que la tache $(200)_{\text{NbC}}$ choisie pour les images champ sombre (Figure III. 9c) est bien allongée selon $(200)_{\alpha}$, ce qui est caractéristique de précipités allongés dans la direction perpendiculaire à $(200)_{\alpha}$. Nous avons aussi déterminé la présence de quelques carbosulfures de forme ellipsoïdale (Figure III. 10). La taille de ces précipités est plus importante que celle des précipités NbC : Les deux populations ne peuvent pas être confondues.

Etat vieilli 300 minutes à 700°C, avec prédéformation

Le fait de prédéformer les échantillons ne modifie pas la répartition spatiale des précipités (Figure III. 11) : les précipités se concentrent majoritairement aux dislocations, avec sur de nombreuses dislocations des alignements de précipités.

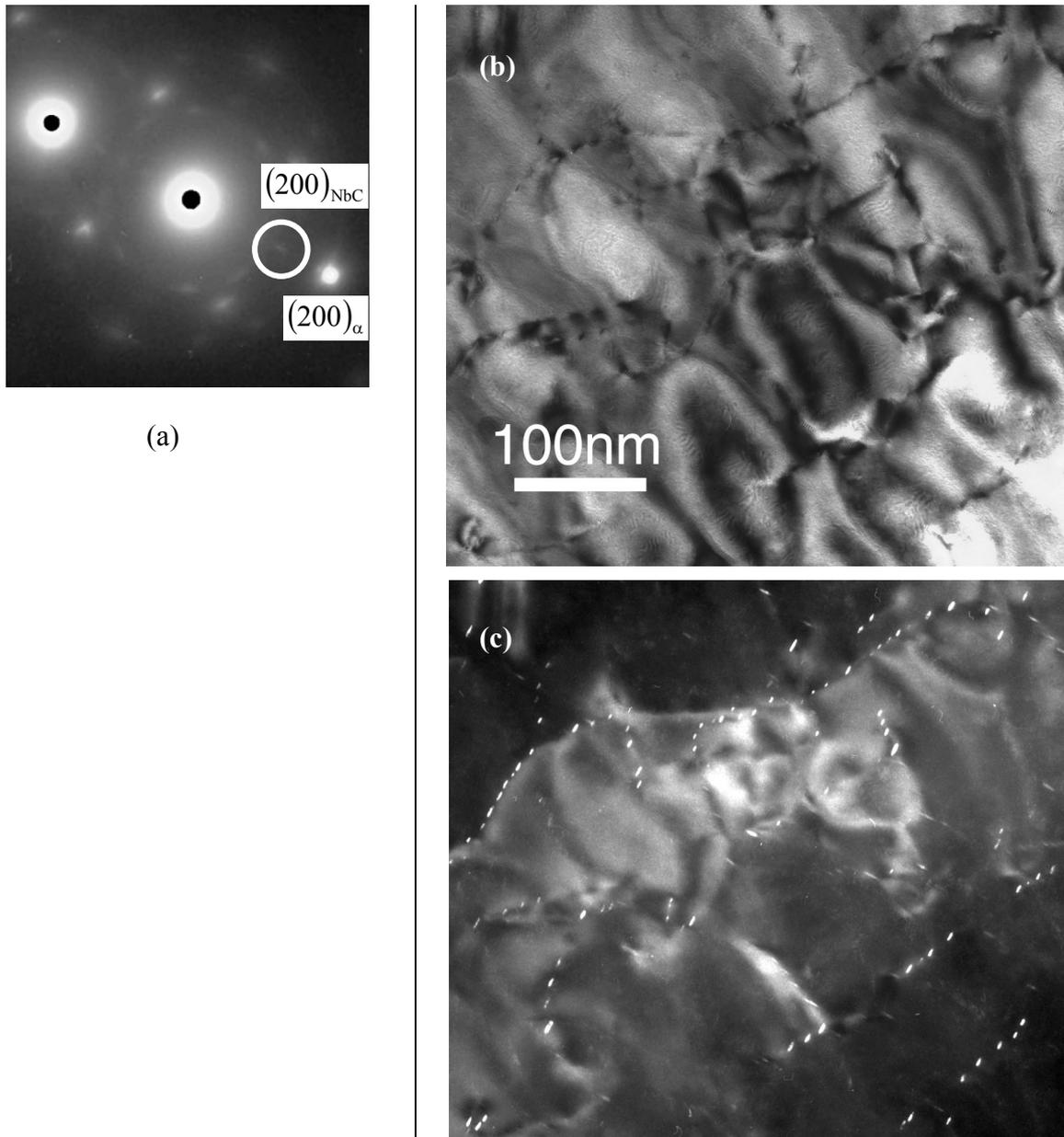


Figure III. 11 : Alliage haut Nb recuit 300 minutes à 700°C après 10% de prédéformation. 2-ondes selon $(200)_{\alpha}$ proche de $[011]_{\alpha}$ (a). (b) et (c) : comparaison entre champ sombre et champ clair pour la même zone : précipitation hétérogène sur les dislocations.

Etat vieilli 3000 minutes à 700°C

Un exemple de l'état de précipitation après 3000 minutes de recuit à 700°C est présenté Figure III. 12. Nous n'observons pas de modification notable du mode de précipitation par rapport aux états décrits précédemment. Nous pouvons tout de même noter que pour certaines dislocations, le cliché en champ clair semble indiquer une forte interaction entre les précipités et la dislocation (Figure III. 12d).

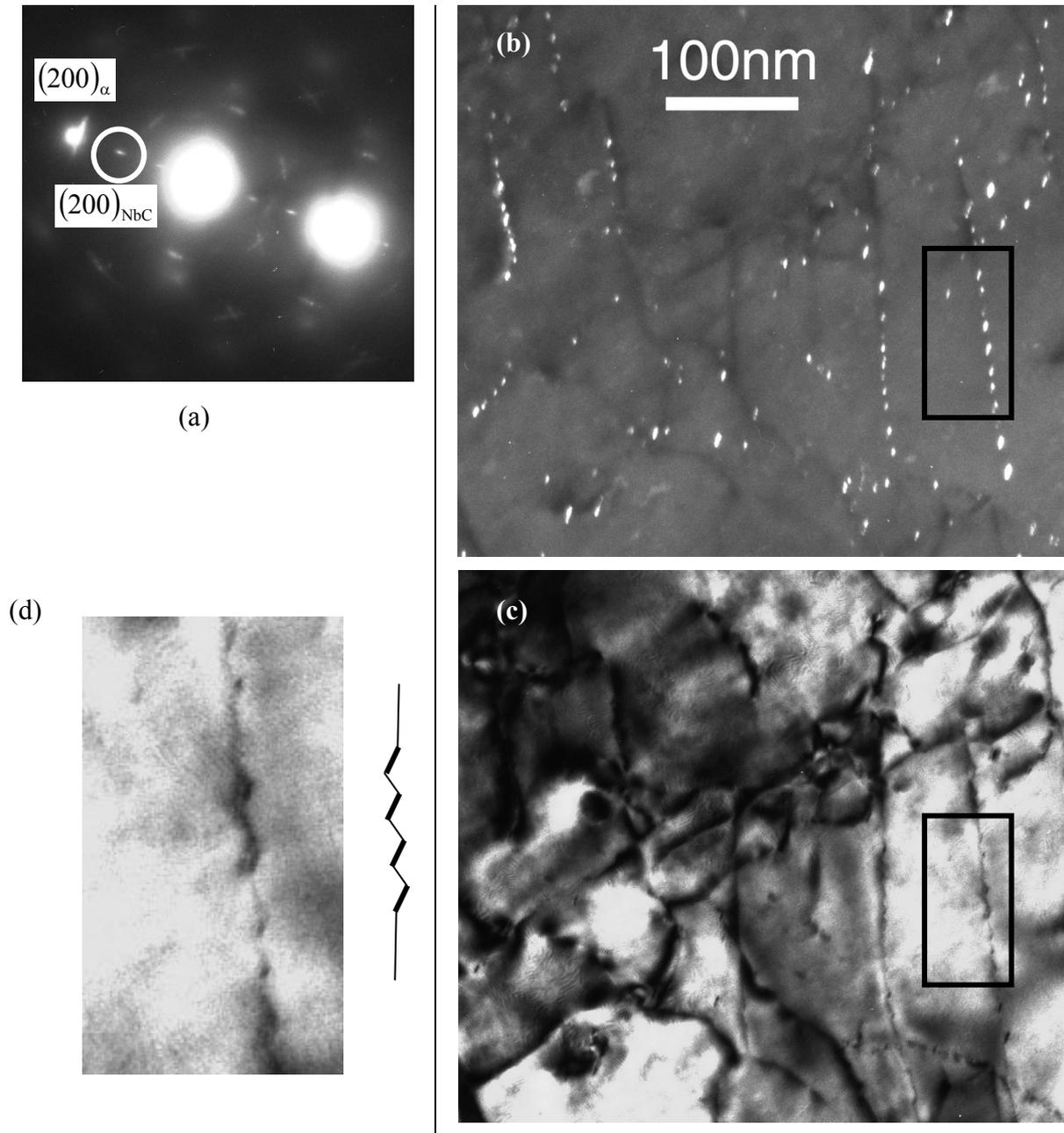


Figure III. 12 : Alliage haut Nb recuit 3000 minutes à 700°C. Clichés pris en 2-ondes selon $(200)_\alpha$ proche de l'axe de zone $[011]_\alpha$ (a). (b) et (c) : comparaison entre champ sombre et champ clair pour la même zone : précipitation hétérogène sur les dislocations. (d) : zoom de la figure (c) qui montre une dislocation courbée par les précipités.

La comparaison des Figures b et c montre que certains précipités qui semblent être répartis de manière homogène sont en fait situés sur des dislocations.

Etat vieilli 1 minute à 800°C

L'observation d'un état vieilli à plus haute température (800°C pendant une minute) ne montre pas de changement de l'état de précipitation (Figure III. 13).

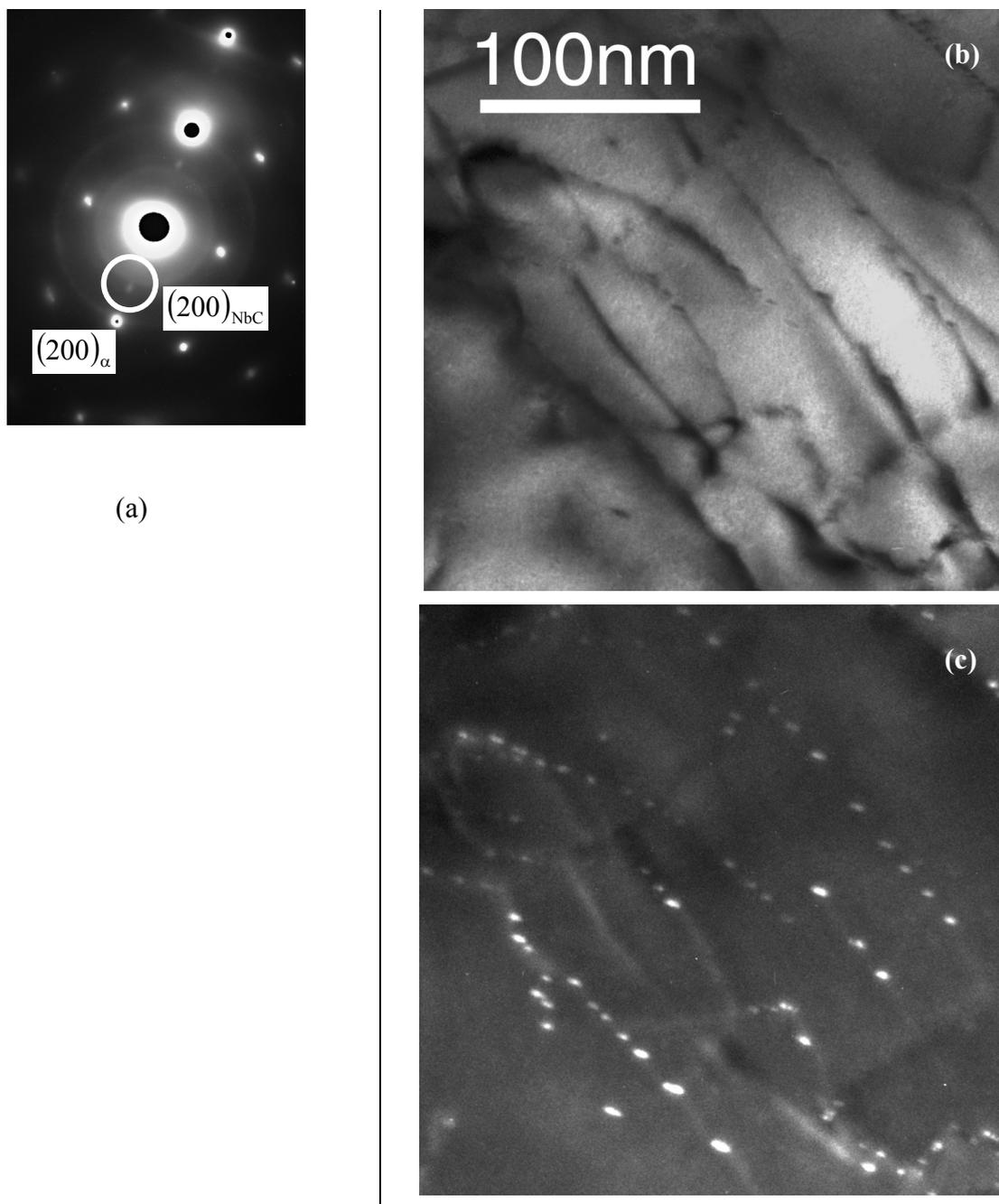


Figure III. 13 : Alliage haut Nb recuit 1 minute à 800°C. Clichés pris en 2-ondes selon $(200)_{\alpha}$ proche de l'axe de zone $[011]_{\alpha}$ (a). (b) et (c) : comparaison entre champ sombre et champ clair pour la même zone : précipitation hétérogène sur les dislocations.

III.1.1.3.2. Synthèse des observations

Observations

Nous avons étudié plusieurs états à 600, 700 et 800°C pour l'alliage haut Nb à l'aide de clichés en champ sombre selon les taches $\{200\}_{\text{NbC}}$. Nous avons par conséquent imagé un variant sur les trois, donc un tiers des précipités de la zone observée.

A 600°C, les objets étudiés possèdent une taille proche de la limite de détection sur ces lames minces du fait de la présence d'oxyde. Cependant, nous distinguons des alignements de précipités sur les dislocations.

A 700 et 800°C, les précipités sont en majorité situés sur les dislocations. Ils sont dans de nombreux cas alignés de manière régulière sur celles-ci. De plus, la précipitation aux joints de grains est plus grossière. Enfin, nous n'avons pas détecté d'influence de la prédéformation sur l'état de précipitation.

Fraction de précipités sur les dislocations

Les observations sur les états à 700 et 800°C nous ont permis d'estimer la fraction de précipités présents sur les dislocations supérieure à 75% des précipités observés sur les différents clichés.

Nous pouvons faire plusieurs remarques sur cette fraction :

- Les précipités alignés sont facilement identifiables comme s'étant formé sur les dislocations.
- Cependant, la comparaison des clichés en champ sombre et en champ clair montre qu'il existe aussi un nombre non négligeable de précipités qui sont aussi présents sur les dislocations sans toutefois être régulièrement alignés (cf. Figure III. 12). C'est cette fraction qui est difficilement quantifiable, notamment lorsque l'état de l'échantillon n'est pas optimal et ne permet pas de distinguer toutes les dislocations en champ clair.

Nous pouvons alors conclure que pour les états observés, la précipitation de NbC semble être en grande majorité localisée sur les dislocations.

III.1.2. Etude quantitative

III.1.2.1. Technique d'analyse d'image

Pour permettre une caractérisation quantitative des échantillons décrits dans le paragraphe III.1.1.3, nous avons conduit des mesures statistiques grâce à l'analyse d'image des clichés obtenus en champ sombre 2-ondes sur une tache $(002)_{\text{NbC}}$. Dans la majorité des cas, les observations ont été conduites près d'un axe $\langle 110 \rangle_{\alpha}$. Les précipités sont par conséquent observés sur la tranche.

L'observation d'un seul variant sur la tranche permet de connaître directement la longueur du grand axe et celle du petit axe sans aucune hypothèse supplémentaire.

Seuillage

Les photos sont prises à un grandissement de 80K. Ce grandissement est suffisamment faible pour limiter le temps de pause du champ sombre (et limiter ainsi les dérives de l'échantillon), tout en ayant une résolution suffisante pour quantifier la taille des précipités. Le temps de pause est ajusté pour ne pas conduire à une surexposition des précipités.

Les négatifs sont ensuite scannés à haute résolution (2000 DPI) pour conserver la résolution du négatif. Le contraste obtenu ne permet pas d'utiliser un seuillage automatique. Il est donc effectué manuellement en entourant chaque particule d'un liseré noir (Figure III. 14).

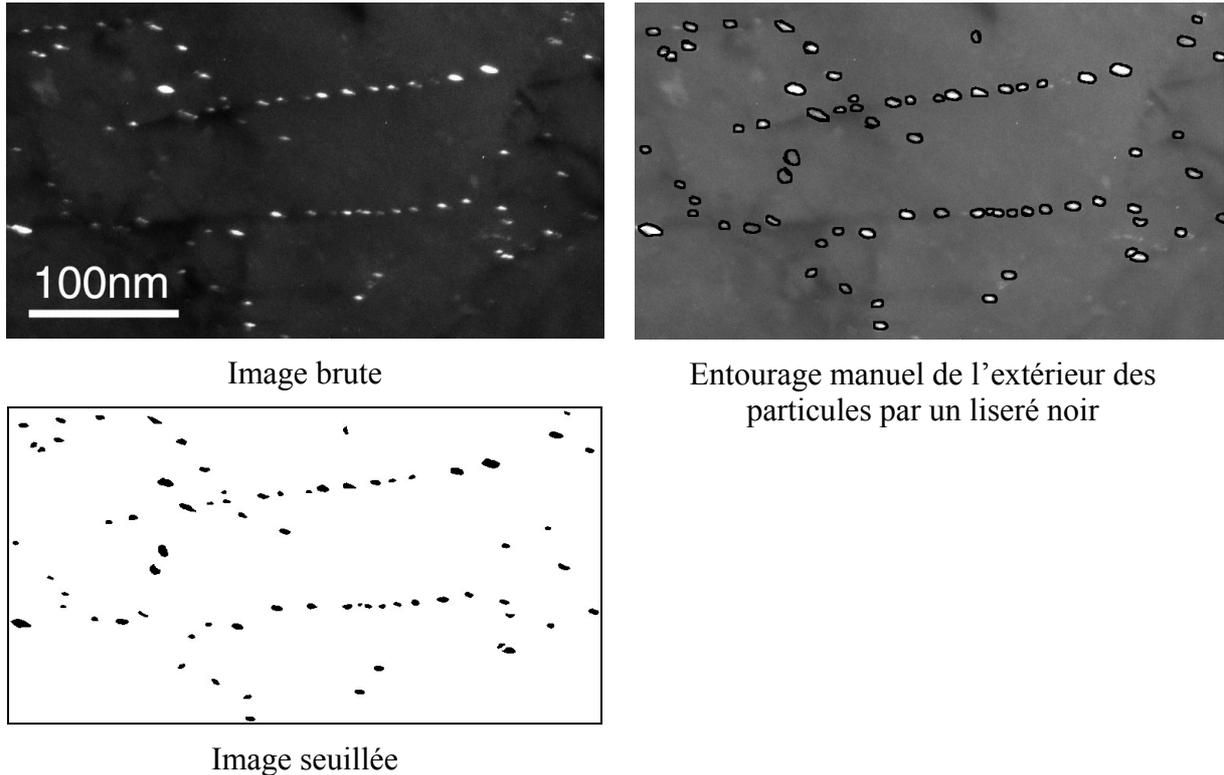


Figure III. 14 : Exemple de seuillage manuel des particules pour un échantillon recuit 300 minutes à 700°C (alliage haut Nb).

Analyse d'image

Après seuillage, les images sont analysées à l'aide d'un logiciel d'analyse d'images (Image Tool) pour extraire la longueur du grand axe, la longueur du petit axe, et aussi l'aire et le périmètre des particules.

De ces mesures, nous pouvons en déduire les grandeurs moyennes suivantes (ainsi que leur largeur de distribution respectives) :

- Longueur du grand axe et du petit axe,
- Rapport d'élongement (ou élongation) : longueur du grand axe sur celle du petit axe,
- Rayon de Feret : rayon moyen d'un disque de surface équivalente à celle de la particule.

Remarque : Nous avons utilisé le rayon de Feret qui est « surfacique » et non pas un rayon « volumique » pour éviter de faire une hypothèse sur la troisième dimension des précipités qui induit une erreur supplémentaire. Nous avons vérifié que cela a peu d'influence sur les résultats.

III.1.2.2. Résultats et interprétations

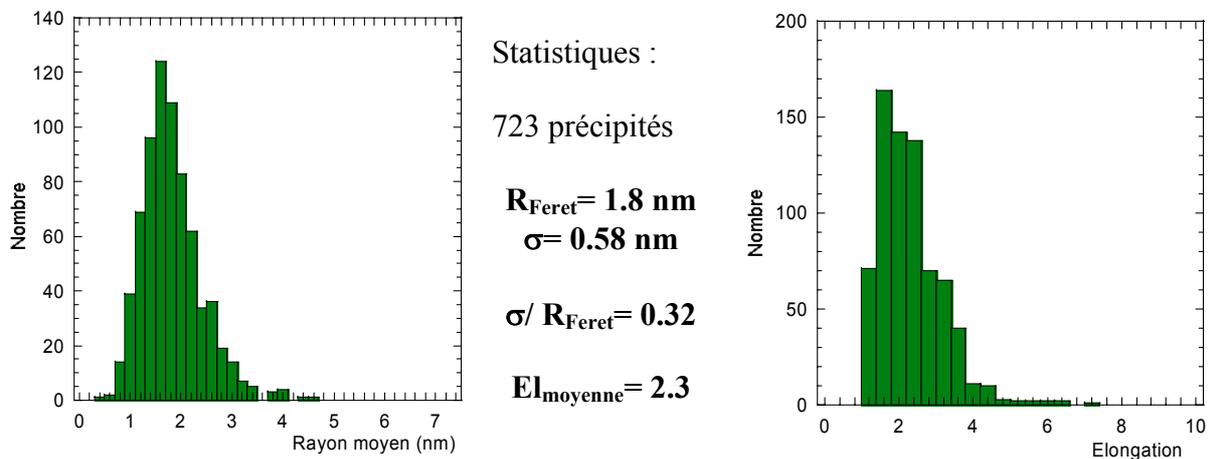
Les résultats des analyses d'images (rayon de Feret, largeur de distribution (σ) et élongation) sont présentés Figure III. 15 et Figure III. 16.

D'une manière générale, la technique d'imagerie utilisée nous empêche certainement d'imager les précipités les plus petits de la distribution. La limite de résolution due au diaphragme objectif étant d'environ 0.8nm, les distributions de rayons présentées ici montrent bien que les précipités de rayon inférieur à 0.5nm ne sont pas détectés en champ sombre.

En ce qui concerne les trois états sans prédéformation, les résultats indiquent que lorsque le rayon de Feret augmente, la largeur de distribution augmente proportionnellement à celui-ci. Ceci atteste d'une coalescence des précipités.

Par contre, l'élongation des précipités ne semble pas dépendre du rayon de Feret. Elle se situe à environ 2.3.

Haut Nb, recuit 300 minutes à 700°C, sans prédéformation



Haut Nb, recuit 3000 minutes à 700°C, sans prédéformation

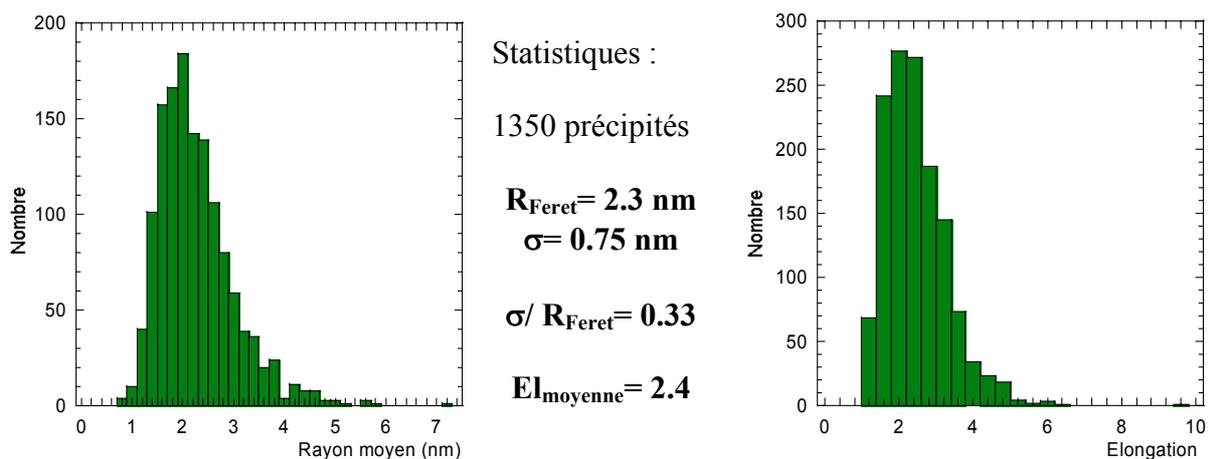


Figure III. 15 : Distribution des rayons de Feret et des élongations déterminées par microscopie et statistiques correspondantes.

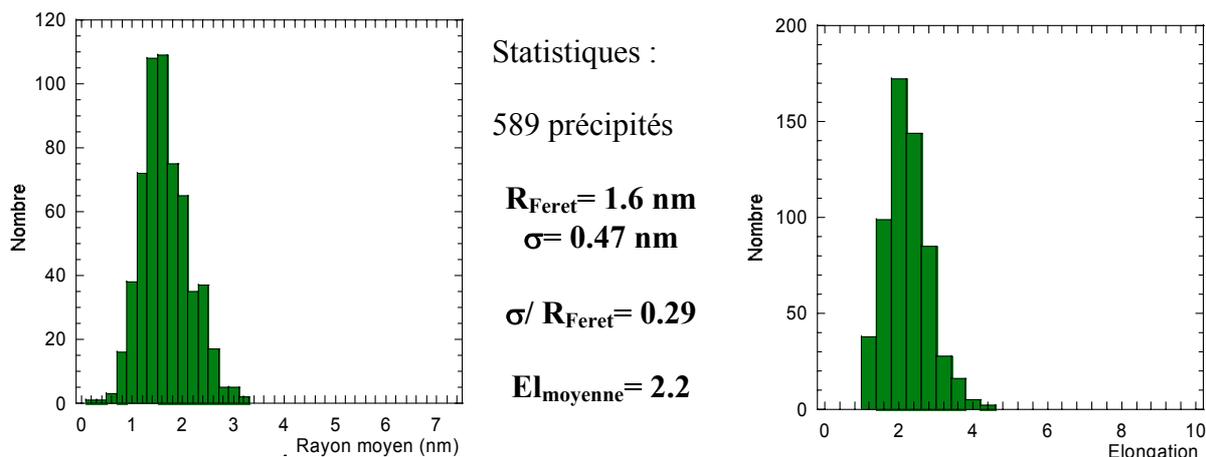
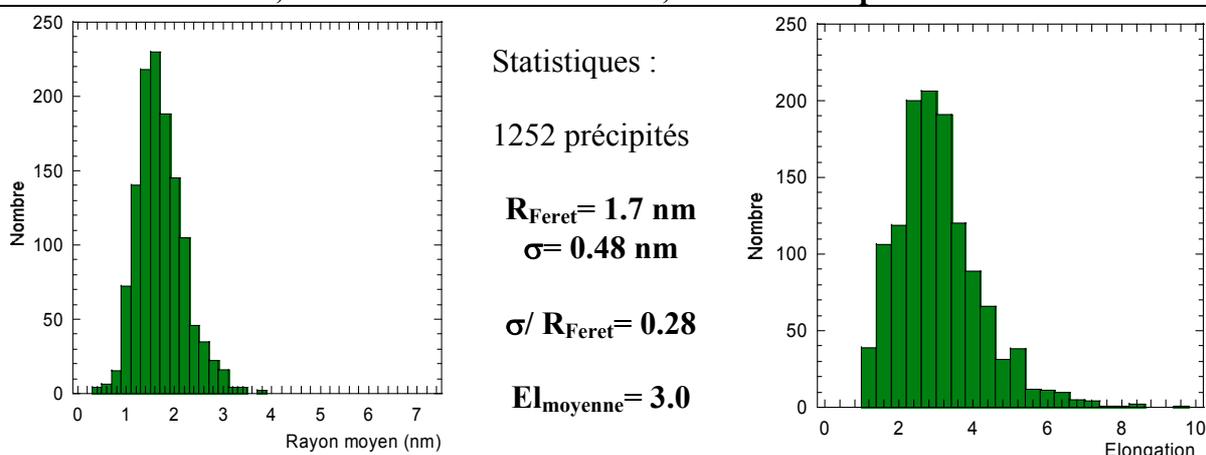
Haut Nb, recuit 1 minute à 800°C, sans prédéformation**Haut Nb, recuit 300 minutes à 700°C, avec 10% de prédéformation**

Figure III. 16 : Distribution des rayons de Feret et des élongations déterminées par microscopie et statistiques correspondantes.

La comparaison des deux états recuits 300 minutes à 700°C, avec un état de déformation initial différent (Figure III. 15 et Figure III. 16), montre que le rayon de Feret ne dépend pas de cet état de déformation initial. Par contre, pour l'état qui a subi une prédéformation, la largeur de distribution est plus faible (0.48 contre 0.58) et l'élongation plus grande que pour l'autre état (3.0 contre 2.3). La différence d'élongation est toutefois conséquente, et montre qu'il y a une influence des dislocations sur ce paramètre, sans modifier le rayon de Feret.

Pour mieux comprendre cette différence, nous pouvons tracer la dépendance de l'élongation par rapport au grand axe, pour les états recuits 300 minutes à 700°C avec et sans prédéformation (Figure III. 17). Cette figure montre que dans les deux cas, il y a une légère augmentation de l'élongation avec la longueur du grand axe. Cette augmentation est plus importante pour l'état prédéformé, ce qui peut expliquer le fait que l'élongation moyenne soit plus grande.

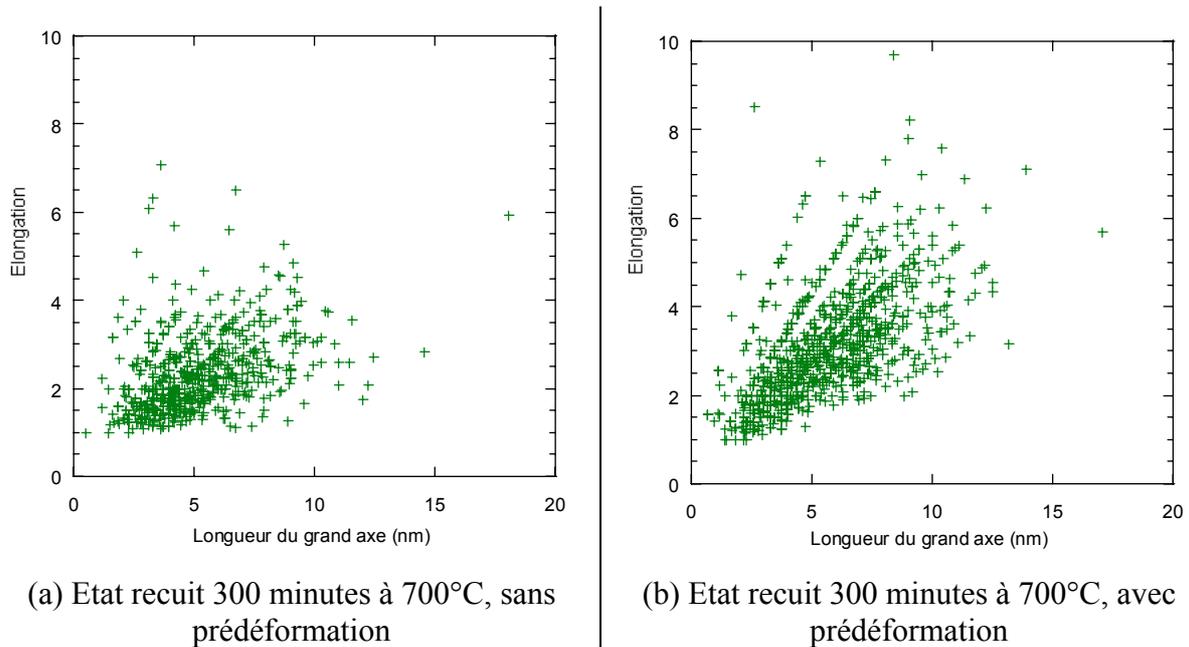


Figure III. 17 : Elongation en fonction de la longueur du grand axe pour les états recuits 300 minutes à 700°C, avec et sans prédéformation.

III.1.3. Synthèse : Observation de l'état de précipitation

Les observations de plusieurs états pour l'alliage haut Nb ont permis de montrer que :

- La structure granulaire et la structure de dislocation évoluent peu pendant les recuits.
- La cristallographie des précipités observés correspond à celle de précipités NbC avec une relation d'orientation de type Baker-Nutting avec la matrice. Ces précipités se présentent sous la forme de disques.
- L'observation des précipités en champ sombre montre que la majorité des précipités (>75%) sont situés sur les dislocations.
- Les analyses quantitatives des états non prédéformés mettent en évidence le fait que la largeur de distribution augmente avec le grand axe des précipités, tout en conservant une élancement de 2.3.
- L'application d'une déformation initiale ne modifie pas le rayon de Feret. Par contre, elle porte l'élancement à 3. Cette élancement augmente légèrement avec la longueur du grand axe des précipités.

III.2. Utilisation des analyses quantitatives pour simuler

l'intensité diffusée en SANS

Dans ce paragraphe, nous allons présenter la simulation de l'intensité diffusée aux petits angles qui résulte des distributions de précipités issues des analyses d'images conduites précédemment. Ces simulations ont deux objectifs :

- Comparer les intensités diffusées obtenues en diffusion centrale des neutrons avec celles simulées à partir des résultats des analyses d'images, pour vérifier la cohérence des deux techniques.
- Calibrer les rayons obtenus en diffusion centrale des neutrons qui ne sont connus que de manière relative (cf. II.3.1.1.5) en utilisant les résultats des analyses d'images.

III.2.1. Principe

Considérons une distribution de particules sphériques de différentes tailles, l'intensité diffusée totale est fonction de l'intensité diffusée par chaque particule de rayon R, et de la fonction de distribution des particules $f(R)$ (cf. II.3.1.1) :

$$I(q) = \int_0^{\infty} I(q, R) f(R) dR \quad (III. 1)$$

Avec

$$I(q, R) = (\Delta\rho)^2 V^2 \left[3 \frac{\sin qR - qR \cos qR}{(qR)^3} \right]^2 \quad (III. 2)$$

Nous avons pu voir au début de ce chapitre que les précipités peuvent être assimilés à des ellipsoïdes de révolution. Dans ce cas, l'intensité diffusée pour chaque orientation des axes principaux de l'ellipsoïde par rapport à q est la même que celle d'une sphère de rayon donné [Glatter et Kratky, 1982]. Nous pouvons alors définir une relation simple entre les caractéristiques de l'ellipsoïde et celle d'une sphère : on définit son orientation par les angles α , β et γ entre les demi axes a, b et c et le vecteur de diffusion. Le rayon sphérique équivalent est le suivant :

$$R^2 = a^2 \cos^2 \alpha + b^2 \cos^2 \beta + c^2 \cos^2 \gamma \quad (III. 3)$$

Dans notre cas, les précipités sont des ellipsoïdes avec deux grands axes L et un petit axe l, ce qui donne une élongation $L/l=E$. Par symétrie l'orientation de l'ellipsoïde est fonction d'un seul angle : γ est variable, $\beta=\pi/2$ et $\alpha=\pi/2-\gamma$. On obtient alors la relation entre le rayon équivalent et les paramètres de l'ellipsoïde :

$$R = \frac{L}{2} \sqrt{\cos^2\left(\frac{\pi}{2} - \gamma\right) + \frac{1}{E^2} \cos^2(\gamma)} \quad (III. 4)$$

Pour obtenir l'intensité diffusée par l'ensemble de la distribution d'ellipsoïdes orientés aléatoirement, il suffit d'intégrer l'équation III.2 sur γ compris entre 0 et $\pi/2$, pour chaque valeur de q et pour chaque rayon :

$$I(q, R) = \int_0^{\pi/2} I(q, R, \gamma) \sin(\gamma) d\gamma \quad (III. 5)$$

Le programme utilisé va alors reconstruire la courbe $I=f(q)$, ou $Iq^2=f(q)$, et permettre ainsi de la comparer à la courbe réellement obtenue pendant les expériences de diffusion centrale des neutrons, pour les mêmes états.

Les paramètres d'entrée de la simulation sont issus des analyses d'images :

- Le rayon et la largeur de distribution approximatés comme étant une distribution log normale ($R_{\log N}$ et $\sigma_{\log N}$),

- L'élongation des précipités.

Remarque : Nous avons vérifié que le fait de considérer non pas une élongation fixe pour tous les précipités, mais une distribution d'élongation en fonction de la taille n'influencait pas significativement les résultats.

III.2.2. Influence des paramètres d'entrée

La représentation que nous allons utiliser, $Iq^2=f(q)$ avec q le vecteur de diffusion, est identique à celle décrite dans le chapitre II (II.3.1.1). Dans cette représentation, le sommet de la bosse est relié au rayon moyen de la distribution des particules (R_{logN}). Cette relation est fonction à la fois de la largeur de distribution (σ_{logN}) et de l'élongation (L/l).

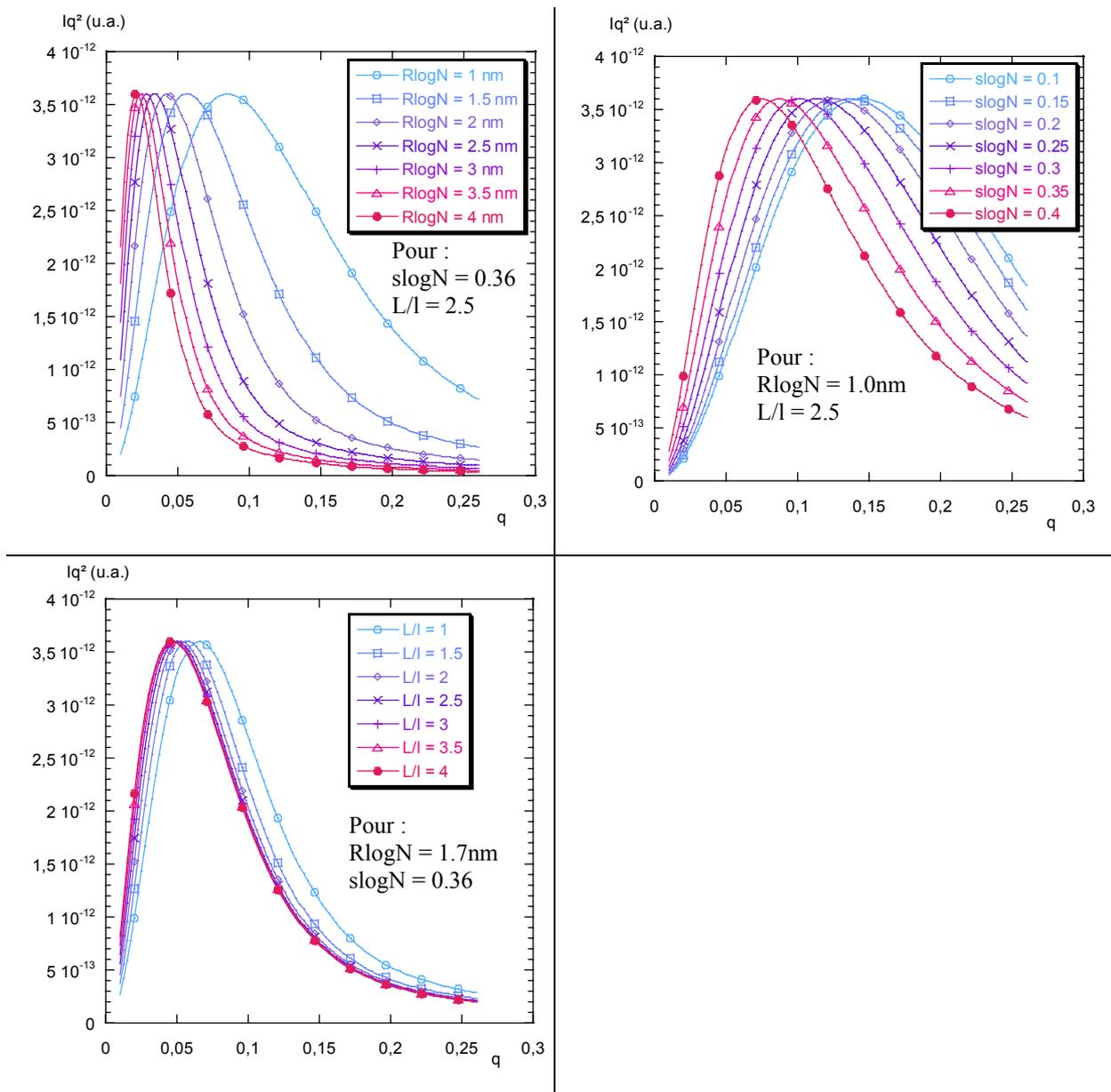


Figure III. 18 : Influence du rayon moyen de la distribution log normale R_{logN} , de la largeur de distribution σ_{logN} et de l'élongation L/l sur les courbes d'intensité diffusée.

L'influence de ces paramètres sur le résultat des simulations est présentée Figure III. 18 :

- Le rayon $R_{\log N}$ est inversement proportionnel au vecteur de diffusion q au maximum de la courbe.
- Pour un rayon donné, l'augmentation de la largeur de distribution $\sigma_{\log N}$ entraîne un déplacement important des courbes vers les petits vecteurs de diffusion, alors que la rapport d'élongation a peu d'influence sur les courbes.

Par conséquent, les courbes d'intensité diffusée par une distribution d'ellipsoïdes de révolution sont sensibles à la fois au rayon et à la largeur de distribution, et dans une moindre mesure à l'élongation (dans la gamme considérée).

III.2.3. Signal diffusé par des états de précipitation donnés

La calibration des rayons moyens obtenus en diffusion centrale des neutrons s'effectue en plusieurs étapes.

Tout d'abord, nous avons ajusté les résultats des analyses d'images conduits précédemment sur quatre états de précipitation (cf. III.1.2) par une loi log normale de paramètres $R_{\log N}$ et $\sigma_{\log N}$. Les ajustements obtenus sont présentés Tableau III. 2 avec l'élongation moyenne des précipités, le troisième paramètre d'entrée de la simulation.

Alliage haut Nb			MET	Ajustement avec une loi log normale		SANS
Prédéformation	T (°C)	t (min)	élongation	$R_{\log N}$ (nm)	$\sigma_{\log N}$	R_{SANS} (nm)
non	700	300	2.3	1.7	0.29	2.74
oui	700	300	3.0	1.6	0.27	2.30
non	700	3000	2.4	2.1	0.30	4.02 (*)
non	800	1	2.2	1.6	0.30	2.08

Tableau III. 2 : Comparaison des paramètres des lois log normales et des élongations avec les rayons moyens obtenus en diffusion centrale des neutrons. (*) Cet état ne possède pas de bosse en $Iq^2=f(q)$, il n'a donc pas été utilisé pour la calibration (cf. Figure III. 19).

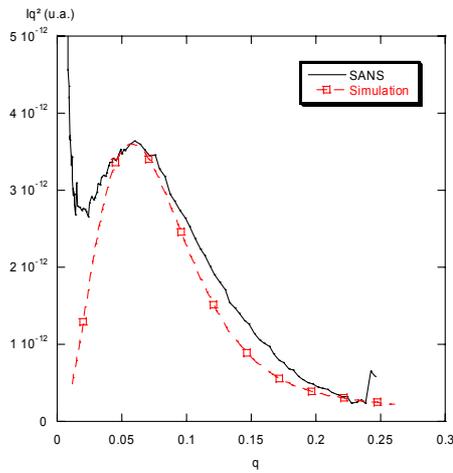
Nous pouvons alors simuler l'intensité diffusée à partir de ces états de précipitation (Figure III. 19). La comparaison avec les signaux expérimentaux montre un très bon accord. Ces résultats montrent par conséquent que les deux techniques expérimentales (MET et SANS) sont en bon accord entre elles.

De plus, ces résultats nous permettent de définir un facteur correctif identique pour les rayons issus des expériences de diffusion centrale des neutrons. Quel que soit l'état de précipitation considéré, nous obtenons :

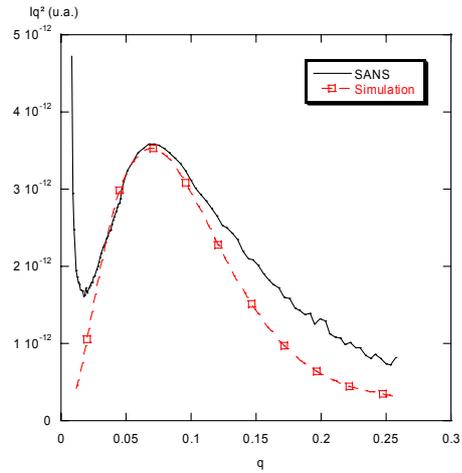
$$\frac{R_{SANS}}{R_{\log N}} = 1.50 \quad (III. 6)$$

Ce facteur correctif sera utilisé pour calibrer de manière absolue les rayons obtenus en neutron, indépendamment de la largeur de distribution et de l'élongation.

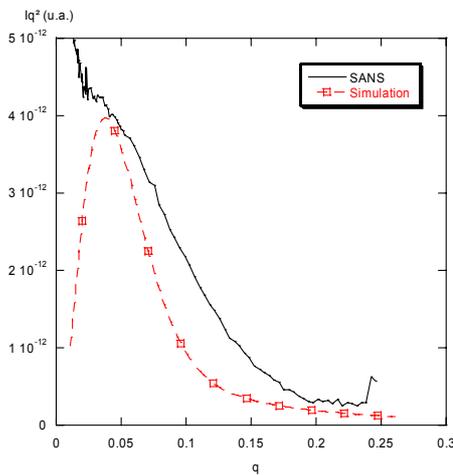
Les résultats détaillés des expériences de neutrons seront présentés dans le chapitre IV et tiendront compte de ce facteur correctif.



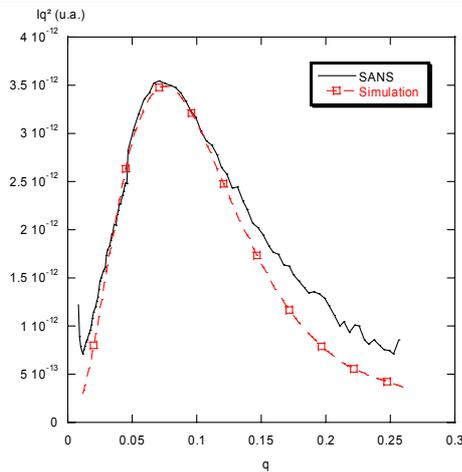
700°C 300 minutes, sans prédéformation



700°C 300 minutes, avec prédéformation



700°C 3000 minutes, sans prédéformation



800°C 1 minute, sans prédéformation

Figure III. 19 : Comparaison entre les courbes $Iq^2=f(q)$ expérimentales et celles simulées à partir d'une distribution log normale d'ellipsoïdes pour les quatre états étudiés en microscopie (alliage haut Nb).

III.2.4. Synthèse

Les simulations de l'intensité diffusée à partir des états de précipitation caractérisés en microscopie ont permis de montrer que :

- Les mesures réalisées en microscopie représentent de manière satisfaisante le matériau dans son ensemble.
- La calibration des rayons issus des expériences de diffusion centrale des neutrons par les résultats obtenus en microscopie en transmission est peu sensible à l'élongation et de la largeur de distribution.

III.3. Précipitation sur les dislocations

Dans la partie précédente, nous avons remarqué que la majorité des précipités observés se situent sur les dislocations. De plus, il semble que dans certains cas ces précipités soient alignés de manière régulière. Nous nous sommes alors intéressés à la compréhension de l'interaction entre les précipités et les dislocations.

Dans cette partie, nous allons tout d'abord résumer les caractéristiques générales de ces alignements. Nous étudierons ensuite ces arrangements en terme de distance inter précipités et de relation entre le précipité et l'orientation de la ligne. Ceci nécessite l'utilisation de la projection stéréographique pour permettre de remonter à l'orientation des lignes de dislocations dans l'espace.

III.3.1. Observations des alignements de précipités

L'étude menée en microscopie électronique en transmission a permis de déterminer certaines caractéristiques intéressantes de ces alignements.

Configurations caractéristiques

Les clichés obtenus en champ sombre proche de l'axe $[011]_{\alpha}$ ont permis d'identifier trois configurations caractéristiques, en projection sur le plan du négatif (Figure III. 20) :

- Des alignements de précipités perpendiculaires à la projection de la ligne de dislocation,
- Des alignements de précipités parallèles à la projection de la ligne de dislocation,
- Des alignements de précipités faisant un angle d'environ 45° par rapport à la projection de la ligne, qui sont les plus nombreux.

Ces alignements sont très réguliers et sont présents dans tous les états observés.

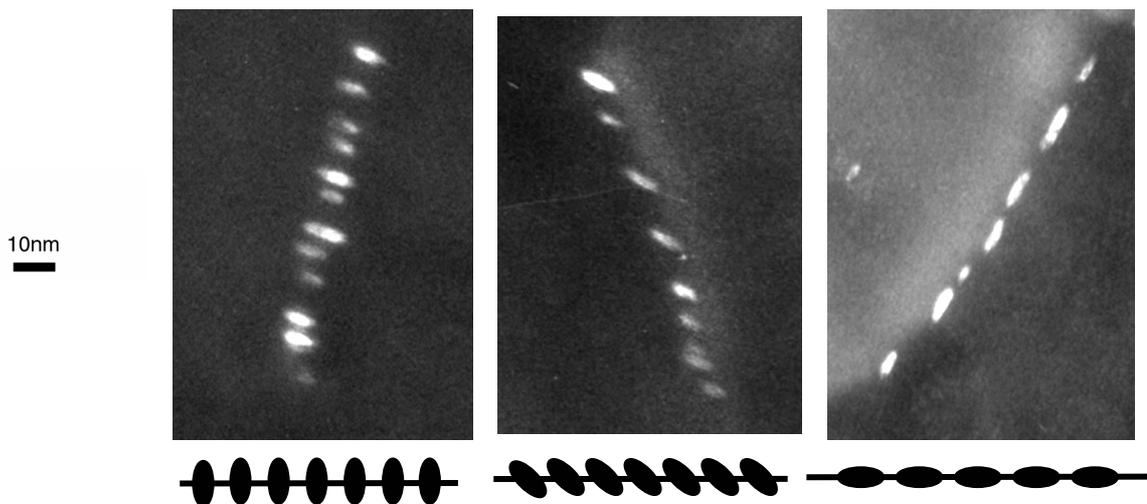


Figure III. 20 : Configurations caractéristiques des alignements de précipités observés selon l'axe $[011]_{\alpha}$. L'angle entre les précipités et la projection de la ligne de dislocation sur le négatif varie entre 0 et 90° .

Nombre de variants par ligne

Nous pouvons comparer la localisation de deux variants sur la même zone de l'échantillon, en les imageant tour à tour en champ sombre (Figure III. 21).

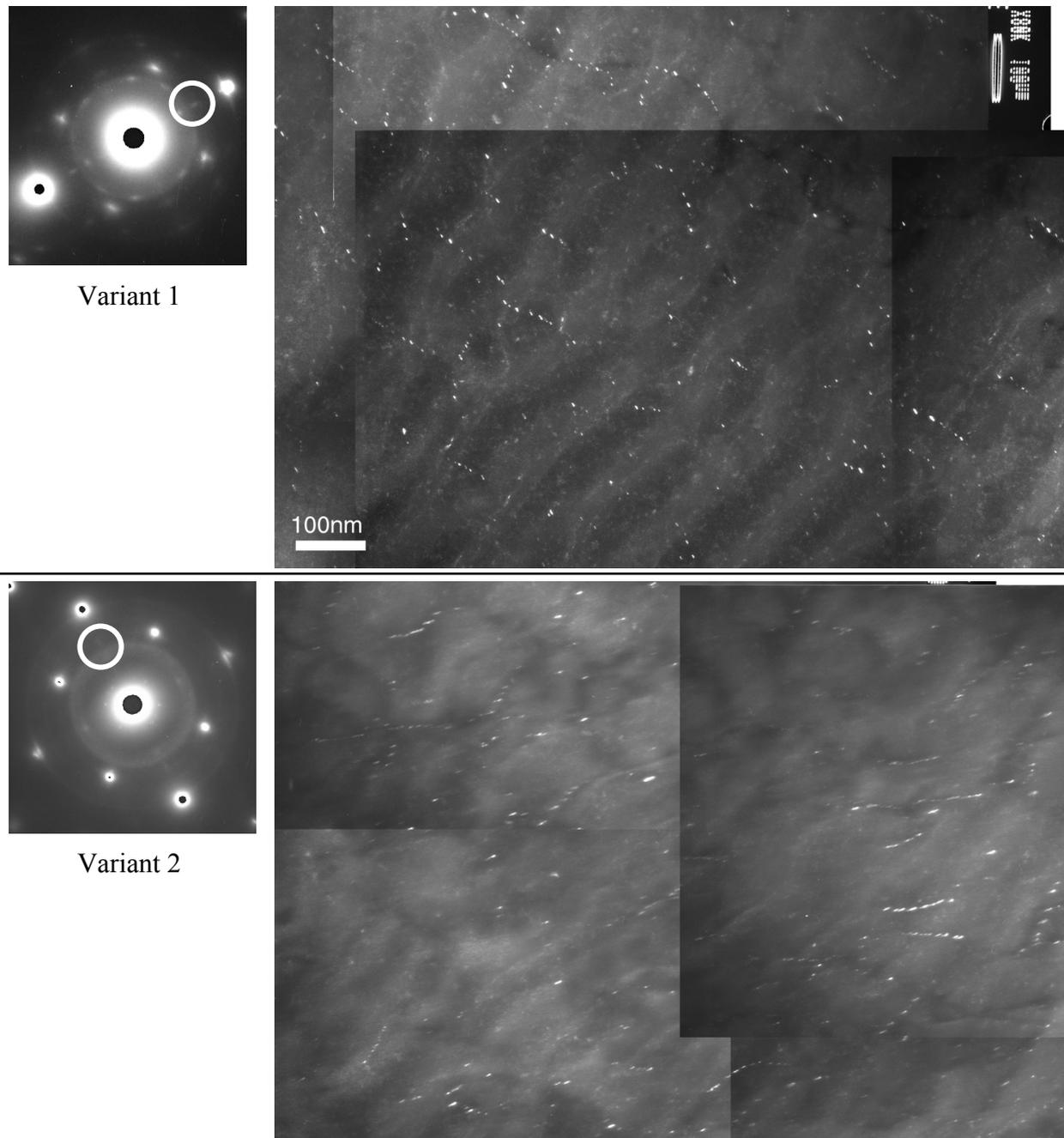


Figure III. 21 : Alliage haut Nb recuit 300 minutes à 700°C après 10% de prédéformation. Clichés en champ sombre selon $(200)_{NbC}$ et $(020)_{NbC}$. Chaque variant est présent sur des lignes de dislocations de directions différentes.

Les deux variants observés ne sont jamais présents sur la même ligne de dislocation : le plus souvent, le grand axe des précipités possède un angle inférieur à 45° avec projection de la ligne de dislocation.

Distribution des précipités alignés

Les observations des alignements de précipités nous permettent de comparer le rayon moyen, la largeur de distribution et l'élongation de ces précipités alignés avec les données précédemment obtenues par analyse d'images pour tous les précipités analysés (cf. III.1.2). Les résultats sur environ 200 précipités alignés pour l'alliage haut Nb recuit 3000 minutes à 700°C sont présentés Tableau III. 3.

	R_{Feret} (nm)	σ (nm)	El_{moyenne}
Tous les précipités	2.3	0.75	2.4
Précipités alignés	2.3	0.65	2.4

Tableau III. 3 : Comparaison entre les résultats des analyses d'images pour des précipités alignés, et pour tous les précipités analysés. Alliage haut Nb recuit 3000 minutes à 700°C.

Cette comparaison montre que les précipités alignés sur les dislocations sont correctement décrits par les caractéristiques de l'ensemble des précipités analysés, mis à part une largeur de distribution plus faible. Le mécanisme de précipitation semble donc identique dans les deux cas : les précipités se comportent comme s'ils avaient tous germé sur les dislocations, même si les observations conduites en microscopie en transmission ne permettent pas de le démontrer formellement.

Synthèse

Les différentes observations, conduites en microscopie en transmission, ont identifié plusieurs caractéristiques de la précipitation :

- L'observation de « beaux » alignements de précipités sur les lignes de dislocations n'est pas systématique : lorsque la densité de précipités est faible, les alignements ne sont pas visibles.
- De façon quasi systématique, nous observons un seul variant par ligne de dislocation.
- Sur les négatifs (donc à deux dimensions), les distances inter précipités et l'angle entre la projection de la ligne de dislocation et le précipité varient.

Pour permettre de caractériser plus finement ces alignements en terme de distance inter précipités et d'angle entre les précipités et les lignes de dislocations, il est nécessaire de connaître l'orientation des lignes de dislocation en trois dimensions. Ce que nous avons conduit par l'intermédiaire de la projection stéréographique.

III.3.2. Orientation des lignes de dislocation dans l'espace

La microscopie électronique nous permet d'imager les précipités selon un axe connu. L'image obtenue constitue alors une projection. A partir de certaines hypothèses simples, nous pouvons remonter à l'orientation et à l'espacement des précipités en fonction de la ligne de dislocation considérée, et ainsi mieux caractériser les alignements observés.

Rappel sur la projection stéréographique

Le principe de la projection stéréographique est largement détaillé dans la littérature ([Williams et Carter, 1996], [Edington, 1975]). Nous pouvons en rappeler les principales caractéristiques.

Imaginons un cristal inséré dans une sphère (Figure III. 22a). Si on trace les normales aux différents plans du cristal, elles intersectent la sphère au point P, ici dans l'hémisphère nord.

Si maintenant on trace une ligne qui relie le pôle sud au point P. Cette ligne coupe le disque contenant l'équateur au point P'. Ce disque est la projection stéréographique et le point P' représente le plan dont la normale coupe la sphère en P.

La projection des différentes normales aux plans est représentée Figure III. 22b. La projection stéréographique a pour particularité de conserver les angles entre les différentes normales (et donc entre les différents plans). Ces angles peuvent être déterminés par l'intermédiaire d'un abaque de Wulff.

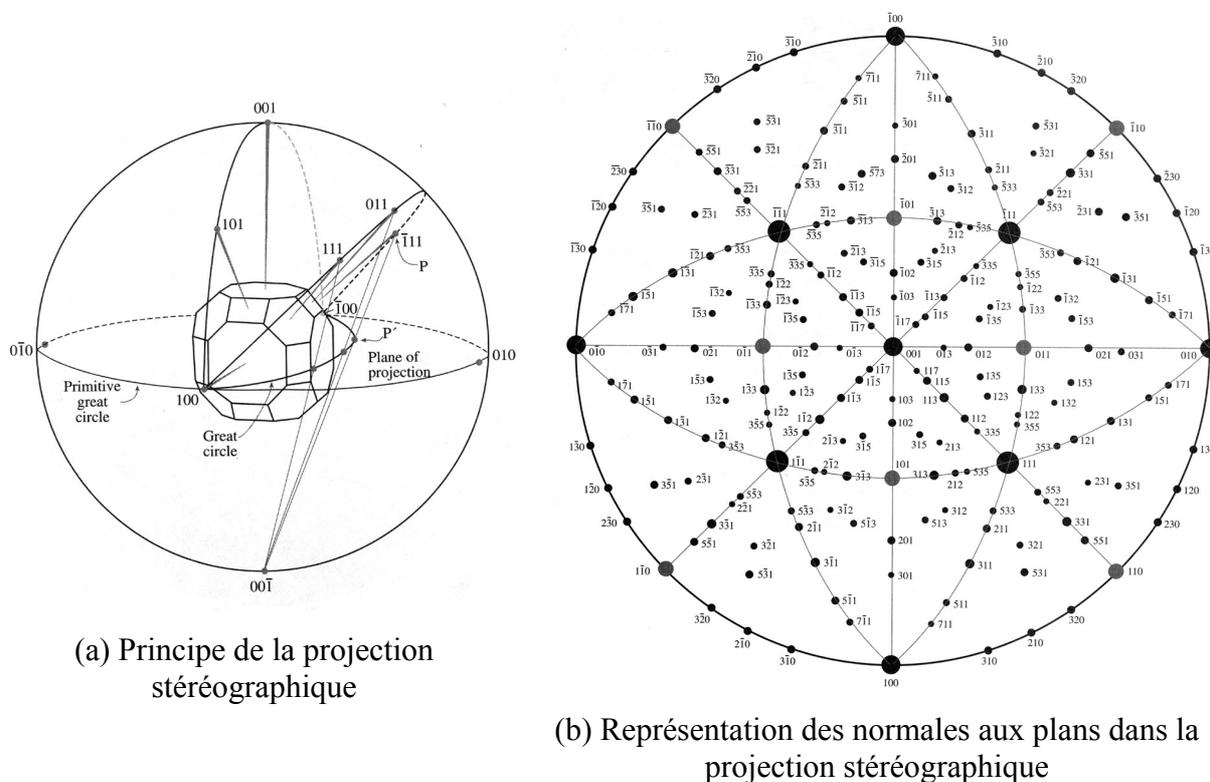


Figure III. 22 : La projection stéréographique [Williams et al., 1996].

Cette projection stéréographique permet d'étudier des relations cristallographiques en microscopie ou en diffraction des rayons X.

Dans notre cas, elle est utilisée pour nous aider à déterminer la direction des lignes de dislocations possibles en travaillant sur les images obtenues selon l'axe $\langle 110 \rangle_\alpha$ et en ajoutant des hypothèses raisonnables sur le vecteur de Burgers et les plans de glissement.

Informations sur les dislocations et les plans de glissement

Dans les cristaux cubiques centrés, il est généralement observé que ([Hirth et Lothe, 1982]) :

- Le vecteur de Burgers est un vecteur de type $1/2\langle 111 \rangle$.
- A basse température, les systèmes de glissements les plus courants sont les systèmes $\{110\}$ et $\{112\}$.
- La précipitation hétérogène sur les dislocations est en général observée sur des dislocations coin [Hobstetter, 1949].

Remarque : L'hypothèse selon laquelle les précipités ne sont présents que sur des dislocations coin est vérifiée. En effet, les dislocations vis possèdent un vecteur de Burgers parallèle à la ligne de dislocation. Dans le plan du négatif, cela se traduit par des lignes orientées selon $\langle 111 \rangle_{\alpha}$. Expérimentalement, nous n'observons pas d'alignements selon ces directions.

Projection stéréographique appliquée à des clichés pris en $\langle 011 \rangle_{\alpha}$ (Figure III. 23)

Considérons la projection stéréographique générique présentée Figure III. 22b. L'axe de zone du négatif est $[0\bar{1}1]$. Les plans en zone possèdent une normale perpendiculaire à l'axe de zone. Les normales aux plans sont donc toutes comprises dans le même méridien sur la projection stéréographique (ligne bleue Figure III. 23).

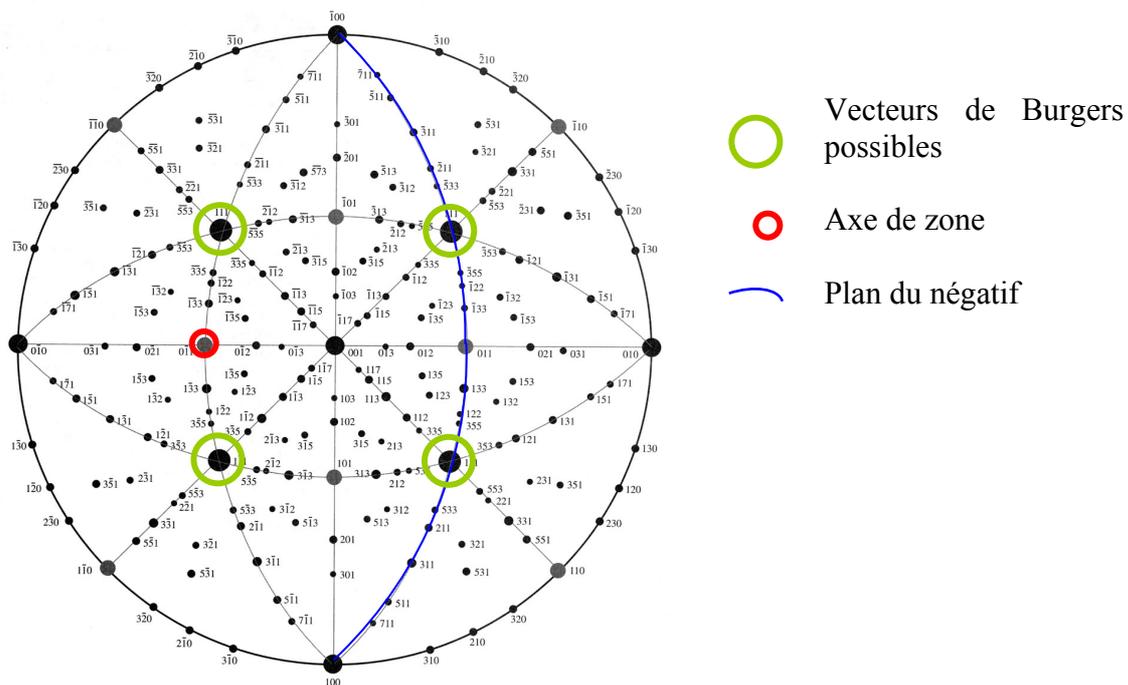


Figure III. 23 : La projection stéréographique dans notre cas

Dans cette même projection stéréographique, les vecteurs de Burgers possibles sont $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[\bar{1}1\bar{1}]$ et $[\bar{1}11]$. Il y a deux vecteurs de Burgers compris dans le plan du négatif et deux hors de ce plan. Par symétrie, cela se résume à traiter seulement deux cas.

Pour déterminer les lignes de dislocations possibles et leurs projections dans le plan du négatif, nous considérons que ces lignes sont perpendiculaires au vecteur de Burgers (dislocations coin), et qu'elles sont comprises dans les plans de glissement $\{110\}$ ou $\{112\}$.

Cas 1 (Figure III. 24) : Le vecteur de Burgers est dans le plan du négatif

Nous choisissons le vecteur de Burgers $[111]$, compris dans le plan du négatif. Les différentes lignes de dislocations coin possibles se situent sur le méridien noir, perpendiculaire au vecteur de Burgers.

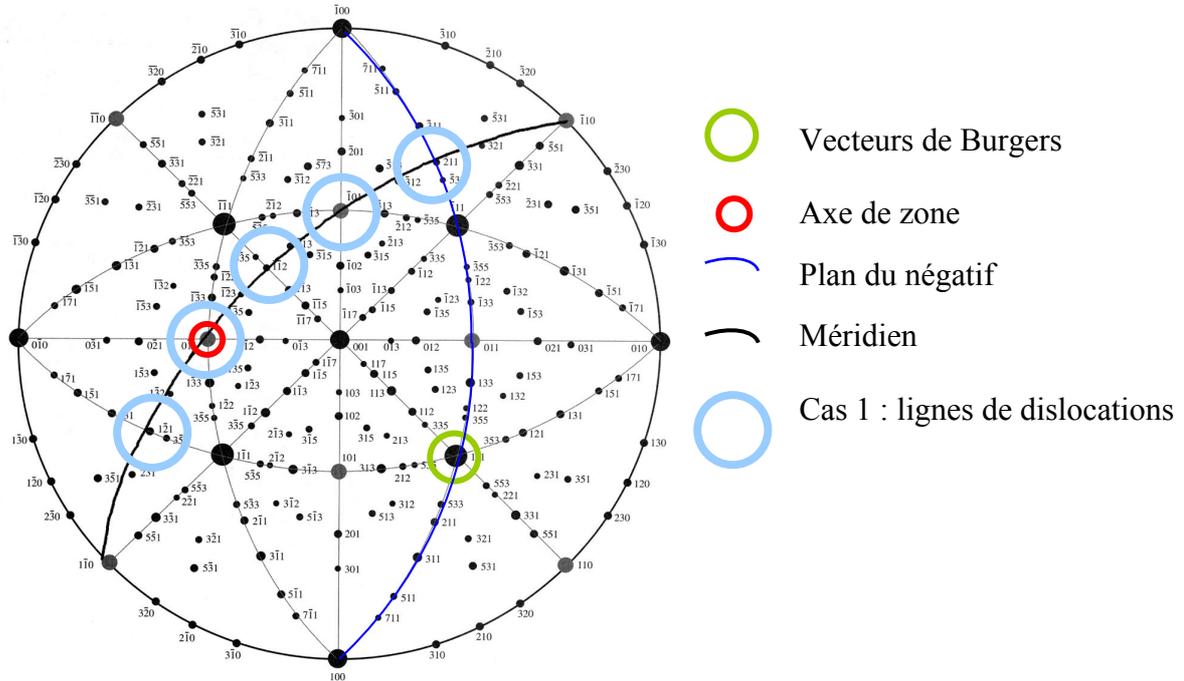


Figure III. 24 : Cas 1 : vecteur de Burgers dans le plan du négatif

La projection de ces lignes sur le négatif s'effectue en considérant le méridien qui passe par la ligne considérée et l'axe de zone (la projection est perpendiculaire). Dans le cas où le vecteur de Burgers est dans le plan du négatif, le méridien qui contient toutes les lignes de dislocations passe par l'axe de zone. Les lignes se projettent donc toutes selon $[\bar{2}11]$, avec des angles de projection différents. Ces angles sont résumés dans le Tableau III. 4 :

Lignes de dislocation	Projection sur le négatif	Angle de projection (1)	Angle des lignes projetées par rapport à (100) (2)	Angle des précipités par rapport à la projection des lignes (3)
$[\bar{1}\bar{2}1]$	$[\bar{2}11]$	120°	145°	35°
$[0\bar{1}1]$	$[\bar{2}11]$	90°	145°	35°
$[1\bar{1}2]$	$[\bar{2}11]$	60°	145°	35°
$[\bar{1}01]$	$[\bar{2}11]$	30°	145°	35°
$[\bar{2}11]$	$[\bar{2}11]$	0°	145°	35°
$[\bar{1}\bar{1}0]$	$[\bar{2}11]$	30°	145°	35°

Tableau III. 4 : Résumé du cas 1.

Ils se décrivent de la manière suivante :

- Les angles (1) et (2) reportés dans le Tableau III. 4 sont détaillés Figure III. 25.
- L'angle (3) est quant à lui celui formé par le grand axe du précipité et la ligne de dislocation projetée dans le plan du négatif. En projection, on observe le grand axe des précipités perpendiculaire à la direction $(100)_\alpha$. L'angle (3) est donc égal à 90° -angle (2).

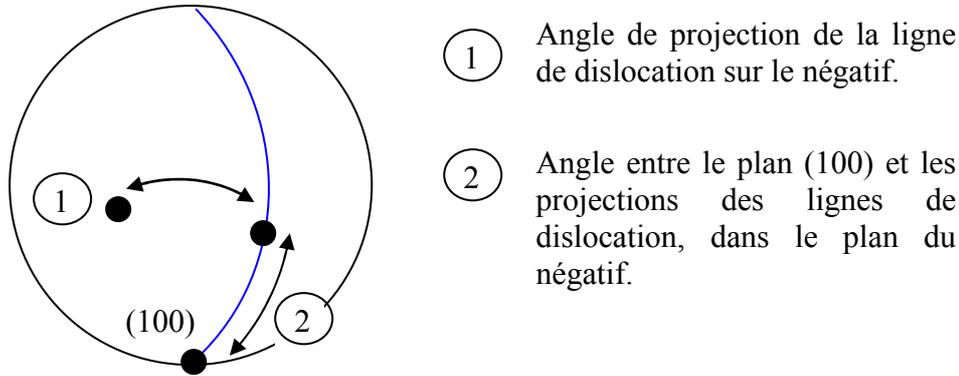


Figure III. 25 : Schéma illustrant les angles présentés dans le Tableau III. 4.

Cas 2 (Figure III. 26) : Le vecteur de Burgers n'est pas dans le plan du négatif

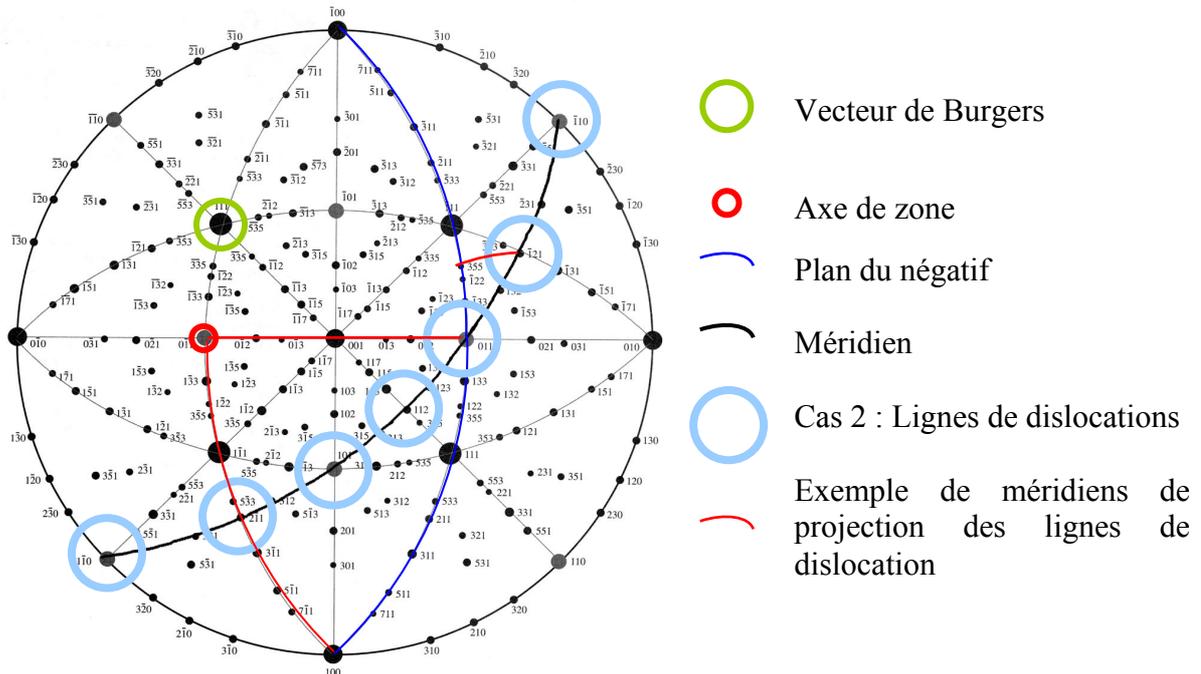


Figure III. 26 : Cas 2 : Vecteur de Burgers hors du plan du négatif.

De la même manière, les lignes de dislocations se situent sur le méridien noir (Figure III. 26). Les lignes se projettent chacune selon des directions différentes. Ces projections sont résumées dans le Tableau III. 5.

Lignes de dislocation	Projection sur le négatif (*)	Angle de projection (1)	Angle des lignes projetées par rapport à (100) (2)	Angle des précipités par rapport à la projection des lignes (3)
$[2\bar{1}1]$	$[100]$	45°	0°	90°
$[101]$	$[211]$	30°	35°	55°
$[112]$	$[355]$	20°	67°	23°
$[011]$	$[011]$	0°	90°	0°
$[\bar{1}21]$	$[\bar{3}55]$	20°	123°	23°
$[\bar{1}10]$	$[\bar{2}11]$	30°	145°	55°

Tableau III. 5 : Résumé du cas 2. (*) Les directions des lignes projetées sont dans certains cas des directions approchées.

Résumé des deux cas possibles

A l'aide des projections stéréographiques, nous avons montré que pour les observations en axe de zone $\langle 011 \rangle$:

- Les lignes de dislocations se projettent sur quatre familles de directions différentes : $\langle 001 \rangle$, $\langle 211 \rangle$, $\langle 011 \rangle$ et enfin $\langle 355 \rangle$ (cf. Figure III. 27).
- Les angles entre le grand axe des précipités et la ligne de dislocation projetée varient entre 0 et 90° , avec dans la majorité des cas des angles dispersés autour d'une valeur moyenne d'environ 45° (23° , 35° et 55°).

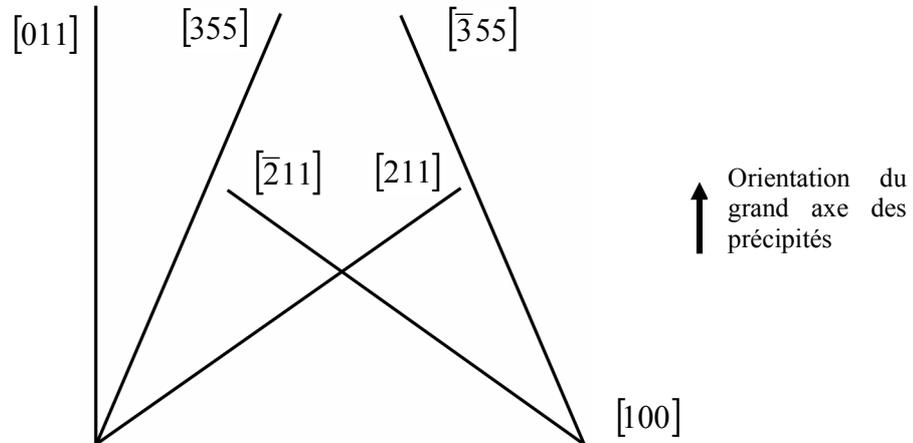


Figure III. 27 : Projections possibles des lignes de dislocations dans le plan du négatif, axe de zone $[0\bar{1}1]_\alpha$. Le grand axe des précipités est orienté selon $[011]$.

Nous pouvons maintenant comparer ces résultats avec les observations conduites en microscopie électronique en transmission.

Identification des lignes sur le négatif : état recuit 3000 minutes à 700°C

Les observations conduites sur environ 200 précipités pour l'état recuit 3000 minutes à 700°C ont montré que la plupart des alignements de précipités sont présents sur des lignes de dislocations projetées de type $[\bar{3}55]$ et $[355]$. En trois dimensions, cela correspond à des

lignes de dislocations de type $\langle 112 \rangle$. Dans une moindre mesure, des précipités sont aussi visibles sur des projections de lignes de dislocations de type $\langle 110 \rangle$: Certains alignements sont présents mais ils sont généralement moins longs et en plus faible quantité (Figure III. 28).

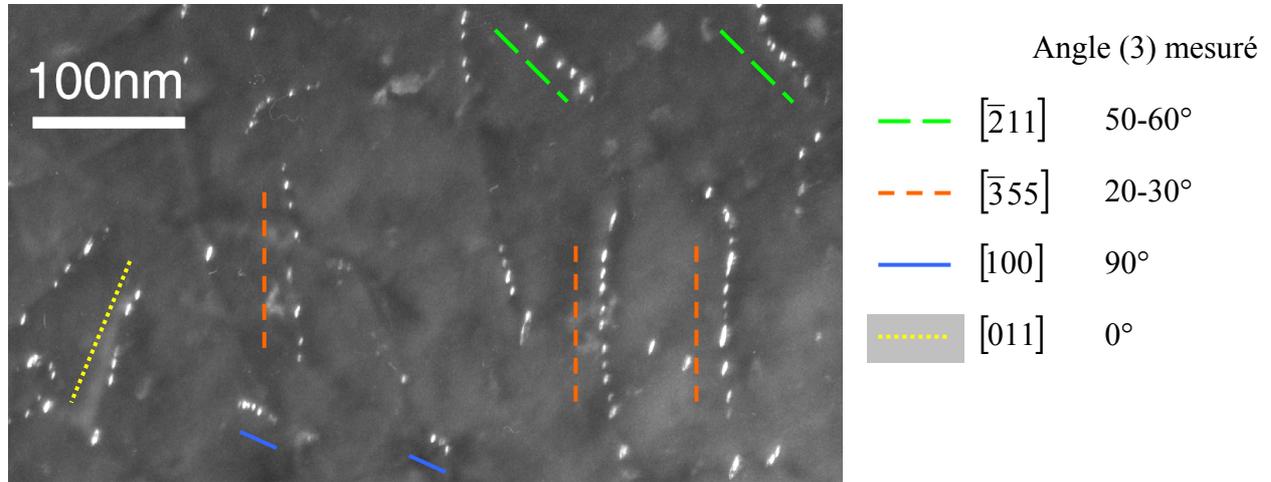


Figure III. 28 : Exemple d'alignements observés pour l'état recuit 3000 minutes à 700°C en 2 ondes proche de l'axe de zone $[011]_{\alpha}$. Les alignements les plus longs sont ceux projetés selon $\langle 355 \rangle$, ce qui correspond à $\langle 112 \rangle$ en volume.

Les angles mesurés entre le précipité et la ligne de dislocation projetée sont aussi reportés. Ils sont en bon accord avec les angles prévus à partir des projections stéréographiques.

Remarque : La précision avec laquelle nous déterminons l'angle entre le précipité et la dislocation est fonction de la courbure de la ligne et des fluctuations du précipité autour de la relation de Baker Nutting. Par conséquent, nous estimons l'incertitude sur les angles à environ $\pm 15^{\circ}$.

Distances inter précipités pour les lignes de dislocation $\langle 112 \rangle$

Sachant que les alignements les plus fréquents sont présents sur les lignes de dislocation de type $\langle 112 \rangle$, nous pouvons alors connaître la distance inter précipités sur ces lignes. Pour cela, il suffit de mesurer la distance inter précipités en projection et de remonter à trois dimensions à l'aide de l'angle de projection de la ligne sur le négatif. Les distances inter précipités obtenues sont présentées Tableau III. 6.

Etat	Distance inter précipités (nm)	Nombre de précipités
700°C, 300 min	17	49
700°C, 3000 min	20	192

Tableau III. 6 : Distances inter précipités mesurées pour deux états différents. Alliage Haut Nb sans prédéformation.

La comparaison des mesures des deux états montre que la distance inter précipités augmente en fonction du temps de recuit, ce qui est le signe d'une coalescence des précipités. De plus, dans les deux cas, cette distance inter précipités est égale à environ dix fois le rayon moyen des précipités (cf. Figure III. 15).

III.3.3. Synthèse : Configuration caractéristique

Nous pouvons résumer la configuration la plus favorable pour observer des alignements de précipités par la Figure III. 29.

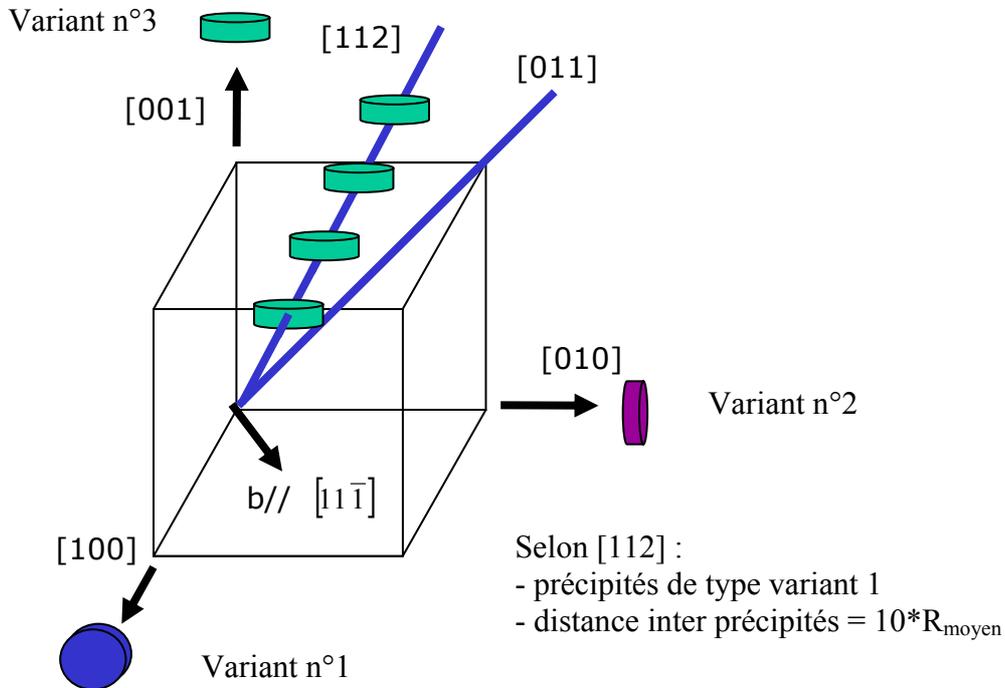


Figure III. 29 : Représentation schématique du cas le plus favorable pour la précipitation de NbC sous la forme d'alignements.

Géométrie de l'interaction dislocation – précipité dans le cas le plus fréquent

La Figure III. 30 présente la configuration adoptée par le précipité : Il est présent sur la ligne de dislocation $[112]$ avec $b \frac{1}{2} [11\bar{1}]$. Ce précipité en forme de disque présente un petit axe parallèle à $[001]$ et les grands axes dans le plan (001) .

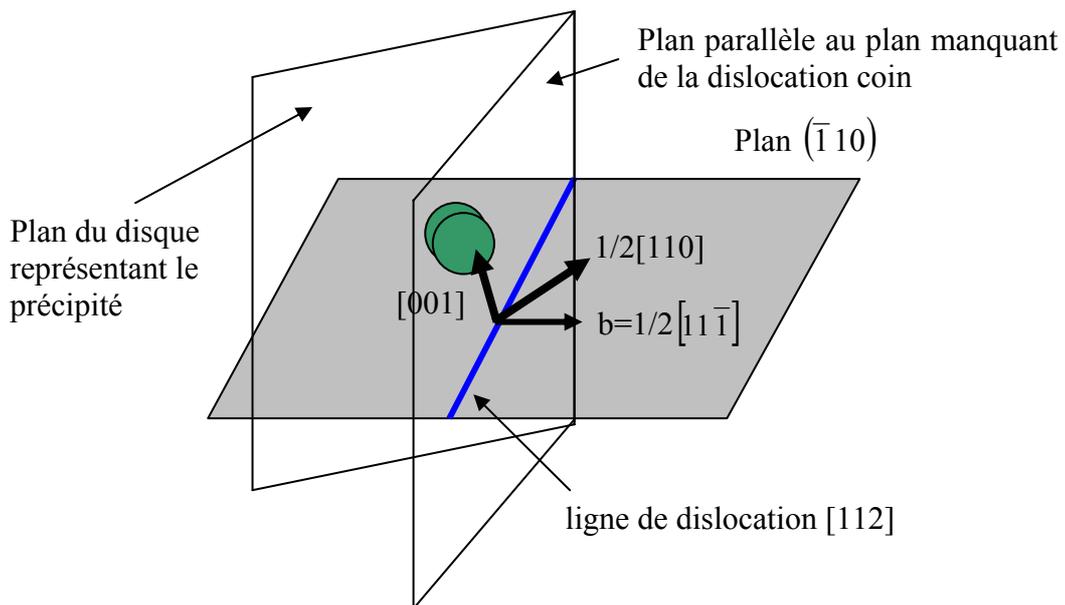


Figure III. 30 : Orientation du précipité par rapport à la ligne de dislocation.

Faisons l'hypothèse que la matrice accommode les distorsions et que le précipité obéit à la relation de Baker-Nutting. Le champ de déformation généré par le précipité a deux types de composantes (cf. Tableau I.4) :

- Des composantes dans le plan du disque (plan (001)),
- Une composante perpendiculaire au disque.

La projection de ces composantes sur le plan $(\bar{1}10)$ est présentée Figure III. 31.

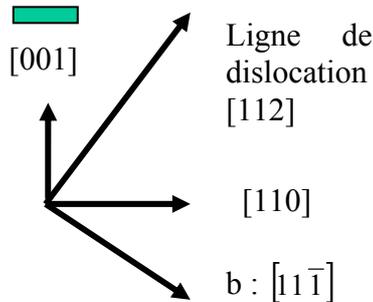


Figure III. 31 : Représentation projetée sur le plan de glissement.

En ce qui concerne la dislocation, le champ de déformation est essentiellement parallèle au vecteur de Burgers (distorsion due au plan manquant), avec une composante perpendiculaire de plus faible intensité, comprise dans le plan manquant [Hirth *et al.*, 1982].

On remarque que les deux champs de déformation (dislocation et précipité) ne sont pas compatibles en l'état. On peut alors considérer que le précipité accommode une partie du champ de déformation de la dislocation en décomposant géométriquement le champ de déformation de la dislocation coin selon :

$$\frac{1}{2}[11\bar{1}] = \frac{1}{2}[110] + \frac{1}{2}[00\bar{1}]$$

Il apparaît une composante dans le plan du disque et une autre perpendiculaire. Cette dernière composante peut contribuer à relaxer le champ de déformation du précipité. Cependant, il reste une partie du champ de déformation du précipité (composante selon [110]) qui ne sera pas compensée par le champ de déformation de la dislocation.

La compensation du champ de déformation du précipité conduirait à des composantes restantes contenues dans le plan (001). Ce qui peut expliquer pourquoi la dislocation peut être difficilement visible en condition 2-ondes $(002)_{\text{NbC}}$: dans ce cas, $g \cdot b = 0$, ce qui correspond aux conditions d'extinction des dislocations. Nous pouvons prendre comme exemple la Figure III. 12 où l'on voit clairement que les dislocations qui possèdent de nombreux précipités sont peu visibles alors que celles qui en ont moins sont mieux contrastées.

En résumé :

- Nous observons des alignements réguliers de précipités selon les lignes de dislocation $\langle 112 \rangle$. Des alignements sont aussi observés selon $\langle 110 \rangle$ mais moins fréquemment.
- Les lignes de dislocations ne présentent qu'un seul variant.
- Les configurations déterminées à l'aide de la projection stéréographique correspondent à celles identifiées expérimentalement et présentées Figure III. 20. L'angle entre le précipité et la projection de la ligne de dislocations est le plus souvent compris entre

30 et 60°. De plus, les différentes configurations observées en projection se ramènent le plus souvent à une ligne de dislocation de type $\langle 112 \rangle$.

- Une décomposition vectorielle du vecteur de Burgers permet de montrer qu'il est possible que la dislocation accommode une partie du champ de déformation du précipité.

III.4. Discussion

Les différentes observations conduites en microscopie électronique en transmission nous permettent de tirer les enseignements suivants :

Microstructure

La microstructure observée est hétérogène, à la fois en terme de taille de grains et de concentration en niobium. Nous pouvons penser que ces caractéristiques sont reliées : le niobium est connu pour ralentir le mouvement des interfaces, notamment lors de la transformation de phase austénite – ferrite [Fossaert *et al.*, 1995; Suehiro *et al.*, 1996]. On peut donc considérer que la présence de petits grains correspond à des concentrations élevées en Nb, et inversement.

En ce qui concerne la densité de dislocations, nous avons pu voir par l'intermédiaire des analyses d'images que la taille moyenne des précipités est peu dépendante de la densité de dislocations. Nous pouvons alors estimer que la densité de dislocation est déjà élevée dans les échantillons qui n'ont pas subi de prédéformation. La différence de densité de dislocations entre les états avec et sans prédéformation sera discutée dans le chapitre suivant.

Précipitation

La cristallographie des précipités observés correspond à celle de précipités NbC avec une relation d'orientation de type Baker-Nutting avec la matrice. Ces précipités se présentent sous la forme de disques.

L'observation des précipités en champ sombre montre que la majorité des précipités (>75%) sont situés sur les dislocations.

De plus, les analyses d'images conduites sur les précipités alignés montrent que leur rayon moyen est identique à celui de la population entière. Ceci montre que les précipités ont en majorité germé sur les dislocations, ce qui est en accord avec la bibliographie (cf. I.2.3.6).

Des alignements de précipités sur les dislocations sont observés le plus fréquemment sur des lignes de dislocation de type $\langle 112 \rangle$. Ces alignements sont très réguliers, avec des précipités espacés d'environ dix fois le rayon moyen des précipités.

Forme des précipités

Les images en champ sombre ont montré que les précipités se présentent en forme de disque avec une petite longueur et deux grandes. Ces observations ont été confirmées par celles conduites par E. Courtois dans le cadre de sa thèse, sur les mêmes alliages (Figure III.

32) : la microscopie haute résolution montre que les interfaces aux extrémités du précipité sont arrondies et qu'ils se présentent sous la forme d'ellipsoïdes aplaties.

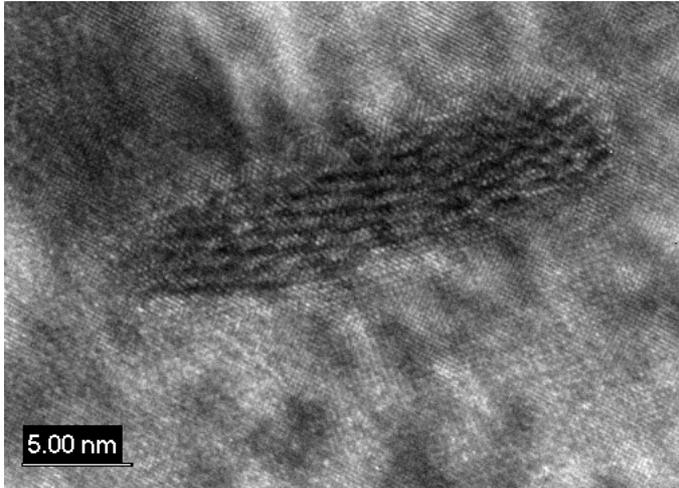


Figure III. 32 : Image haute résolution d'un précipité NbC pour un état recuit 30 minutes à 800°C. Alliage Haut Nb. (E. Courtois, GEMPPM).

Calibration des rayons SANS

La calibration des rayons moyens obtenus en diffusion centrale des neutrons par ceux issus des analyses d'images est très satisfaisante. Nous avons pu déterminer un facteur correctif identique pour différents états de précipitation. Au-delà de ce facteur correctif, la comparaison des courbes expérimentales d'intensité diffusée avec les simulations est aussi très satisfaisante. La simulation de l'intensité diffusée à partir d'une distribution log normale d'ellipsoïdes de révolution permet donc de décrire correctement les états de précipitation obtenus en diffusion centrale des neutrons.

A partir de ces conclusions, nous pouvons proposer quelques hypothèses qui expliquent le fait que les précipités germent de manière hétérogène :

- Les dislocations sont un puits ou une source de lacune selon la force motrice qui les sollicite. Les carbures possèdent un volume molaire deux fois plus important que celui de la ferrite (cf. I.2.3.1). L'atome de niobium qui vient former le précipité est par conséquent accompagné d'une lacune qu'il piège dans le précipité. Les dislocations peuvent donc constituer une source importante de lacunes pour les précipités.
- Dans le cas où les carbonitrides sont cohérents (pendant la germination), ils possèdent un large désaccord paramétrique avec la ferrite, qui est très difficile à accommoder par la matrice. Elle doit donc se déformer pour permettre au précipité de germer. Les dislocations sont des zones de la microstructure qui stockent une énergie élastique importante, que la précipitation peut réduire. La barrière d'énergie de germination est par conséquent plus faible que dans la matrice et facilite la germination.
- La diffusion le long de ces défauts est plus rapide que dans la matrice. La croissance des précipités est donc plus rapide.
- Enfin, il est souvent observé que les solutés peuvent ségréger sur les dislocations. Ceci est également susceptible de favoriser la germination sur les dislocations. Dans le cas des carbonitrides, des expériences conduites à l'aide d'une sonde atomique tomographique ont permis de montrer qu'une ségrégation de carbone est présente dans

des matériaux identiques aux nôtres [Bémont, 2003]. De plus, une étude récente de [Maruyama *et al.*, 2003] a montré que le niobium a une énergie de ségrégation suffisante pour ségréger sur les dislocations.

D'autre part, l'observation d'alignements réguliers de précipités pourrait être révélatrice du phénomène de précipitation « auto catalytique » ou « répétée », où les précipités se forment dans le champ de diffusion et de déformation d'un précipité voisin. Ces configurations ont notamment été observées dans le cas de la précipitation homogène de θ' dans les alliages Al-Cu [Perovic *et al.*, 1979; 1981]. Ce système est assez similaire au nôtre puisque la phase θ' précipite sous la forme de plaquettes, avec un fort désaccord paramétrique. Dans ces alliages, le large désaccord paramétrique rend favorable la précipitation au voisinage d'un précipité déjà présent. Ceci entraîne la formation d'alignements réguliers, avec différentes configurations stables et notamment des précipités parallèles entre eux. Ce type d'arrangements induit généralement une résistance à la croissance et à la coalescence des précipités. Des études supplémentaires sont nécessaires pour savoir si ce type d'interprétation est applicable à la précipitation de NbC dans la ferrite.

III.5. Conclusion

L'étude de la précipitation de NbC en microscopie en transmission a permis de montrer plusieurs choses :

- Les précipités se présentent sous la forme de disques, et respectent la structure cristallographique et la relation d'orientation des précipités NbC dans la ferrite. Leur elongation se situe entre 2 et 3.
- Ils se situent en majorité sur les dislocations. De plus, ils se présentent sous la forme d'alignements réguliers le long de certaines lignes de dislocations. Il subsiste encore des zones d'ombres quant au mécanisme de précipitation de NbC sur les dislocations. Par contre, nous tiendrons compte de la géométrie du système dans la modélisation.
- Les caractérisations quantitatives en microscopie en transmission sont en accord avec les résultats obtenus en diffusion centrale des neutrons.

Chapitre IV : Suivi quantitatif des cinétiques de précipitation de NbC et de Cu dans la ferrite

IV.1. Précipitation du carbure de niobium dans la ferrite	124
IV.1.1. Suivi du rayon moyen et de la fraction volumique par SANS	124
IV.1.1.1. Normalisation de la fraction volumique	124
IV.1.1.2. Description générale des résultats	126
IV.1.1.3. Discussion des résultats	128
IV.1.1.4. Suivi du bobinage en conditions anisothermes	137
IV.1.1.5. Synthèse	138
IV.2. Précipitation du cuivre dans la ferrite.....	138
IV.2.1. Introduction	139
IV.2.2. Essais de PTE et normalisation des résultats	139
IV.2.3. Cinétiques isothermes	142
IV.2.3.1. Influence de la température	142
IV.2.3.2. Influence de la composition	146
IV.2.3.3. Synthèse	147
IV.2.4. Cinétiques anisothermes.....	147
IV.2.4.1. Principe.....	148
IV.2.4.2. Influence de la température de réversion	149
IV.2.4.3. Influence de l'état initial	150
IV.2.4.4. Synthèse	152
IV.3. Conclusion.....	152

Chapitre IV : Suivi quantitatif des cinétiques de précipitation de NbC et de Cu dans la ferrite

Ce chapitre a pour objectif de présenter la caractérisation quantitative des cinétiques de précipitations de NbC et de Cu dans la ferrite. Il se divise en deux parties.

La première partie est consacrée aux cinétiques de précipitation de NbC pour deux alliages et différents traitements thermiques isothermes. Les fractions volumiques précipitées obtenues en diffusion des neutrons aux petits angles sont normées par des analyses chimiques du niobium précipité. A l'aide des résultats obtenus en microscopie en transmission, ces résultats sont discutés pour permettre de définir les ingrédients nécessaires à la modélisation de la précipitation hétérogène de NbC.

Dans un deuxième temps, les cinétiques de précipitation du cuivre dans le fer sont caractérisées à l'aide d'expériences de pouvoir thermoélectrique et de diffusion des rayons X aux petits angles. Nous présentons des essais isothermes et anisothermes, ex-situ et in-situ, qui seront par la suite confrontés aux résultats des modèles de précipitation permettant la prise en compte de la précipitation pendant des traitements anisothermes (modèle par classe).

IV.1. Précipitation du carbure de niobium dans la ferrite

La modélisation du phénomène de précipitation nécessite, pour être prédictive, la confrontation avec la caractérisation expérimentale des cinétiques de manière quantitative. Pour cela, nous avons utilisé la diffusion centrale des neutrons couplée à des analyses chimiques.

IV.1.1. Suivi du rayon moyen et de la fraction volumique par SANS

Dans un premier temps, nous allons normer les fractions volumiques obtenues en diffusion centrale des neutrons par l'intermédiaire d'analyses chimiques. Les tailles de précipités présentées dans cette partie sont calibrées à partir de l'étude en microscopie en transmission présentée dans le chapitre III.

Ensuite, nous nous intéresserons au suivi des cinétiques en terme de rayon moyen et de fraction volumique précipitée en fonction de la composition, de la température et de l'état de déformation.

IV.1.1.1. Normalisation de la fraction volumique

Les mesures de fractions volumiques issues des expériences de diffusion aux petits angles nécessitent une calibration pour déterminer le facteur de correspondance entre l'intensité intégrée Q_0 et la fraction volumique (cf. équation II.21). En général, cette calibration est réalisée à l'aide d'un étalon, comme par exemple un échantillon d'eau d'épaisseur un millimètre pour les neutrons.

Cependant, les expériences conduites avant la nôtre sur la ligne D22 n'avaient pas nécessité de calibration absolue de l'intensité mesurée. Par conséquent, la calibration par l'étalon d'eau n'est pas optimisée pour les expériences qui nécessitent une calibration précise. Nous avons alors utilisé une autre technique de suivi de la fraction volumique précipitée pour permettre cette normalisation.

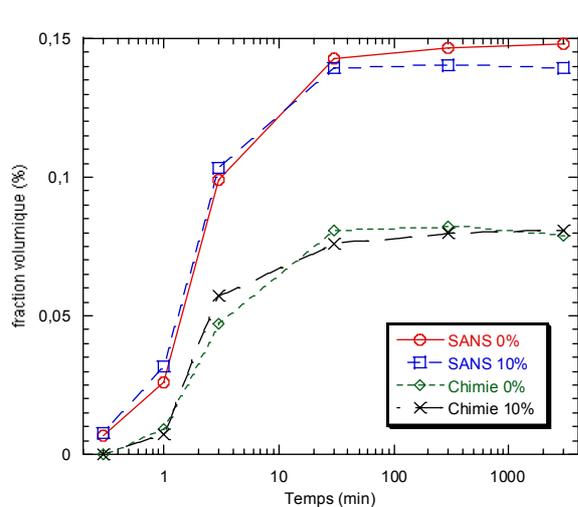
Nous avons utilisé une technique d'analyse chimique du niobium précipité par l'intermédiaire de la dissolution de la matrice ferritique (cf. II.3.2). Ces analyses ont été conduites à l'IRSID par D. Ravaine.

La comparaison des cinétiques obtenues par les deux techniques est présentée Figure IV. 1, pour l'alliage haut Nb recuit à 700°C, avec et sans prédéformation.

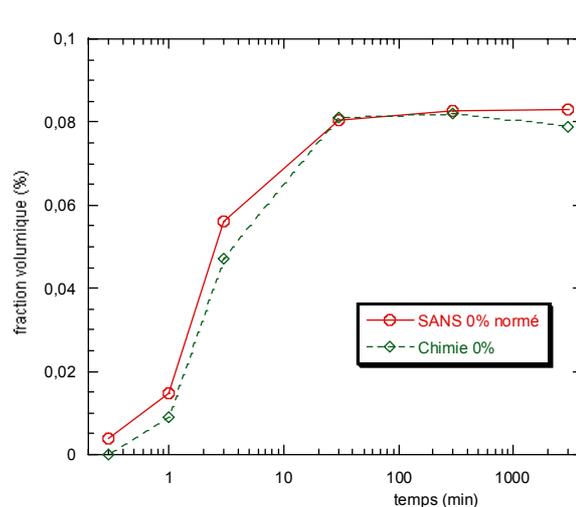
En prenant simplement en compte la normalisation par l'étalon d'eau, Figure IV. 1a, nous pouvons remarquer que, pour un même temps, l'écart entre les deux techniques est important (environ 50%). Nous pouvons aussi comparer les valeurs obtenues au temps les plus longs avec les solubilités de la littérature. Les résultats des analyses chimiques (0.08% après 3000 minutes de recuit) correspondent à la fraction volumique précipitée issue de la littérature, qui est de 0.088% [Turkdogan, 1968]. Par contre, la fraction volumique mesurée par diffusion centrale des neutrons est irréaliste car supérieure à la fraction maximum précipitable.

Les cinétiques obtenues par analyses chimiques sont fiables et ont été rigoureusement validées par des essais croisés entre laboratoires [Maugis *et al.*, 2001]. Nous pouvons alors les utiliser pour normer les résultats obtenus par SANS par l'intermédiaire d'un facteur multiplicatif identique pour tous les points de mesure, i.e. en multipliant toutes les mesures par 0.56. L'évolution des cinétiques une fois normées et celles obtenues par chimie sont comparées Figure IV. 1b pour les états non prédéformés et Figure IV. 1c pour les états prédéformés.

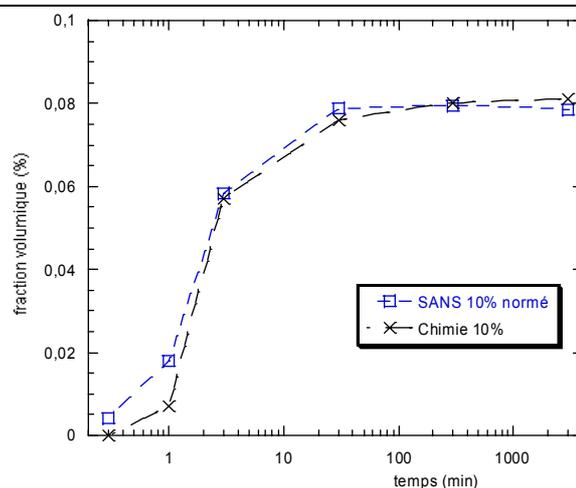
Nous avons obtenu un très bon accord entre les deux techniques, quels que soient le rayon et la fraction volumique, en normalisant les résultats par un même facteur (0.56). Les résultats présentés par la suite seront tous normés par ce même facteur.



(a) Fraction volumique précipitée suivie par SANS et analyse chimique, avant normalisation



(b) Comparaison des deux techniques après normalisation, sans prédéformation



(c) Comparaison des deux techniques après normalisation, avec prédéformation

Figure IV. 1 : Fractions volumiques précipitées obtenues par analyses chimiques et par diffusion des neutrons aux petits angles (SANS), avant et après normalisation. Alliage haut Nb recuit à 700°C, avec et sans prédéformation.

IV.1.1.2. Description générale des résultats

L'évolution du rayon moyen et de la fraction volumique précipitée a été suivie à plusieurs températures, pour les deux alliages, avec et sans prédéformation initiale. Les résultats obtenus sont présentés Figure IV. 2.

Avant de nous intéresser en détail à ces résultats, nous pouvons faire quelques remarques par rapport à la technique expérimentale employée.

En ce qui concerne le suivi de la fraction volumique, nous constatons que les cinétiques de précipitation sont décrites à chaque température depuis le tout début de la cinétique, jusqu'à la coalescence, et ce malgré des fractions volumiques précipitées très faibles.

Les tailles ne peuvent par contre être correctement interprétées que dans un nombre plus limité d'expériences. En effet, notre méthode de dépouillement nécessite la présence d'un maximum dans la courbe en $Iq^2=f(q)$ dans la gamme couverte par l'expérience. Ceci n'est pas le cas pour les échantillons qui possèdent des rayons très petits ou très grands (cf. II.3.1). Les rayons présentés Figure IV. 2 sont en bon accord avec ceux issus des analyses d'images conduites en microscopie en transmission.

L'incertitude sur les résultats obtenus est assez difficile à déterminer puisqu'elle est fonction du signal obtenu pour chaque point, et aussi des incertitudes commises lors des calibrations. Nous pouvons l'évaluer à :

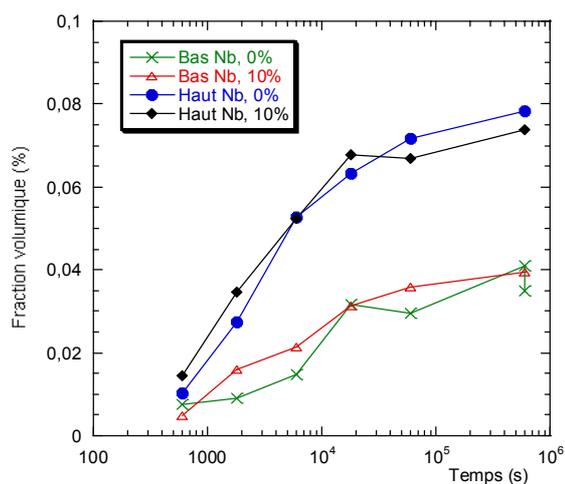
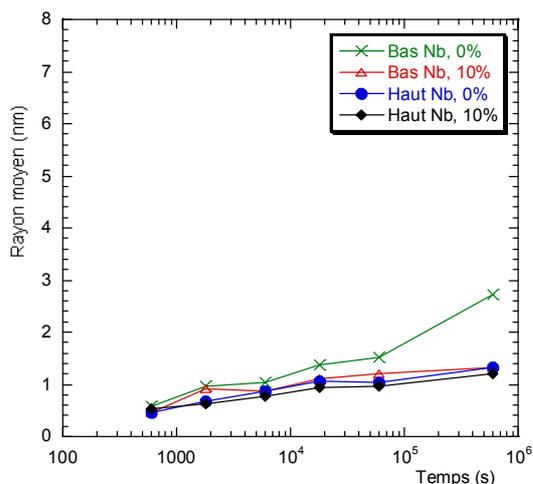
- $\pm 10\%$ en ce qui concerne les fractions volumiques.
- $\pm 10\%$ en ce qui concerne les rayons.

Ces incertitudes sont assez importantes pour ce type de technique, surtout parce que les signaux mesurés sont de très faible intensité. Cependant, cela ne gênera pas l'interprétation des résultats et l'ajustement des modèles.

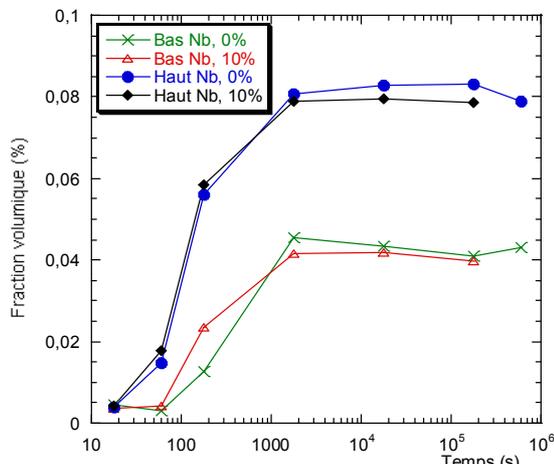
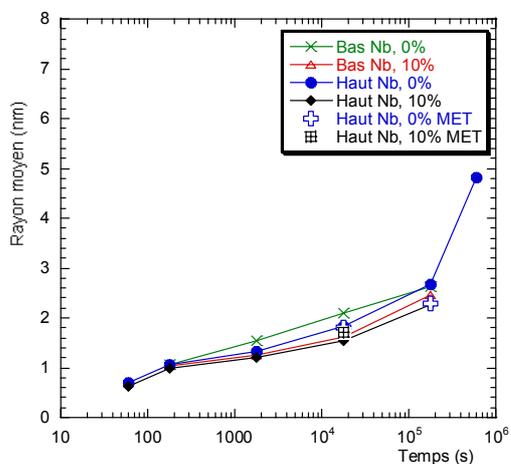
De plus, dans la limite de ces incertitudes, la taille du volume mesuré (300mm^3) rend ces mesures réellement représentatives du matériau dans son ensemble.

Remarque : A 800°C , nous observons la fraction volumique diminuer pour le dernier état caractérisé. Ceci est un artefact expérimental dû au fait que pour des rayons importants, une partie du signal diffusé se situe en dehors de la gamme étudiée. Ceci conduit à une diminution de l'intensité intégrée et donc à une sous estimation de la fraction volumique.

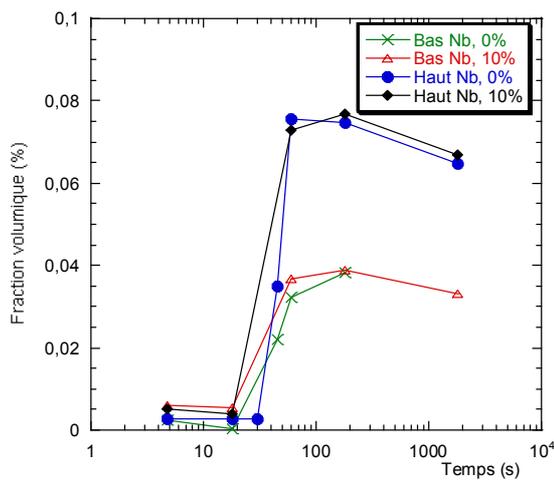
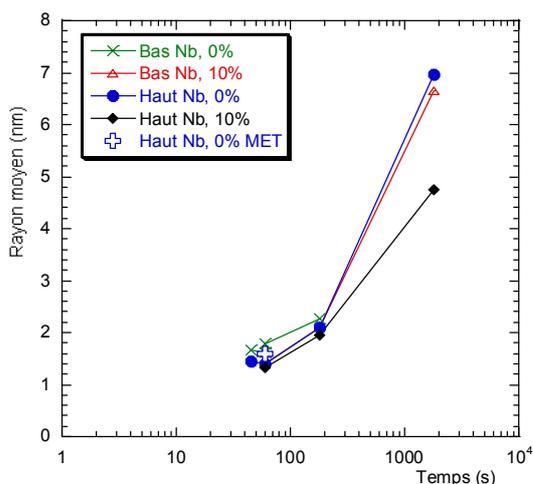
Nous allons maintenant exploiter ces résultats pour étudier les influences de la température, de la composition et de la déformation initiale.



Evolution du rayon moyen et de la fraction volumique à 600°C



Evolution du rayon moyen et de la fraction volumique à 700°C



Evolution du rayon moyen et de la fraction volumique à 800°C

Figure IV. 2 : Suivi du rayon moyen et de la fraction volumique pour les deux alliages, avec et sans prédéformation.

IV.1.1.3. Discussion des résultats

IV.1.1.3.1. Influence de la température

L'évolution du rayon moyen et celle de la fraction volumique à différentes températures, pour l'alliage Haut Nb non prédéformé, sont présentées Figure IV. 3.

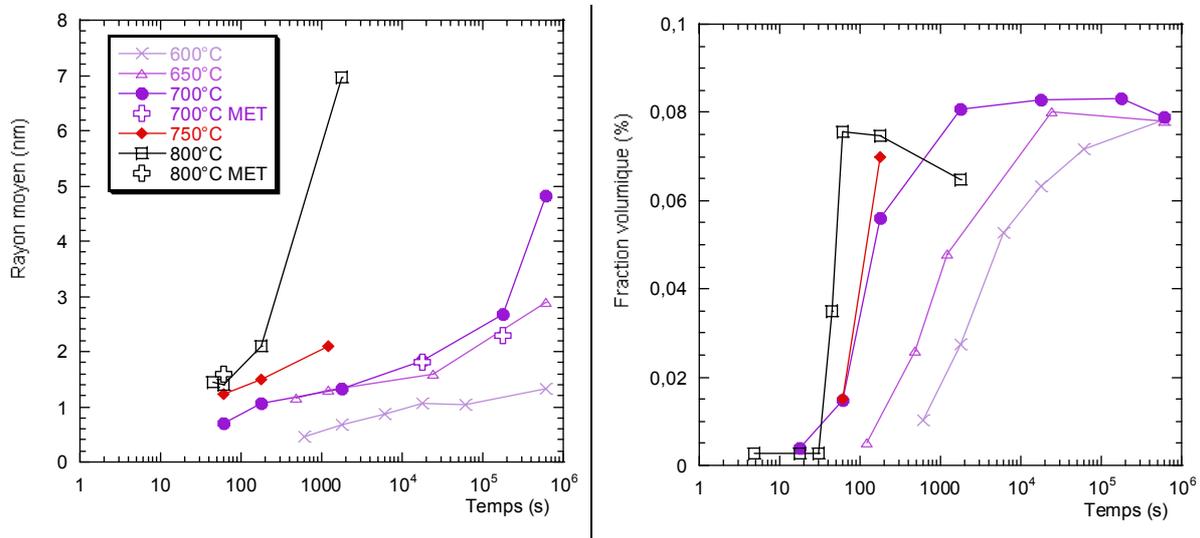


Figure IV. 3 : Evolution du rayon moyen et de la fraction volumique pour différentes températures. Alliage Haut Nb. Les cinétiques s'accélèrent avec la température.

Evolution de la fraction volumique précipitée

Lorsque la température augmente, les cinétiques s'accélèrent. Nous observons tout de même une accélération moins rapide vers 800°C. Ceci permet de positionner le nez de précipitation de la courbe Température – Temps – Transformation aux alentours de cette température (cf. Figure IV. 4), sachant que le solvus est situé à environ 900°C. A 800°C, la précipitation est complète en environ 100 secondes.

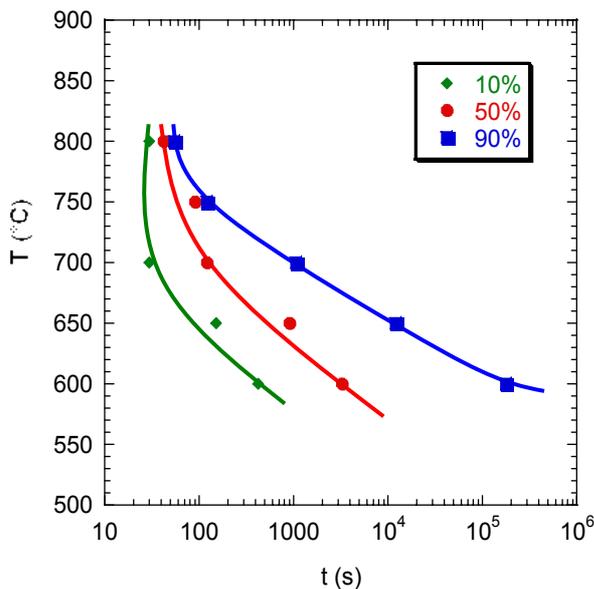


Figure IV. 4 : Courbes TTT obtenues à partir des résultats expérimentaux. Alliage Haut Nb sans prédéformation.

De plus, la Figure IV. 3 montre que la fraction volumique d'équilibre évolue peu avec la température, comme prévu par le diagramme de phase (cf. Tableau IV. 1), et tend à diminuer lorsque la température augmente (la solubilité augmente avec la température). Le Tableau IV. 1 montre aussi que les fractions volumiques déterminées à partir des expériences de neutrons (après normalisation par les analyses chimiques à 700°C) sont en bon accord avec celles déduites de la bibliographie.

	Haut Nb			Bas Nb		
	600°C	700°C	800°C	600°C	700°C	800°C
F _{vol} mesurée (%)	0.078	0.083	0.076	0.038	0.045	0.038
F _{vol} biblio (%)	0.088	0.085	0.077	0.044	0.041	0.033

Tableau IV. 1 : Comparaison des fractions volumiques d'équilibre obtenues à chaque température, avec celles calculées à partir du produit de solubilité donné par Turkdogan [Turkdogan, 1968].

Evolution du nombre de précipités

Nous pouvons aussi nous intéresser à l'évolution du nombre de précipités en fonction du temps et de la température (Figure IV. 5). Ce nombre de précipités est calculé à partir des rayons et fractions volumiques obtenues par diffusion des neutrons, en tenant compte du rapport d'élançement mesuré au MET.

La Figure IV. 5 montre que quelle que soit la température, la diffusion centrale des neutrons ne permet pas de caractériser les tous premiers instants des cinétiques. Ces mesures permettent de suivre les cinétiques à partir de la fin de la germination.

A basse température, la sursaturation importante diminue le rayon de germination. Nous observons alors une densité de précipités importante de précipités de faible taille. De plus, le faible coefficient de diffusion des éléments en solution solide provoque une longue étape de croissance (densité de précipités constante).

Lorsque la température augmente, les cinétiques sont plus rapides. Les précipités observés sont plus gros, et leur densité est plus faible. A 800°C, la coalescence des précipités semble avoir lieu dès la fin de la germination (cf Figure IV. 2).

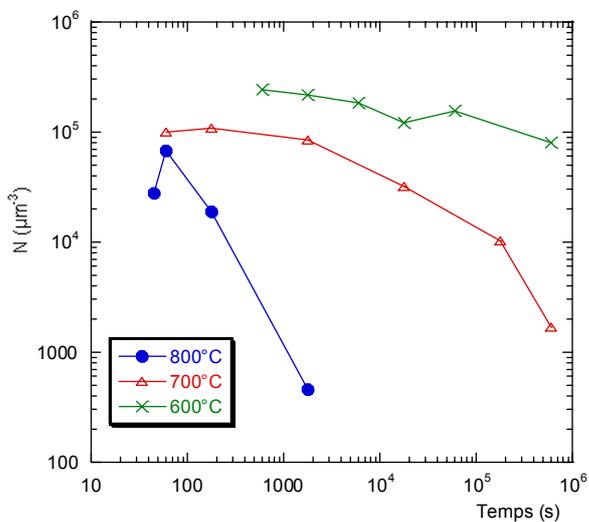


Figure IV. 5 : Evolution du nombre de précipités en fonction du temps à différentes températures. Alliage Haut Nb sans prédéformation.

Evolution du rayon moyen

La Figure IV. 3 montre l'évolution des rayons pour les différentes températures étudiées. A basse température, nous observons une évolution lente du rayon pendant le recuit, qui s'accélère progressivement. Plus la température augmente et plus l'évolution du rayon moyen est rapide, à tel point que les rayons passent rapidement hors de la gamme des rayons mesurables.

La mesure des rayons aux tous premiers instants des cinétiques suggère que le rayon de germination augmente avec la température : les premiers rayons mesurés passent d'environ 0.5nm à 600°C à 1.5nm à 800°C. Il faut tout de même rester prudent quant à ce résultat car nous n'avons pas directement accès au début de la phase de germination.

Pour permettre d'étudier le comportement en coalescence des précipités, nous pouvons tracer l'évolution du rayon moyen en fonction du temps en échelle logarithmique :

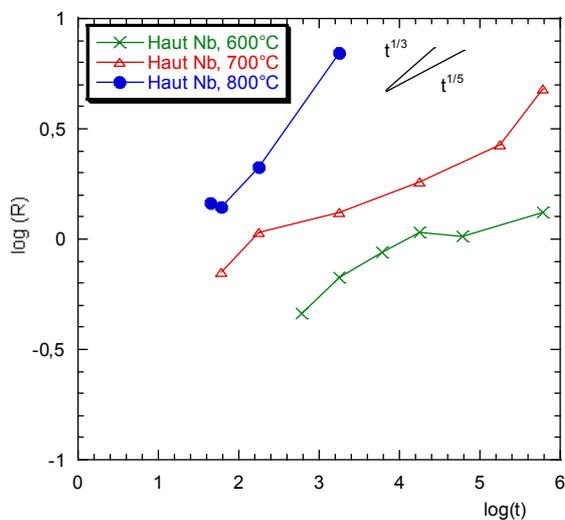


Figure IV. 6 : Rayon moyen en fonction du temps, en échelle logarithmique. Alliage Haut Nb sans prédéformation.

En coalescence, la pente de ces courbes est fonction du mécanisme de coalescence en t^n (cf. Equation I.24) : $t^{1/3}$ pour un mécanisme de coalescence en volume et $t^{1/5}$ pour un mécanisme de coalescence sur les dislocations. La Figure IV. 6 montre que le mécanisme de coalescence évolue d'un mécanisme contrôlé par un échange de soluté via les dislocations à 600°C ($n \approx 0.2$), jusqu'à un mécanisme contrôlé par la diffusion en volume à 800°C ($n \approx 0.35$).

Ces résultats ne permettent pas de déterminer avec précision la valeur de l'exposant n : des mesures sur des états très coalescés seraient nécessaires pour le déterminer, en supposant que cet exposant reste constant tout le long de la coalescence.

Cette figure montre aussi le décalage temporel important entre la cinétique observée à 800°C et celles observées à 600 et 700°C.

IV.1.1.3.2. Influence de la composition

Pour étudier l'influence de la composition sur les cinétiques, nous avons comparé l'évolution des fractions volumiques normées à 1 pour les deux alliages à trois températures, ainsi que celle des rayons moyens (Figure IV. 7).

Lorsque la température augmente, la différence en terme de fraction volumique précipitée et de rayon moyen diminue : à 600 et 700°C, la cinétique de précipitation de l'alliage Haut Nb est environ trois fois plus rapide que celle de l'alliage Bas Nb. A 800°C, nous n'observons plus de différence.

De plus, les rayons sont plus grands pour une teneur de soluté en solution solide plus faible. Cependant, cette différence n'est significative qu'à 600°C.

Remarque : La faible influence de la composition sur le rayon moyen est un grand avantage pour les observations en microscopie en transmission sur des échantillons qui présentent une micro ségrégation en niobium (cf. II.1.1.3). D'après les résultats obtenus ici, la croissance des précipités dans des zones de composition différente est très proche. Ceci nous permet de penser que les mesures conduites en microscopie sont représentatives de l'état de précipitation de l'ensemble de l'échantillon, au moins en ce qui concerne la mesure des tailles.

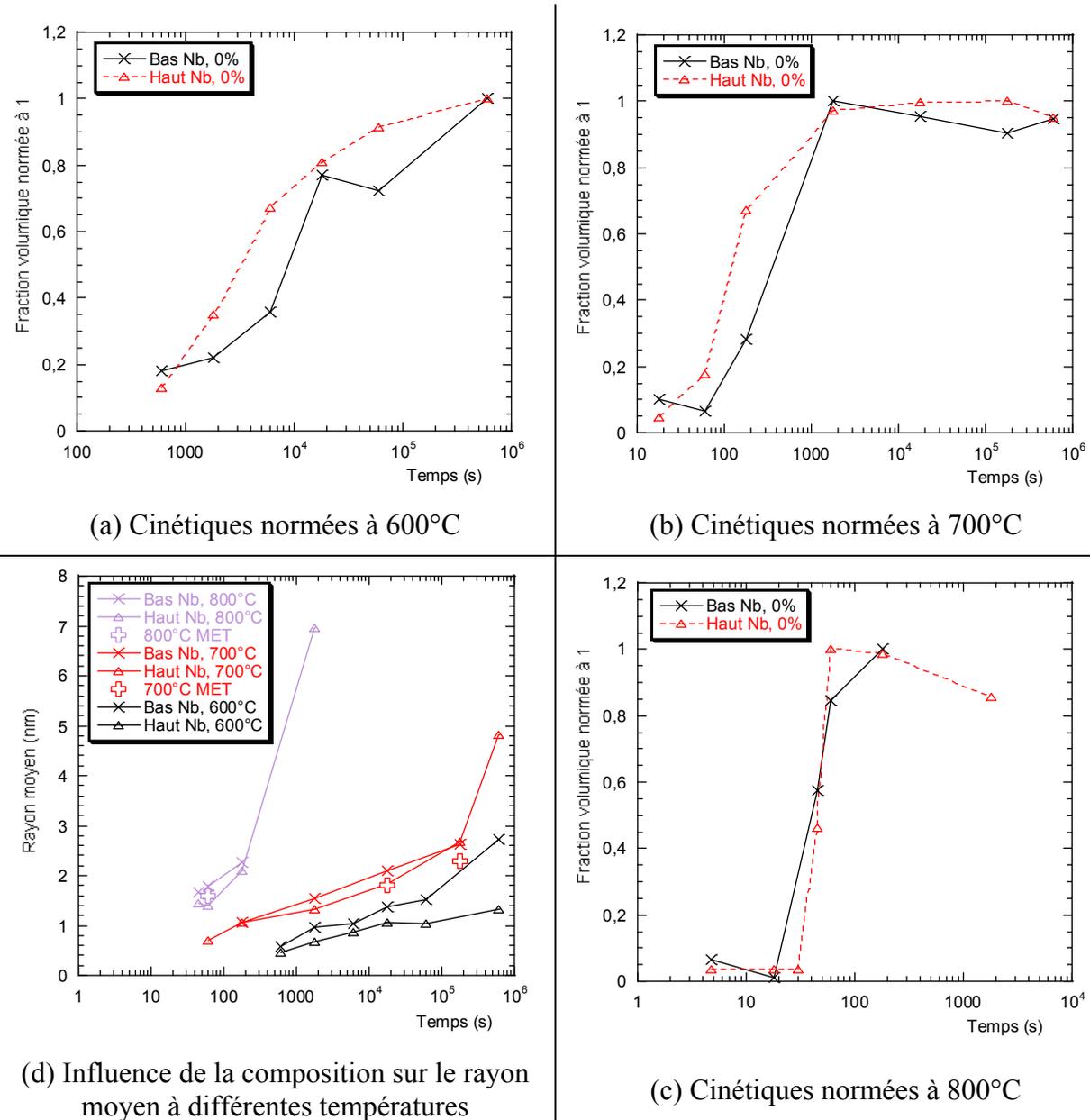


Figure IV. 7 : Comparaison des fractions volumiques normées à 1 et des rayons moyens pour les deux alliages non prédéformés, à trois températures.

Une autre manière de représenter ces résultats consiste à étudier l'évolution de la densité de précipités (Figure IV. 8). Cette courbe montre que la différence de densité de précipités entre les alliages Haut et Bas Niobium diminue lorsque la température augmente. Nous observons par conséquent une influence de la composition de l'alliage importante à basse température, et qui diminue lorsque la température augmente.

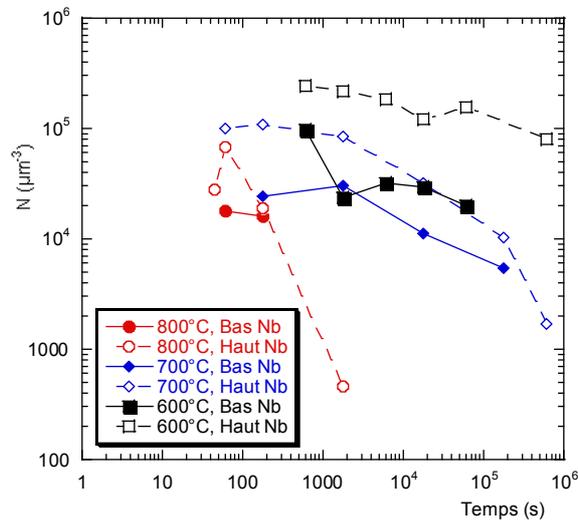


Figure IV. 8 : Evolution du nombre de précipité pour les deux alliages, à trois températures.

Nous pouvons expliquer ce phénomène de la manière suivante : nous avons vu Figure IV. 3 que la fraction volumique maximale atteinte, et donc la solubilité, évolue peu dans la gamme de température étudiée. Ceci signifie que la force motrice pour la précipitation est peu influencée par la température. En outre, une augmentation de la température augmente l'agitation thermique. Par conséquent, à haute température, la combinaison des deux facilite la germination et réduit l'influence de la composition sur les cinétiques. Ce point sera éclairci à l'aide de la modélisation dans le chapitre suivant.

IV.1.1.3.3. Estimation de la densité de dislocations

Une application intéressante des différents résultats obtenus en microscopie en transmission et en diffusion centrale des neutrons est d'estimer la densité de dislocations. Elle peut être calculée par ailleurs à partir des propriétés mécaniques du matériau, mais avec des incertitudes conséquentes. Nous allons ici la déduire directement de nos résultats.

Si l'on suppose que tous les précipités sont situés sur les dislocations, la densité linéique de précipités le long des dislocations N_{Lin} est reliée à la densité volumique de précipités N par $N_{Lin} \cdot \rho = N$, avec ρ la densité de dislocations. Sachant que N est déterminé par l'intermédiaire des résultats de SANS, et que N_{Lin} a été mesuré en MET pour deux états à l'aide de projections stéréographiques (c'est l'inverse de la distance inter précipités présentée Tableau III.6), nous avons alors pour l'état haut Nb recuit 3000 minutes à 700°C l'estimation suivante :

$$\rho = \frac{f_{vol}}{4/3 \pi R_{SANS}^3} * \frac{1}{N_{Lin}} = \frac{8.1 \cdot 10^{-4}}{4/3 \pi (2.7 \cdot 10^{-9})^3} * 19.5 \cdot 10^{-9} \leq 2.10^{14} \text{ m}^{-2} \quad (IV. 1)$$

Cette densité de dislocations est assez élevée par rapport aux estimations proposées dans le même type d'alliages. Elle a en effet été estimée à environ 5.10^{12} m^{-2} après trempe depuis 1250°C par [Bouaziz *et al.*, 1999]. Cependant, la quantité de dislocations introduite pendant la transformation de phase austénite – ferrite reste mal connue et rend par conséquent l'estimation que nous avons proposée possible. D'autant plus que nous verrons par la suite que cette estimation reste cohérente avec les propriétés mécaniques de notre matériau.

Remarque : La densité de dislocations estimée par cette technique et elle aussi soumise aux incertitudes cumulées des différentes mesures, et aussi au fait que l'on ne considère pas dans ce calcul la part de précipités situés sur les joints de grains.

IV.1.1.3.4. Influence de la prédéformation

Les cinétiques obtenues sont présentées Figure IV. 2. Ces courbes montrent que d'une manière générale, 10% de prédéformation par laminage à froid a une faible influence, à la fois sur l'évolution du rayon moyen et sur celle de la fraction volumique précipitée.

Plus précisément, nous pouvons remarquer que l'influence de la déformation est la plus marquée à 600°C où l'on voit nettement que les cinétiques des échantillons prédéformés sont plus rapides aux premiers instants de la précipitation. Nous observons aussi une légère influence sur les rayons qui n'est visible que pour l'alliage Bas Nb, pour lequel on observe que la prédéformation induit une taille de précipités plus faible.

Ces conclusions sont en accord avec les observations menées en microscopie en transmission qui ne montrent pas non plus d'influence importante de la déformation sur la microstructure.

Le fait qu'il y ait si peu d'influence d'une prédéformation sur les cinétiques de précipitation de NbC, quelle que soit la température, peut paraître assez surprenant. En effet, nous savons par l'étude bibliographique que la présence de dislocations facilite la germination de NbC. Deux hypothèses peuvent expliquer pourquoi les cinétiques de précipitation avec et sans prédéformation sont si peu différentes :

- La différence de densité de dislocations entre les états avec et sans prédéformation n'est pas suffisante pour engendrer une différence de comportement significative.
- Il y a une restauration importante des états prédéformés, avant ou pendant la précipitation, qui réduit l'influence de la prédéformation.

Nous allons discuter ces deux hypothèses dans ce paragraphe, à l'aide de résultats d'essais de dureté sur différents états présentés dans le Tableau IV. 2.

	brut de trempe	Prédéformation (10% de laminage à froid)	Recuit 20s à 700°C	Prédéformation puis recuit 20s à 700°C
Dureté HV _{500g}	167	211	176	200
Ecart type	3.9	4.9	7.5	4.5

Tableau IV. 2 : Mesures de dureté pour l'alliage Haut Nb pour différents états, moyenne de 8 mesures.

Différence de densité de dislocations entre les deux états initiaux

L'estimation de la densité de dislocations conduite paragraphe IV.1.1.3.3 est de 2.10^{14} m^{-2} . D'autre part, la contrainte σ est reliée à la densité de dislocations par la relation suivante :

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_{\text{Disloc}} = \sigma_0 + M\alpha\mu b\sqrt{\rho} \quad (IV. 2)$$

σ_0 est la contribution au durcissement de la solution solide et des joints de grains, α est un coefficient caractéristique du matériau et insensible à la microstructure (on prendra ici $\alpha=0.3$), μ est le module de cisaillement ($\mu=83\text{GPa}$), b le vecteur de Burgers et M le facteur de Taylor ($M=3$). Pour l'état non prédéformé, nous obtenons $\sigma_{\text{Disloc}}=264\text{MPa}$. A partir des essais de dureté, nous évaluons alors que $\sigma_0=237\text{MPa}$ en supposant que la contrainte est égale à trois fois la dureté HV mesurée.

Pour l'état prédéformé, $\sigma-\sigma_0=396\text{MPa}$, ce qui correspond à une densité de dislocations de $4.5.10^{14} \text{ m}^{-2}$, à comparer à 2.10^{14} m^{-2} que nous avons obtenu pour l'état non prédéformé.

Cette évaluation simple permet de montrer que l'incrément de densité de dislocations introduit par laminage à froid est faible, compte tenu du fait que la densité de dislocations avant prédéformation est déjà élevée. Par conséquent, cette faible différence de densité de dislocations peut expliquer que le comportement de l'état prédéformé est voisin du non prédéformé.

Restauration pendant le recuit

Un autre mécanisme qui peut permettre d'expliquer la faible différence entre les cinétiques avec et sans prédéformation initiale est la restauration : si la restauration est importante dans l'état prédéformé, elle peut annihiler les dislocations introduites par déformation.

Les résultats des essais de dureté présentés Tableau IV. 2 montrent bien la présence d'une restauration : pour les échantillons non prédéformés, la dureté augmente de 9HV entre l'état brut de trempe et 20 secondes de recuit. Ceci correspond au durcissement par précipitation (si on néglige la restauration dans ce cas). Pour les états prédéformés, la dureté diminue dans le même temps de 11HV, que l'on peut interpréter par une augmentation de 9HV par précipitation et une diminution de 20HV par restauration.

La restauration est très difficile à estimer car les données disponibles sur ce mécanisme sont peu nombreuses dans les aciers. Pour estimer son ordre de grandeur, nous avons utilisé le travail de H. Zurob et C. Hutchinson [Zurob *et al.*, 2002] qui est basé sur le modèle développé par M. Verdier sur des alliages d'aluminium [Verdier, 1996], un des rares modèles à base physique disponible sur la restauration. Ce modèle considère la restauration comme un essai de relaxation de la contrainte interne présente dans le matériau :

$$\frac{d\sigma_i}{dt} = -\frac{64}{9M^2\alpha^2} \frac{\sigma_i^2}{E} v_D \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right) \sinh\left(\frac{\sigma_i V}{kT}\right) \quad (IV. 3)$$

Avec σ_i la contrainte interne, E le module d'Young, v_D la fréquence de Debye, Q l'énergie d'activation du mécanisme de restauration et V le volume d'activation associé. Ce volume d'activation dépend de la densité de dislocations.

Nous ne considérons pas ici l'influence du niobium en solution solide sur la restauration, faute de données disponibles. Cependant, nous pouvons nous attendre à un ralentissement de la restauration en présence de niobium en solution solide.

Pour caler le modèle, nous avons utilisé des données de restauration obtenues dans le fer pur par Paxton [Michalak et Paxton, 1961] (il n'existe pas de données sur les aciers). Ces résultats sont consignés Figure IV. 9a. Sur cette figure, on représente la fraction de contrainte résiduelle $1-R$ en fonction du temps, avec R la fraction restaurée qui est fonction de la contrainte d'écoulement initiale σ_m :

$$1 - R = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_m - \sigma_0} \quad (IV. 4)$$

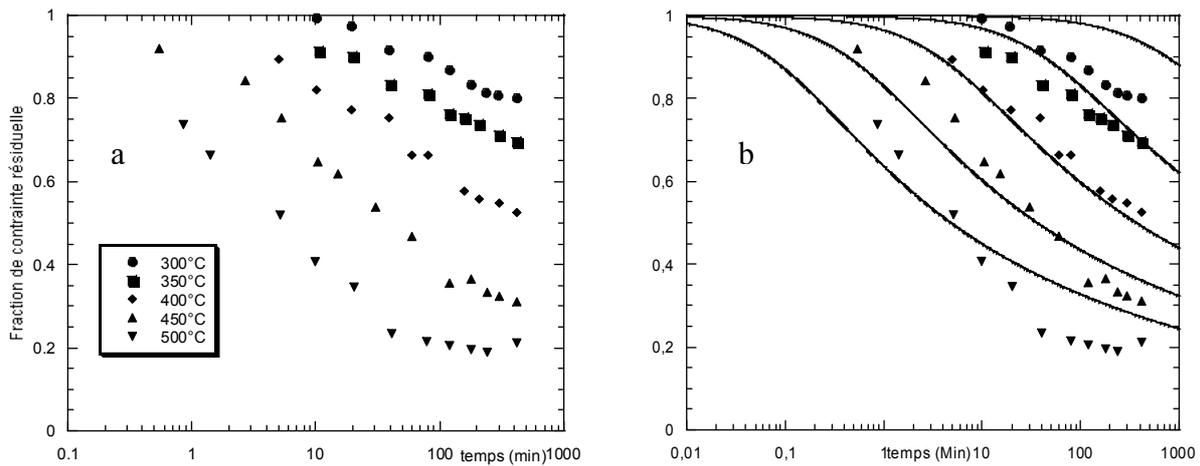


Figure IV. 9 : (a) Fraction de durcissement résiduelle en fonction du temps pour différentes températures. Fer pur déformé de 5% à 0°C. (b) Résultat du calage du modèle (traits pleins).

Les résultats de l'ajustement sont présentés Figure IV. 9(b). L'accord entre le modèle et l'expérience est correct à partir de 350°C avec les paramètres suivants : $V=200b^3$ et $Q=325$ KJ.mol⁻¹.

A partir de ces résultats, nous avons extrapolé le comportement à 700°C pour connaître l'ordre de grandeur de la vitesse de restauration à cette température.

Les densités de dislocations évaluées pour les deux états de prédéformation à l'aide des essais de dureté sont très voisines et engendrent la même cinétique de restauration.

Par conséquent, nous nous plaçons dans un cas où la différence de densité de dislocations initiale entre les états prédéformés et non prédéformés est plus importante que celle évaluée précédemment. Pour cela, nous augmentons la contribution de la matrice et des joints de grains dans le durcissement par l'intermédiaire de σ_0 . Les paramètres choisis sont les suivants :

	σ (MPa)	σ_0 (MPa)	ρ_0 (m ⁻²)
Sans prédéformation	501	400	3.10^{13}
Avec prédéformation	633	400	$1.5.10^{14}$

Tableau IV. 3 : Paramètres choisis pour la restauration, avec ρ_0 la densité de dislocations initiale.

Les résultats obtenus sont présentés Figure IV. 10. En moins de 10 secondes à 600°C, et en moins d'une seconde à 700°C, la densité de dislocations dans l'alliage prédéformé diminue et rejoint l'évolution de celle de l'état non prédéformé. La comparaison de ces évolutions avec

celle de la fraction précipitée aux deux températures montre que la prédéformation n'a pas d'influence sur la précipitation puisque lorsque la précipitation commence, la densité de dislocations est la même dans les deux cas. Cette densité de dislocations diminue ensuite de la même manière.

Cette conclusion est aussi valable à 800°C : la restauration a lieu avant que la précipitation n'ait commencé.

En première approximation, nous pouvons alors décorrélérer la restauration de la précipitation. Par conséquent, la restauration a seulement comme effet de diminuer la densité de dislocations effective en début de précipitation. Ensuite, nous pouvons penser que l'ancrage des dislocations par les précipités va limiter la restauration pendant la précipitation.

L'influence du niobium sur les cinétiques de restauration n'est ici pas prise en compte. Cependant la Figure IV. 10 montre que même si le niobium ralentit de deux décades la restauration, ces conclusions resteront toujours valables.

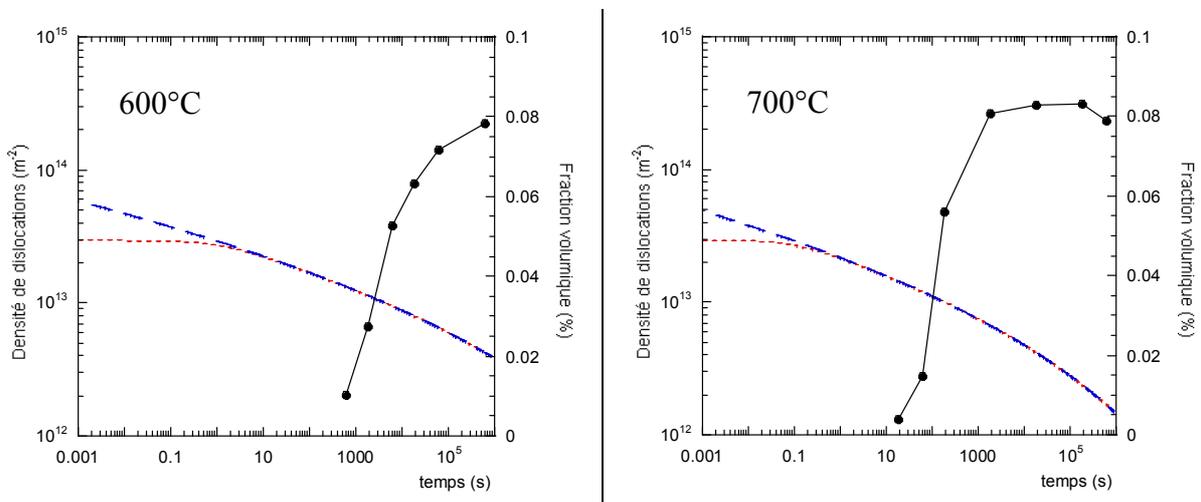


Figure IV. 10 : Comparaison de l'évolution de la densité de dislocations pour l'alliage non prédéformé (pointillés) et pour l'alliage prédéformé (tirets) avec celle de la fraction volumique précipitée au cours d'un recuit pour l'alliage Haut Nb (trait plein).

Synthèse

Nous avons montré dans ce paragraphe que :

- D'une part la différence de densité de dislocations entre les deux états est faible,
- D'autre part, dans le cas où la différence de densité de dislocations est plus importante, les cinétiques de restauration sont confondues lorsque la précipitation commence.

En conclusion, l'incrément de densité de dislocations ajouté par déformation à froid n'est pas suffisamment important pour engendrer des cinétiques de précipitation différentes.

IV.1.1.4. Suivi du bobinage en conditions anisothermes

Les expériences de diffusion centrale des neutrons ont été utilisées pour conduire une simulation de bobinage. Les échantillons ont tous été recuits 65 minutes à 600°C, puis refroidis à trois vitesses différentes (Figure IV. 11). La vitesse de 30°C/h est celle utilisée industriellement.

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau IV. 4. Ils montrent que, plus la vitesse de refroidissement est lente, plus la fraction précipitée est importante en fin de traitement.

De plus, cette précipitation au refroidissement s'effectue à rayon constant, quelle que soit la vitesse de refroidissement. Il est possible que pour une vitesse de refroidissement donnée, le nombre de précipités qui apparaissent pendant le refroidissement (plus petits que le rayon moyen) compensent la croissance des plus gros et ainsi que le rayon moyen reste constant. Cependant, ce cas particulier ne peut être observé pour les trois vitesses de refroidissement.

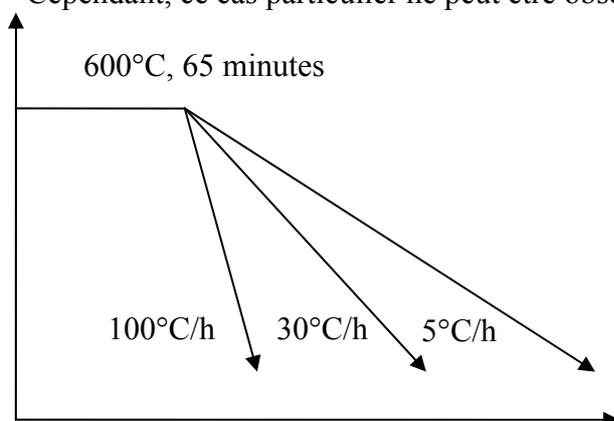


Figure IV. 11 : Simulation de bobinage pour trois vitesses de refroidissement.

Etat	fv (%)	R (nm)
600°C, 65'	0.016	1.15
600°C, 65' puis 100°C/h	0.017	1.20
600°C, 65' puis 30°C/h	0.025	1.20
600°C, 65' puis 5°C/h	0.053	1.20

Tableau IV. 4 : Résultats obtenus en diffusion centrale des neutrons.

Pour mieux comprendre ces mesures, nous pouvons comparer les intensités diffusées pour les quatre états étudiés par l'intermédiaire de la représentation $Iq^2=f(q)$, normées par rapport au maximum de la bosse :

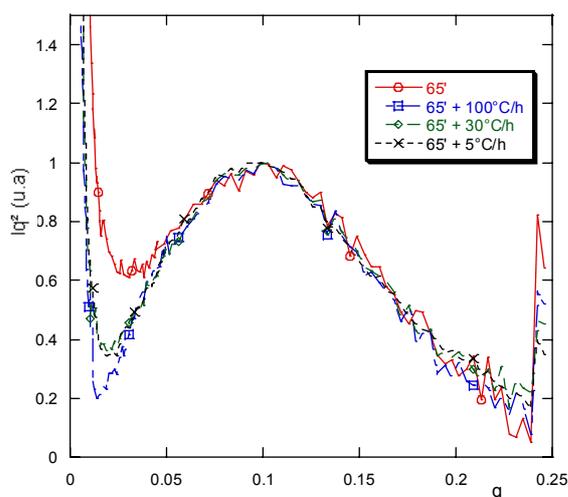


Figure IV. 12 : Comparaison des signaux diffusés, normés par rapport au maximum de la bosse. Alliage Haut Nb recuit à 600°C puis refroidi de manière contrôlée.

Cette représentation montre qu'effectivement le sommet de la bosse en $Iq^2=f(q)$, qui sert à la mesure du rayon moyen, est identique pour les quatre états étudiés. Cependant, nous avons

vu dans le chapitre III que ce sommet dépend à la fois du rayon moyen, de la largeur de distribution et dans une moindre mesure du rapport d'élongement (cf. Figure III.18). Ceci peut expliquer le fait que l'on ne décèle pas d'évolution du rayon moyen.

Il est en effet possible que pendant le refroidissement, la largeur de distribution des précipités augmente alors que le rayon diminue. Ceci pourrait expliquer le fait que l'on n'observe pas d'évolution du sommet de la bosse pendant les refroidissements, et donc pas d'évolution du rayon moyen mesuré en diffusion centrale des neutrons.

Remarque : Les rayons moyens et les fractions volumiques mesurés pendant ce recuit ne sont pas en parfait accord avec les cinétiques isothermes à 600°C présentées précédemment. Cette différence vient certainement du fait que ces échantillons n'ont pas été recuits dans les mêmes conditions. Par contre, les essais de bobinages sont cohérents entre eux et seront comparés qualitativement avec le modèle.

IV.1.1.5. Synthèse

L'utilisation de la diffusion centrale des neutrons a permis de caractériser quantitativement la cinétique de précipitation de NbC dans la ferrite. Nous avons notamment montré que :

- L'évolution des fractions volumiques est en bon accord avec la mesure du niobium précipité par analyses chimiques. Nous pouvons les caractériser depuis la fin de la germination jusqu'à la coalescence.
- L'influence de la température sur les cinétiques montre que le nez de précipitation se situe à environ 800°C. De plus, nous observons une transition entre une coalescence par un échange de soluté via la dislocation à basse température, vers une coalescence via le volume à haute température. Les dislocations ont plus d'influence sur la coalescence à basse température.
- La composition initiale de l'alliage a une influence faible, à la fois sur le rayon moyen et sur la rapidité de l'évolution de la fraction volumique. Cette influence diminue lorsque la température augmente.
- L'influence de la prédéformation est faible sur les cinétiques. Nous avons identifié deux raisons possibles. Tout d'abord, la densité de dislocations présente à l'état brut de trempe est importante. De plus, la restauration qui intervient aux températures considérées atténue beaucoup l'influence de la prédéformation.

IV.2. Précipitation du cuivre dans la ferrite

Nous allons nous intéresser au suivi de la cinétique de précipitation du cuivre dans le fer pour deux alliages différents. Cette caractérisation est conduite par diffusion anormale des rayons X aux petits angles (ASAXS), ex-situ et in-situ, et par pouvoir thermoélectrique (PTE). Des cinétiques isothermes et anisothermes ont été caractérisées.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux cinétiques isothermes obtenues pour deux alliages binaires à 0.8 et 1.4wt% en cuivre. Ensuite, nous détaillerons les recuits anisothermes effectués sur l'alliage à 1.4wt%Cu.

IV.2.1. Introduction

Les résultats de diffusion centrale des rayons X ont été obtenus lors de deux expériences distinctes menées à l'ESRF. La qualité du signal recueilli dans les deux cas a nécessité un traitement différent des données, adapté à chaque expérience.

Fraction volumique

La première expérience a consisté à caractériser l'alliage Fe-0.8%Cu à l'aide de recuits ex-situ. Les conditions expérimentales réunies lors de cette expérience ont permis d'obtenir un signal de qualité, et donc des résultats très précis à l'aide de la méthode de dépouillement présentée dans le chapitre II.

La deuxième expérience a consisté à caractériser l'alliage Fe-1.4%Cu à l'aide à la fois de recuits ex-situ et de recuits in-situ sous le faisceau de rayons X. Cette deuxième expérience n'a pas permis d'obtenir un signal de qualité équivalente à la première expérience. Un problème expérimental a rendu le bruit de fond des mesures pour les grands vecteurs de diffusion trop important pour permettre de déduire de manière fiable la fraction volumique à l'aide de la mesure de l'intensité intégrée. Par conséquent, nous avons décidé de comparer le signal mesuré à celui prédit par une simulation de diffusion par des sphères [Deschamps, 2003], dans la gamme de vecteurs de diffusion où le signal est le plus fort et donc le moins affecté par l'intensité du bruit de fond (le sommet de la bosse en $Iq^2=f(q)$). Cette simulation nous a permis de définir un rapport de proportionnalité entre le maximum de la bosse en $Iq^2=f(q)$ et l'intensité intégrée en fonction du rayon. Ceci permet de suivre l'évolution de la fraction volumique pendant les recuits. Ces simulations ont altéré la calibration absolue des résultats. Ceci nous a conduit à calibrer les fractions volumiques avec des expériences de PTE.

Dans les deux cas, nous estimons une incertitude sur les fractions volumiques de l'ordre de $\pm 15\%$.

Rayon moyen

D'une manière générale, le rayon de Guinier mesuré lors des expériences (cf. chapitre II) est mesuré avec une grande fiabilité compte tenu du fait que l'approximation de Guinier est bien vérifiée : les précipités sont sphériques et la distribution en rayon n'est pas très large [Deschamps, 2003]. L'incertitude est estimée à $\pm 5\%$. Ces rayons sont calibrés à l'aide d'une simulation de l'intensité diffusée par une distribution log-normale de sphères (cf. II.3.1.2.4).

IV.2.2. Essais de PTE et normalisation des résultats

Des essais de pouvoir thermo électrique ont été conduits sur l'alliage à 1.4%Cu que nous avons étudié en diffusion centrale des rayons X. Ces essais ont été réalisés au GEMPPM par M. Perez et G. Covarel, de manière très fine, afin de confronter les deux techniques et de déterminer avec précision la limite de solubilité du cuivre dans le fer dans une large gamme de températures [Perez *et al.*].

Les mesures de PTE permettent de déterminer directement la solubilité du cuivre dans la ferrite en fonction du temps de recuit, et non pas la fraction volumique précipitée. Cette

solubilité peut être convertie en fraction volumique et être ainsi comparée aux fractions volumiques obtenues par diffusion centrale.

Pour permettre d'obtenir des solubilités voisines pour les deux techniques, notamment en ce qui concerne les traitements thermiques anisothermes qui seront présentés par la suite, nous avons multiplié les fractions volumiques obtenues en SAXS par un facteur constant égal à 0.85, compatible avec la précision de $\pm 15\%$ de ces mesures. Les résultats obtenus par les deux techniques (PTE et SAXS normé) sont présentés Figure IV. 13.

La comparaison des cinétiques obtenues par les deux techniques montre un bon accord aux deux températures les plus basses.

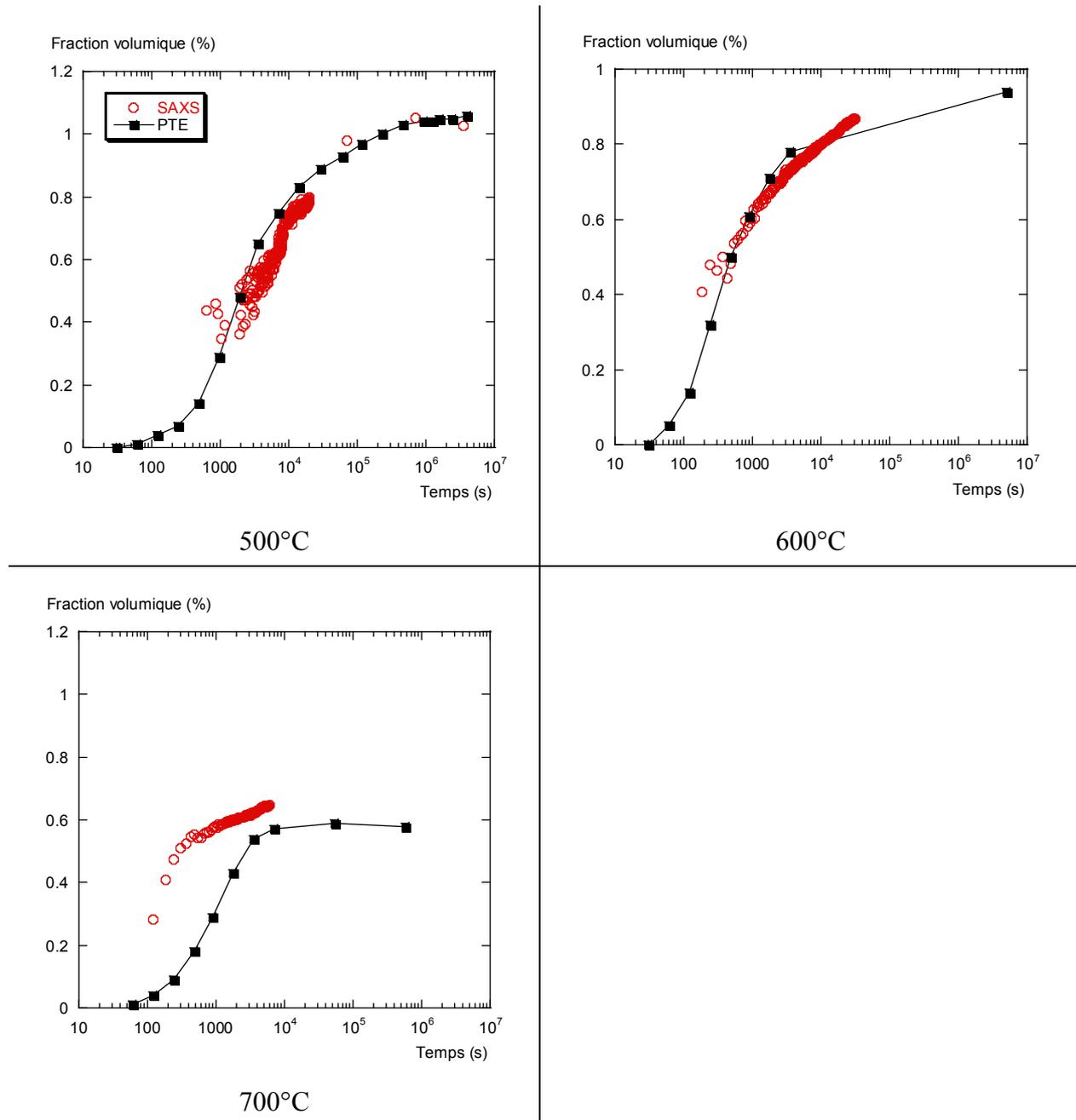


Figure IV. 13 : Comparaison des fractions volumiques déduites des essais de PTE avec celles mesurées en SAXS, après correction. Alliage Fe-1.4%Cu.

Par contre, nous observons une différence significative de vitesse de précipitation à 700°C. Cette différence peut s'expliquer par la différence de vitesse de montée en température des deux techniques. Les essais de PTE ont été conduits en bain de sel où la vitesse de montée en température est quasiment instantanée. Par contre, les expériences de diffusion centrale in-situ nécessitent environ 80 secondes pour que l'échantillon soit en température. De plus, comme l'on passe devant le nez de précipitation pour arriver jusqu'à 700°C, il est probable que des germes commencent à se former à plus basse température et croissent très rapidement à 700°C. Par conséquent, cette différence de vitesse de cinétique peut refléter l'influence de la vitesse de montée en température. Ce point particulier sera discuté à l'aide de la modélisation.

D'autre part, la solubilité du cuivre dans le fer diminue fortement lorsque la température diminue. Nous pouvons comparer les solubilités obtenues par Salje [Salje et Feller-Kniepmeier, 1977] avec celles issues des expériences de PTE à 6 températures entre 500 et 700°C.

Remarque : Il n'existe pas de mesures fiables de la solubilité du cuivre dans le fer entre 500 et 600°C. En première approximation, nous extrapolerons celle proposée par Salje, valables entre 690 et 760°C (cf. Tableau I.6).

Cette comparaison montre que nos expériences donnent une solubilité du cuivre dans le fer largement supérieure à celle proposée par la bibliographie. L'écart se réduit à haute température, là où la solubilité de Salje n'est pas extrapolée.

La solubilité obtenue en PTE à 500°C a été confirmée par une mesure conduite en sonde atomique tomographique au GPM-Rouen par H. De Monestrol (Figure IV. 14).

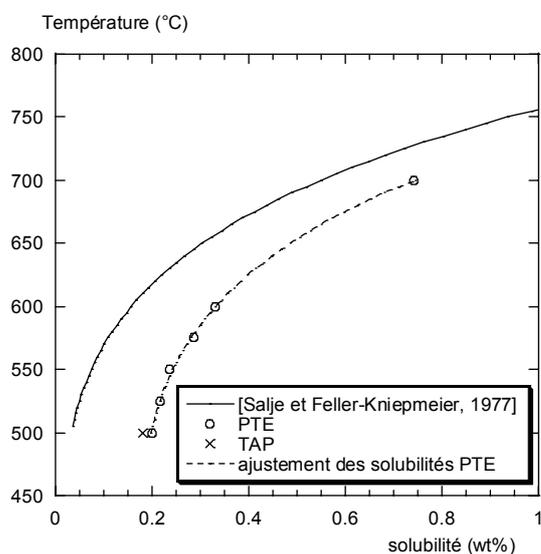


Figure IV. 14 : Evolution de la limite de solubilité en fonction de la température, déterminée par PTE et TAP sur l'alliage Fe-1.4%Cu. La solubilité extrapolée de la bibliographie est aussi reportée.

Le fait que la solubilité du cuivre dans le fer soit plus importante que celle déterminée par Salje n'est pas nouveau. L'étude de la précipitation du cuivre par diffusion centrale des neutrons par [Mathon, 1995] avait déjà abouti à la même conclusion.

Les solubilités mesurées par PTE permettent de définir la variation de la solubilité en fonction de la température suivante : $\log_{10}[\text{Cu}]^{\% \text{pds}} = \frac{5536870}{T^2} - \frac{15011.45}{T} + 9.45104$

Les mesures de solubilité en PTE ont été conduites à des temps où la taille des précipités n'est pas suffisamment importante pour négliger l'effet Gibbs Thomson. Nous pouvons alors déduire la solubilité à l'équilibre en corrigeant les solubilités mesurées de cet effet à l'aide des rayons des expériences de SAXS et pour une énergie d'interface de 0.4 J.m^{-2} (cf. Equation I.13). En pratique, cela conduit à une correction d'environ 6% à 500°C et de 1% à 600 et 700°C (Tableau IV. 5).

	Solubilité PTE mesurée (wt%)	Solubilité PTE sans effet Gibbs Thomson (wt%)
500°C	0.20	0.19
600°C	0.33	0.33
700°C	0.74	0.74

Tableau IV. 5 : Comparaison des solubilités déduites des mesures de PTE avec celles corrigées de l'effet Gibbs Thomson.

La prise en compte de l'effet Gibbs Thomson conduit à un nouvel ajustement sur les trois mesures dont le rayon est disponible :

$$\log_{10}[\text{Cu}]^{\% \text{pds}} = \frac{5174747}{T^2} - \frac{14244.25}{T} + 9.040227 \quad (IV. 5)$$

C'est ce dernier ajustement qui sera utilisé pour le calage du modèle.

IV.2.3. Cinétiques isothermes

IV.2.3.1. Influence de la température

IV.2.3.1.1. Alliage Fe – 0.8%Cu

La Figure IV. 15 présente les cinétiques de précipitation obtenues pour l'alliage Fe-0.8%Cu, à trois températures différentes, par l'intermédiaire de mesures ex-situ.

Ces résultats montrent tout d'abord que les cinétiques s'accélèrent entre 400°C et 500°C : A 400°C , la cinétique de précipitation est très lente et possède des rayons très petits alors qu'à 500°C , la fraction volumique d'équilibre est atteinte plus rapidement, en environ 200 heures.

D'autre part, l'évolution des fractions volumiques à 500 et 600°C est quasiment identique. Ceci montre que le nez de la courbe TTT se situe probablement dans cette gamme de température.

L'évolution décroissante de la densité de précipités montre que quelle que soit la température, nous caractérisons la croissance et la coalescence des précipités.

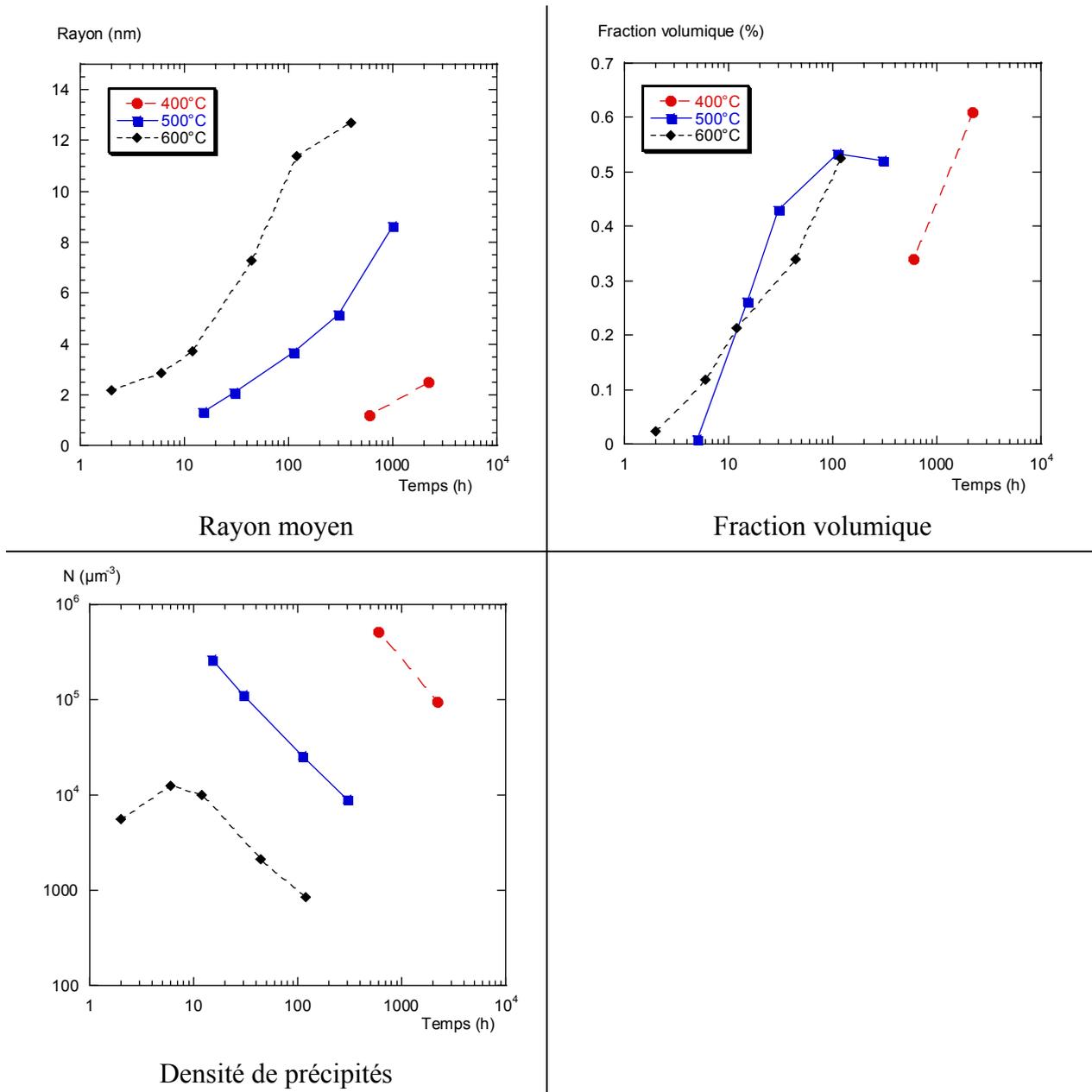


Figure IV. 15 : Evolution des paramètres microstructuraux en fonction de la température de recuit. Alliage Fe-0.8%Cu.

IV.2.3.1.2. Alliage Fe – 1.4%Cu

La Figure IV. 16 présente les cinétiques de précipitation de l'alliage Fe-1.4%Cu à différentes températures.

Nous pouvons remarquer le très bon accord entre les résultats obtenus ex-situ et ceux obtenus in-situ pour le recuit à 500°C, à la fois en ce qui concerne l'évolution du rayon moyen et celle de la fraction volumique. Ceci montre que la température à laquelle les échantillons sont recuits in-situ est très proche de celle utilisée pour les recuits en four conventionnel.

Les cinétiques obtenues aux trois températures ne permettent pas de caractériser les tous premiers instants de la précipitation : lorsque le signal devient suffisamment intense pour

permettre une mesure correcte, nous sommes environ à la moitié de la fraction volumique d'équilibre. Nous caractérisons alors la fin de la germination, la croissance et la coalescence.

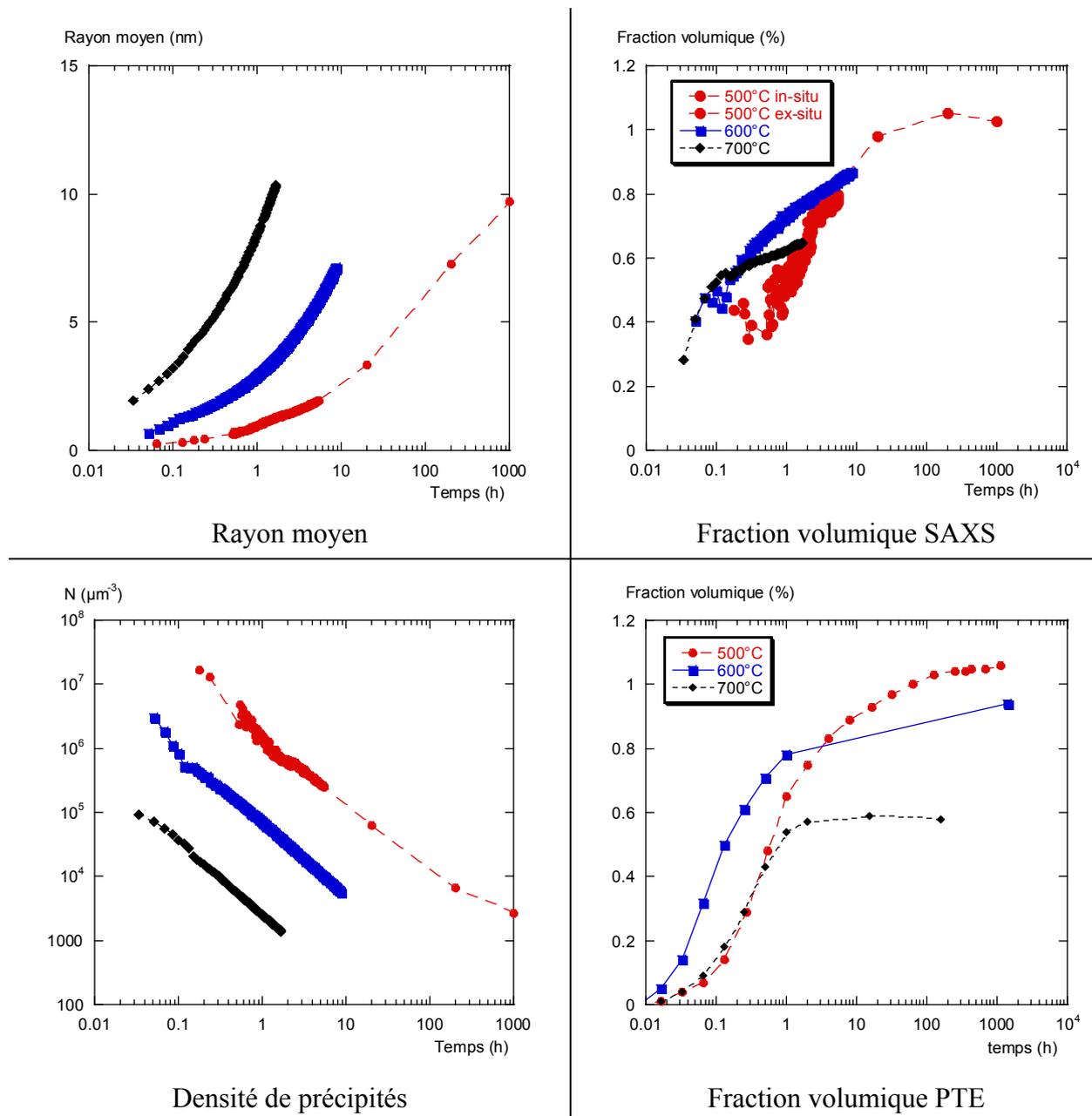


Figure IV. 16 : Evolution des paramètres microstructuraux en fonction de la température de recuit. Alliage Fe-1.4%Cu.

Il faut souligner ici que même pendant des essais in-situ, il est difficile de caractériser des états qui possèdent un rayon moyen très petit. Ceci limite l'efficacité de cette technique dans les tous premiers instants. Nous pouvons cependant estimer, par l'évolution du rayon moyen, que le rayon de germination diminue avec la température.

D'une manière générale, les résultats obtenus en diffusion centrale montrent une accélération des cinétiques entre 500 et 600°C, avec ensuite une vitesse identique pour 600 et 700°C qui semble indiquer que le nez de la courbe TTT se situe entre ces deux températures. Nous pouvons comparer ce résultat avec les cinétiques obtenues à partir des essais de PTE dont la vitesse de montée en température est instantanée. Si l'on suppose toujours que la

différence de comportement à 700°C est due à la vitesse de montée en température, nous voyons alors que la vitesse de montée a beaucoup d'influence sur la position du nez de la courbe TTT.

La Figure IV. 17 présente le comportement en coalescence de l'alliage dans deux représentations différentes. La coalescence des précipités s'effectue selon la théorie LSW (Equation I.11) : $R^3 - R_0^3 = Kt$. Nous pouvons alors représenter cette coalescence soit en $R^3 = f(t)$ pour calculer la valeur de K, soit en $\log(R) = f(\log(t))$ pour comparer la valeur de l'exposant aux différentes températures.

Pour les trois températures, l'évolution du rayon moyen en fin de croissance et en coalescence se fait en $t^{1/3}$, symbolisé aussi par une diminution de la densité de précipités. Ceci atteste du respect de la théorie LSW.

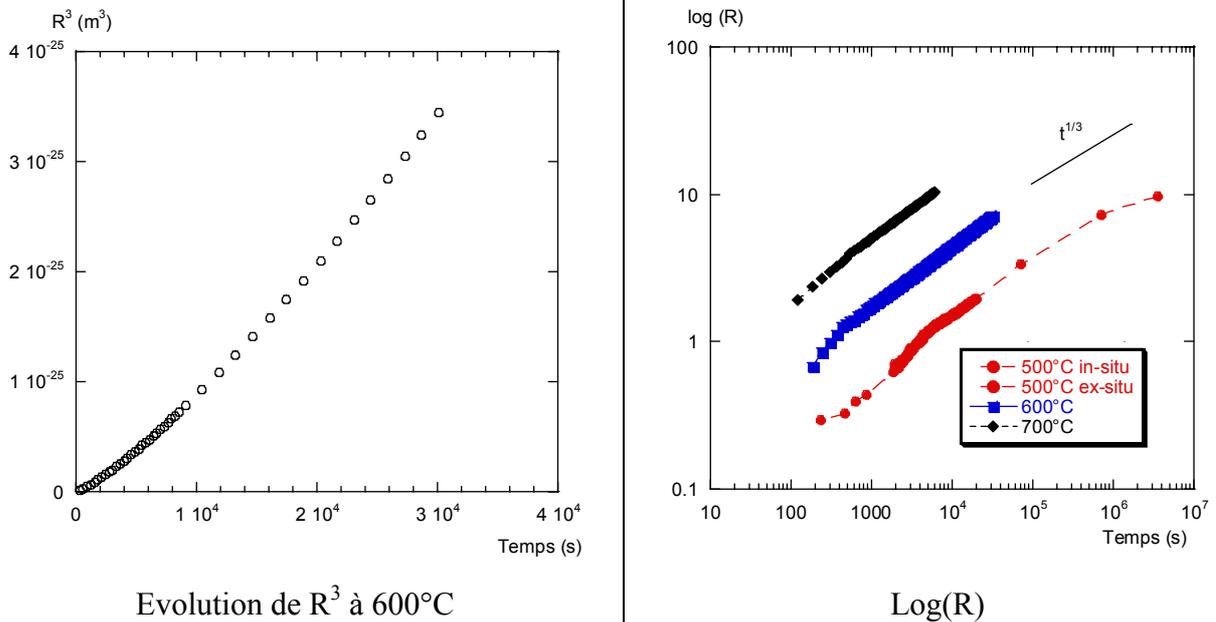


Figure IV. 17 : Comportement en coalescence de l'alliage Fe-1.4%Cu.

Comparaison avec la bibliographie

La plupart des études présentes dans la bibliographie sur le binaire Fe-Cu ont été conduites à 500°C, pour des compositions variables (cf. Annexe I).

Nous pouvons alors comparer les résultats des études conduites à 500°C pour des compositions voisines de 1.4%Cu. La Figure IV. 18 présente la comparaison entre les résultats de cette étude (SAXS et PTE) et la bibliographie. Nous remarquons que l'évolution du rayon moyen est très proche des études présentes dans la bibliographie. Par contre, l'évolution de la fraction volumique montre l'apport du PTE et de la diffusion centrale sur la fiabilité des résultats obtenus. Les expériences in-situ de diffusion centrale, ainsi que les expériences de PTE, permettent d'obtenir des résultats peu dispersés par rapport aux résultats obtenus par les études précédentes.

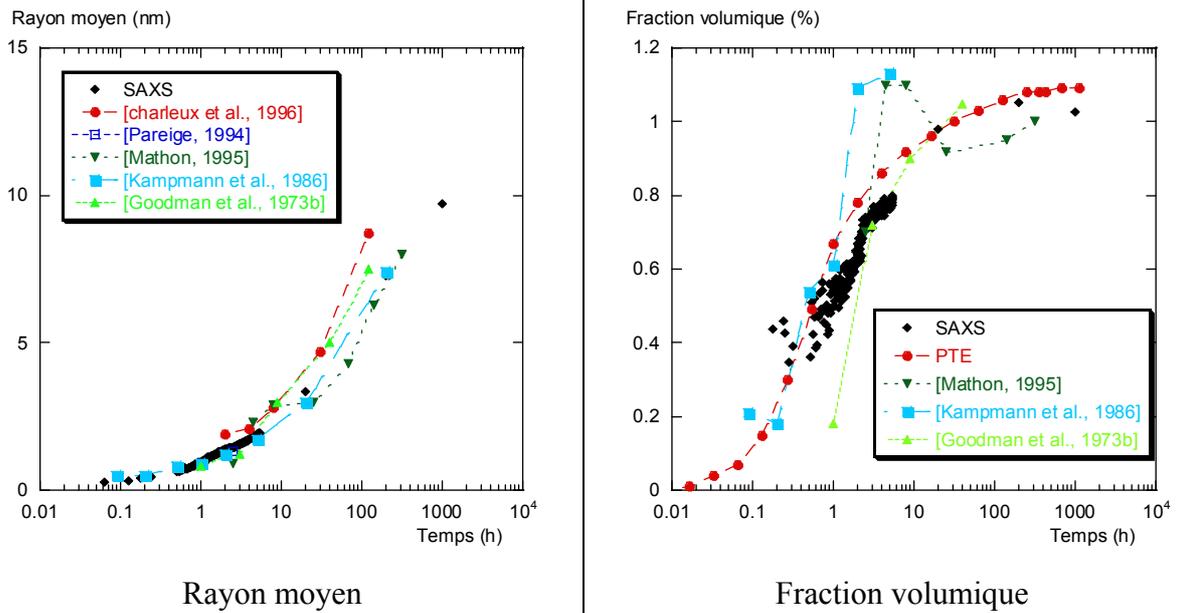


Figure IV. 18 : Comparaison des résultats présents dans la bibliographie caractérisant des cinétiques de précipitation à 500°C, pour des compositions voisines de 1.4wt%Cu.

IV.2.3.2. Influence de la composition

La Figure IV. 19 présente l'évolution du rayon moyen et de la fraction volumique normée à 1, pour les deux alliages à 500°C. Nous pouvons voir que l'alliage le plus concentré en cuivre possède une cinétique de précipitation plus rapide d'environ une décade.

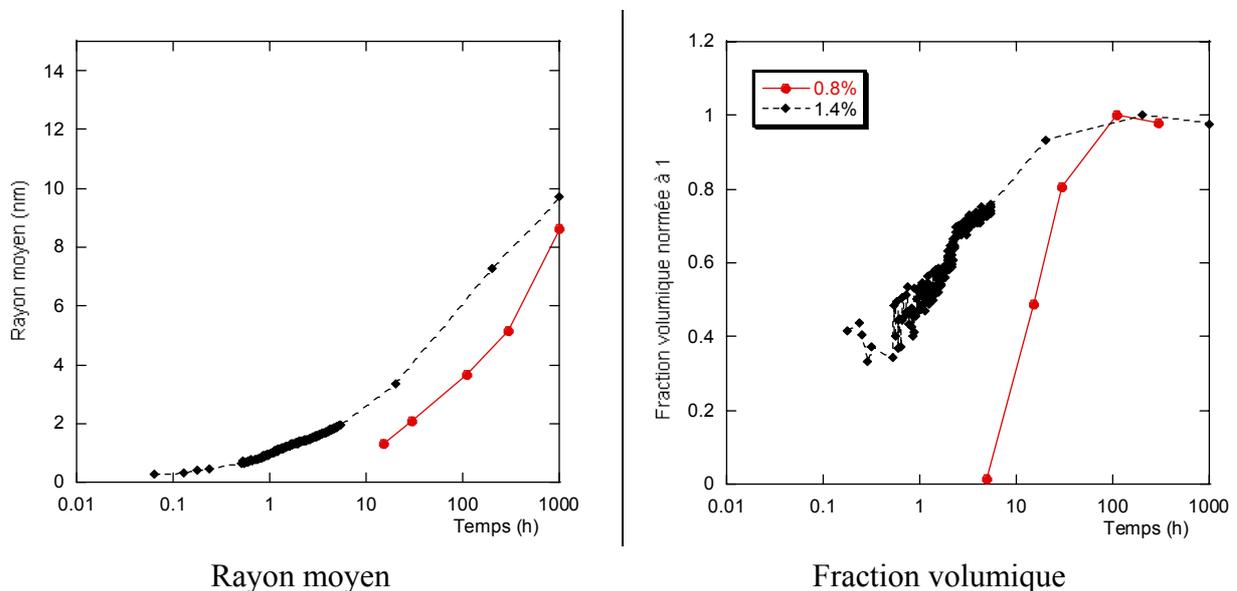


Figure IV. 19 : Comparaison des évolutions du rayon moyen et de la fraction volumique à 500°C pour les deux alliages.

Nous remarquons aussi que les rayons mesurés pour l'alliage le plus chargé sont plus grands. Ceci est étonnant compte tenu du fait qu'une augmentation de la force motrice est accompagnée d'une diminution du rayon de germination.

L'analyse des comportements en coalescence Figure IV. 20 montre que les pentes sont légèrement différentes. Le calcul de ces pentes en $R^3=f(t)$ montre un rapport 3 entre le facteur $D*\gamma$ de l'alliage à 1.4%Cu et celui de l'alliage à 0.8%Cu (cf. Equation I.15).

Par conséquent, nous pouvons penser que l'énergie d'interface et/ou le coefficient de diffusion sont différents d'un alliage à l'autre. Cette différence de comportement ne peut qu'être due à la présence de carbone et de manganèse dans l'alliage à 0.8%Cu. Cependant, plusieurs auteurs ont montré que ces deux éléments ont tendance à accélérer la cinétique de précipitation du cuivre dans le fer [Guelton, 1998; Deschamps *et al.*, 2003].

Nous essaierons d'éclaircir ce point à l'aide de la modélisation.

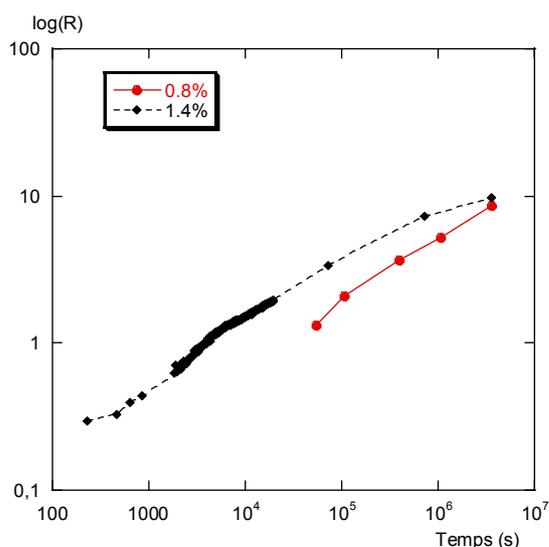


Figure IV. 20 : Comparaison de l'évolution du rayon moyen en fonction du temps pour les deux alliages à 500°C.

IV.2.3.3. Synthèse

L'alliage Fe-0.8%Cu a été caractérisé à trois températures par SAXS. Les résultats permettent de situer le nez de précipitation entre 500 et 600°C. De plus, nous observons une coalescence des précipités conforme à la théorie LSW.

En ce qui concerne l'alliage Fe-1.4%Cu, la comparaison des résultats obtenus en SAXS in-situ et ex-situ (calibrés avec des essais de PTE), avec des résultats de PTE montre un bon accord entre les deux techniques. Il semble que la différence de cinétique à 700°C soit due à la différence de montée en température que subissent les échantillons dans les deux techniques. Cette influence de la vitesse de montée en température a une influence sur la position du nez de la courbe TTT.

Enfin, la comparaison des cinétiques obtenues à 500°C pour l'alliage Fe-1.4%Cu avec les résultats disponibles dans la bibliographie montre un bon accord.

IV.2.4. Cinétiques anisothermes

Nous avons conduit des essais anisothermes in-situ sur l'alliage Fe-1.4%Cu. Nous allons présenter le principe de ces essais, et ensuite détailler les résultats obtenus.

IV.2.4.1. Principe

Un essai anisotherme typique est présenté Figure IV. 21. Ce type d'essai, dit de « réversion », est largement utilisé dans les alliages d'aluminium pour étudier la dissolution des zones GP métastables au profit de la phase stable [Gueffroy et Löffler, 1981a; b; Nicolas, 2002]. Ces traitements de réversion permettent de mieux caractériser les effets de traitements thermiques complexes. Ils n'ont, à notre connaissance, jamais été étudiés dans le cas des aciers.

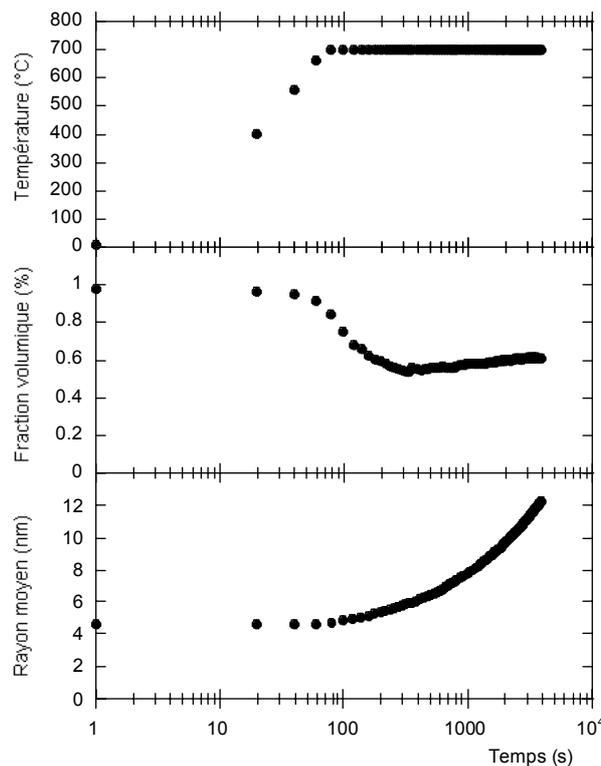


Figure IV. 21 : Evolution de la fraction volumique et du rayon moyen pendant la réversion à 700°C d'un état recuit 20 heures à 500°C. Alliage Fe-1.4%Cu. Le profil de température de l'essai est aussi présenté. Il montre que la mise en température dure environ 80s.

Dans notre cas, l'objectif est de décorrélérer l'étape de germination – qui est la plus critique à caractériser et à modéliser – des deux autres étapes de la précipitation, et ainsi permettre un ajustement plus fin des modèles de précipitation. En effet, dans les traitements thermiques isothermes précédents, la cinétique globale résulte de l'ensemble de ces trois mécanismes.

Pour cela, nous portons le plus rapidement possible une population de précipité existants à une température plus élevée (ici après un recuit de 20 heures à 500°C). En pratique le four que nous utilisons permet une vitesse de montée en température d'environ $9^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$. La température est ensuite gardée constante.

Ce traitement thermique est conduit in-situ sous le faisceau de rayons X. Ceci permet de suivre l'évolution de la fraction volumique et du rayon moyen en temps réel et de manière très précise. Les mécanismes présents lors de ces essais peuvent être interprétés à partir de la comparaison entre le rayon moyen des précipités et le rayon critique donné par l'équation I.8 [Nicolas et Deschamps, 2003]. Le rayon critique est notamment influencé par deux facteurs :

- La température : lorsque la température augmente, le rayon critique augmente aussi, les précipités stables deviennent alors instables et se dissolvent.

- La concentration en solution solide : à une température donnée, le rayon critique diminue lorsque la concentration en solution solide augmente. Par conséquent, pendant une dissolution, les précipités qui étaient alors instables peuvent redevenir stables.

La combinaison de ces deux facteurs permet d'expliquer le comportement en réversion de nos alliages :

- Lorsqu'on augmente brutalement la température, le rayon critique augmente lui aussi. Les précipités deviennent alors sous critiques et se dissolvent.
- Pendant la dissolution, la concentration en solution solide augmente. Ceci provoque une diminution du rayon critique. Lorsque ce rayon critique devient plus petit que la taille d'une partie des précipités restants, ces précipités commencent à croître aux dépens des précipités plus petits, c'est la coalescence.

Pendant la dissolution, les précipités les plus petits se dissolvent plus rapidement que les plus gros. Ceci entraîne une dissolution générale de tous les précipités avec une faible variation du rayon moyen.

De plus, le minimum de fraction volumique est la conséquence de la redistribution du soluté entre les précipités et la matrice.

Nous pouvons noter que malgré la vitesse rapide de montée en température, une partie de la dissolution des précipités se passe pendant cette montée. Ce qui empêche de définir cet essai comme un essai isotherme (il faudra tenir compte de cette montée en température lors de la modélisation des cinétiques).

IV.2.4.2. Influence de la température de réversion

La Figure IV. 22 présente l'évolution de différents paramètres microstructuraux lors de la réversion d'un état recuit 20 heures à 500°C, pour trois températures différentes.

Pour les trois températures, nous observons des comportements similaires : une dissolution très rapide d'une partie des précipités existants, suivie d'une coalescence de ces précipités, plus ou moins importante selon la température. Pendant ce recuit, nous observons aussi une diminution de la densité de précipités qui est due dans un premier temps à la dissolution des précipités, et ensuite à la coalescence.

Remarque : Il est difficile de conclure ici sur la présence de nouveaux précipités qui auraient pu germer et croître et ainsi contribuer à l'évolution de la fraction volumique. A priori, l'augmentation de la fraction volumique est seulement due à la coalescence des précipités restants après la dissolution.

Dans les trois cas, la dissolution est seulement partielle. Elle augmente avec la température de réversion. Le temps correspondant au minimum de fraction volumique change peu avec la température de réversion.

Pendant l'étape de coalescence, la fraction volumique tend vers la fraction volumique d'équilibre à cette température, tandis que le rayon moyen augmente rapidement. Le temps que le système met pour arriver à l'équilibre est d'autant plus long que la température est basse, à cause de la diffusion.

La fraction volumique d'équilibre diminue lorsque la température augmente, comme le décrit le solvus du diagramme de phase Fe-Cu (cf. Figure I.20).

Aux temps longs, le rayon moyen suit une loi en $t^{1/3}$, caractéristique de la théorie LSW de coalescence en volume.

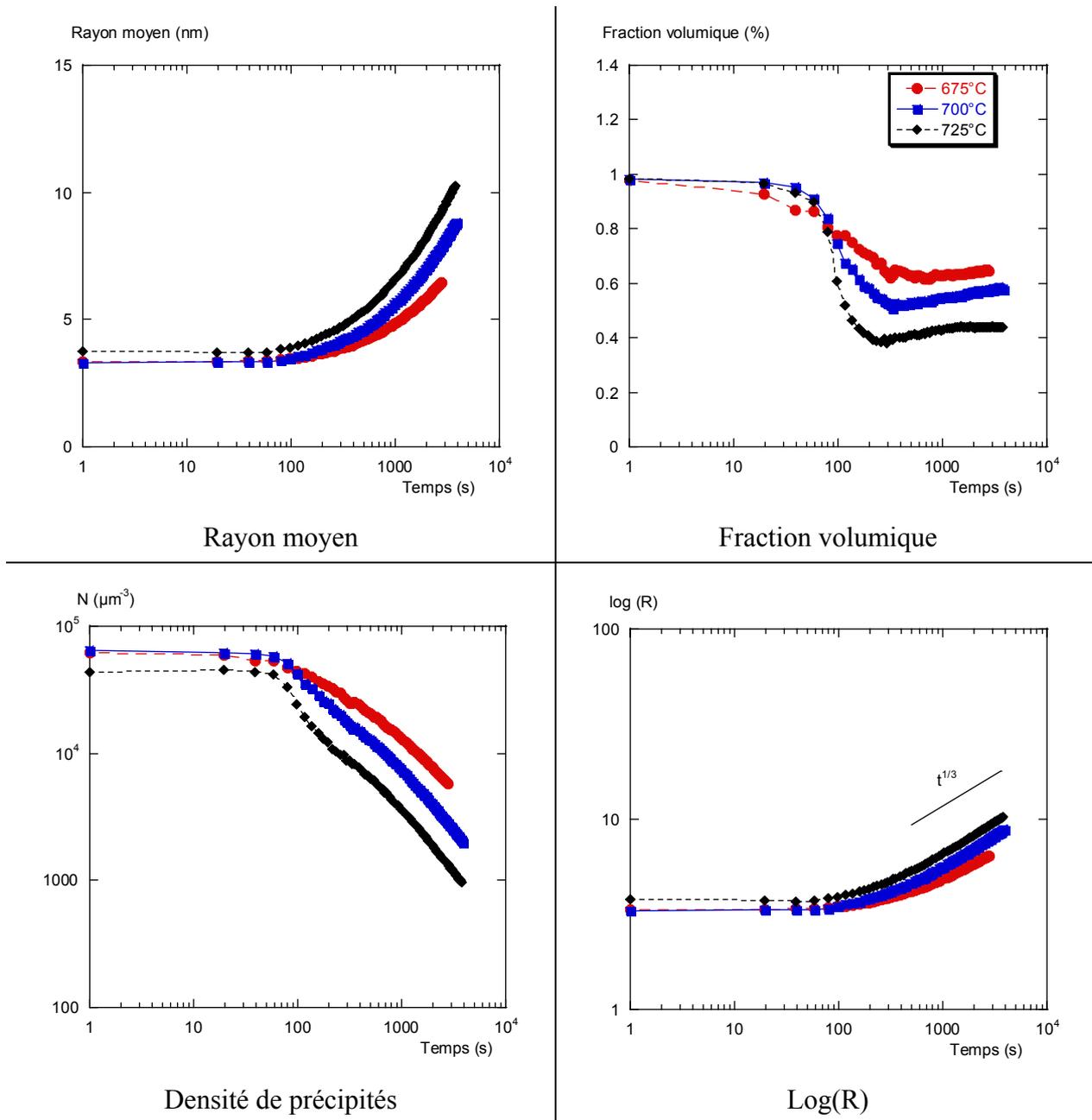


Figure IV. 22 : Evolution des paramètres microstructuraux en fonction de la température de réversion. Etat initial : Alliage Fe-1.4%Cu recuit 20 heures à 500°C.

IV.2.4.3. Influence de l'état initial

Nous avons conduit des essais de réversion à 725°C, pour deux états initiaux qui se situent à différentes étapes du processus de précipitation (cf. Figure IV. 16) :

- En fin de germination : recuit de 2 heures à 500°C,
- En croissance : recuit de 20 heures à 500°C (celui utilisé précédemment),

Les résultats obtenus sont présentés Figure IV. 23.

Nous observons une dissolution des précipités plus importante pour l'état recuit 2 heures : cette dissolution est suivie d'une forte coalescence, caractérisée par une augmentation de la fraction volumique et du rayon moyen, pour atteindre la fraction volumique d'équilibre en fin d'expérience. Pour cet état, la dissolution possède une discontinuité qui se voit nettement dans l'évolution du rayon moyen. Elle peut être le signe de la transformation de phase depuis la phase cubique centrée métastable vers la phase cubique à faces centrées stable.

Pour les deux essais, la coalescence obéit à une évolution du rayon moyen en $t^{1/3}$.

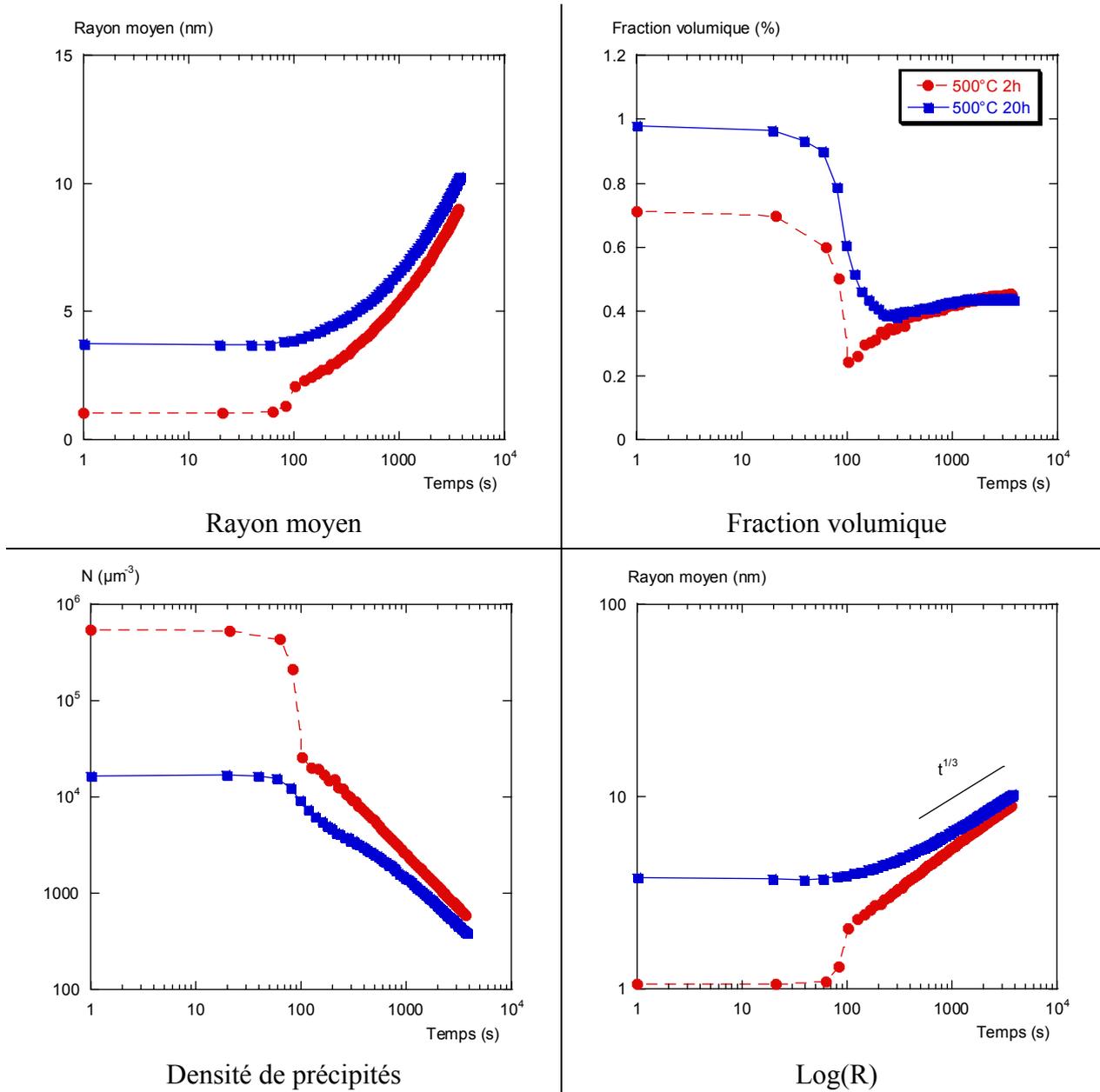


Figure IV. 23 : Evolution des paramètres microstructuraux au cours d'un traitement de réversion à 725°C pour trois états initiaux différents. Alliage Fe-1.4%Cu.

IV.2.4.4. Synthèse

Différents essais de réversions ont été conduits, à différentes températures et pour différents états initiaux. Ces essais montrent un comportement classique pour ce type de traitement thermique : dissolution des précipités existants sans modification notable du rayon moyen, puis coalescence des précipités restants jusqu'à l'équilibre.

Ces essais ont montré des comportements en coalescence conformes à la théorie LSW.

En ce qui concerne la réversion de l'état recuit 2 heures à 500°C, la baisse très abrupte de la fraction volumique est attribuée à la transformation de phase entre la phase métastable cc et la phase stable cfc.

Ces essais de réversion montrent des différences significatives de comportement, que ce soit en fonction de la température de réversion, ou en fonction de l'état initial. Ils nous permettront par conséquent de calibrer le modèle par classe Multipreci sur les étapes de croissance et de coalescence, indépendamment de l'étape de germination.

IV.3. Conclusion

Ce chapitre a été consacré au suivi quantitatif des cinétiques de précipitation du carbure de niobium et du cuivre dans la ferrite. De nombreux résultats ont été obtenus, parmi lesquels différents résultats marquants :

Précipitation du carbure de niobium

- Après calibration, l'évolution de la fraction volumique mesurée en diffusion centrale des neutrons est en très bon accord avec celle déduite des analyses chimiques du niobium précipité.
- L'influence de la température sur les cinétiques montre une transition entre un régime de coalescence par diffusion du soluté le long des dislocations, vers un échange de soluté via le volume.
- La composition initiale de l'alliage, ainsi que la prédéformation ont une faible influence sur les cinétiques.

Précipitation du cuivre

- Après calibration, la technique de diffusion centrale des rayons X est en bon accord avec le pouvoir thermoélectrique en ce qui concerne le suivi de la fraction volumique précipitée. Le PTE permet de mesurer pour la première fois la solubilité du cuivre dans le fer pour des températures inférieures à 700°C.
- Nous observons un comportement différent entre les essais de SAXS et ceux de PTE à 700°C, qui est attribué à la différence de vitesse de montée en température des deux techniques.
- Les cinétiques isothermes et anisothermes obtenues montrent un comportement en coalescence qui obéit à la théorie LSW.

Les résultats obtenus sur ces deux systèmes vont permettre d'utiliser la modélisation pour améliorer la compréhension du phénomène de précipitation.

Chapitre V : Modélisation des cinétiques de précipitation de NbC et de Cu dans la ferrite

V.1. Modélisation de la précipitation hétérogène de NbC	156
V.1.1. Présentation du modèle	156
V.1.1.1. Objectif et architecture du modèle	156
V.1.1.2. Hypothèses	156
V.1.2. Description du modèle	157
V.1.2.1. Germination et croissance	157
V.1.2.2. Croissance et coalescence	161
V.1.2.3. Passage d'un régime à l'autre.....	163
V.1.3. Ajustement du modèle.....	163
V.1.3.1. Ajustements sur les expériences.....	163
V.1.3.2. Etude paramétrique	166
V.1.3.3. Exemple : évolution des différents paramètres de la modélisation.....	170
V.1.4. Discussion : utilisation du modèle	172
V.1.4.1. Améliorations par rapport au modèle homogène	172
V.1.4.2. Prédiction du modèle pour d'autres aciers Fe-Nb-C.....	173
V.1.4.3. Influence du temps de montée en température.....	174
V.1.4.4. Résultats en anisotherme : Suivi du bobinage.....	175
V.1.4.5. Discussion des hypothèses du modèle	176
V.1.5. Synthèse : Précipitation dans le système Fe-Nb-C.....	180
V.2. Modélisation de la précipitation du cuivre	180
V.2.1. Introduction : Méthode suivie	180
V.2.2. Ajustement avec les expériences anisothermes.....	180
V.2.2.1. Etude paramétrique	180
V.2.2.2. Ajustements sur les expériences.....	181
V.2.3. Discussion	183
V.2.3.1. Cinétiques isothermes	184
V.2.3.2. Influence de la vitesse de montée en température.....	184
V.2.3.3. Influence de la composition	186
V.2.3.4. Ajustement sur les fractions volumiques	186
V.2.4. Synthèse : précipitation dans le système Fe-Cu.....	187
V.3. Conclusion du chapitre	188

Chapitre V : Modélisation des cinétiques de précipitation de NbC et de Cu dans la ferrite

Ce chapitre est consacré à la modélisation des cinétiques de précipitation de NbC et de Cu dans la ferrite. Il se divise en deux parties :

Dans un premier temps, nous allons développer l'approche que nous avons choisie pour décrire la précipitation hétérogène de NbC sur les dislocations. Cette modélisation est ensuite confrontée aux résultats expérimentaux. Enfin, une discussion des hypothèses et des résultats obtenus est conduite.

La deuxième partie est consacrée à la description de la précipitation du cuivre dans le fer par un modèle de précipitation par classe de tailles de précipités. Les expériences de réversion sont utilisées pour ajuster le modèle sur les étapes de croissance et de coalescence. Cet ajustement est ensuite confronté aux expériences isothermes.

V.1. Modélisation de la précipitation hétérogène de NbC

V.1.1. Présentation du modèle

V.1.1.1. Objectif et architecture du modèle

L'objectif de cette modélisation est de prédire les cinétiques de précipitation des carbures de niobium sur les dislocations par l'intermédiaire d'un modèle simple, robuste et facile d'utilisation.

La description des différents régimes de germination, croissance et coalescence est basée sur des lois physiques, avec un nombre de paramètres limité au maximum.

L'architecture du modèle est basée sur « DBpreci », développé par P. Maugis dans le cas de la précipitation homogène de NbC dans la ferrite, et décrit dans le paragraphe I.5.1.2. « DBpreci » est dérivé de l'approche d'A. Deschamps et Y. Bréchet dans le cas d'alliages d'aluminium.

L'approche de Deschamps et Bréchet prend en compte la compétition entre la précipitation homogène et la précipitation hétérogène. La précipitation est, dans notre cas, limitée aux dislocations. Il a donc été nécessaire de développer une nouvelle approche qui prend en compte la précipitation sur les dislocations de manière plus fine, et permettant l'interaction entre les dislocations et l'ensemble du volume.

Ce modèle suit des paramètres microstructuraux moyens (rayon moyen et densité de précipités). Ceci permet de décrire correctement les étapes de germination et de croissance. Par contre, la coalescence nécessite la prise en compte de la distribution en taille des précipités par l'intermédiaire de la loi de Lifschitz, Slyozov et Wagner et de ses dérivés dans le cas de la précipitation hétérogène.

La variation du rayon moyen et de la densité de précipités est exprimée sous forme différentielle : on suit la valeur instantanée à chaque pas de temps. Les équations sont résolues numériquement par un algorithme d'Euler.

V.1.1.2. Hypothèses

Les différents résultats expérimentaux obtenus, ainsi que l'étude bibliographique, permettent de proposer un mécanisme général de la précipitation sur les dislocations :

- Les précipités sont uniquement situés sur les dislocations. Ils sont alignés le long de celles-ci, équidistants, et de tailles voisines. Le traitement de la précipitation hétérogène sur les dislocations nécessite une loi de germination adaptée où la barrière de germination est plus faible que dans le cas de la précipitation homogène, ainsi qu'un nombre de sites de germination différent.
- Pendant la croissance et la coalescence, les dislocations sont un court-circuit de diffusion (le coefficient de diffusion du niobium sur les dislocations est très grand devant celui en volume). D'autre part, la dislocation se comporte comme un

« collecteur » de soluté ; la prise en compte du flux de soluté arrivant de la matrice doit donc être adaptée à la géométrie du système pour permettre une bonne description des mécanismes. Ceci induit des mécanismes de croissance et de coalescence différents de ceux utilisés pour la précipitation homogène.

- En première approximation, la restauration a lieu avant le début de la précipitation, elle n'est pas prise en compte ici.
- Les précipités sont considérés comme stœchiométriques.

Nous avons associé les hypothèses simplificatrices classiques à ce type de modélisation :

- Les précipités sont sphériques.
- La croissance est contrôlée par la diffusion à longue distance.
- Il y a équilibre local à l'interface précipité – matrice, corrigé de l'effet Gibbs Thomson.
- La force motrice correspond à celle d'une solution régulière.

Une discussion de certaines de ces hypothèses sera proposée par la suite.

V.1.2. Description du modèle

V.1.2.1. Germination et croissance

Dans ce régime, la variation de la densité de précipités est donnée par le courant de germination. La variation du rayon moyen est quant à elle donnée par la somme de l'arrivée de nouveaux précipités par germination et de la croissance des précipités déjà existants.

V.1.2.1.1. Germination

L'expression du courant de germination sur les dislocations est dérivée de celle du courant de germination dans le cas de la précipitation homogène (équation I.10) :

$$\left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{Germ}} = Z\beta^* \frac{\rho}{b} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{Hetero}}^*}{kT}\right) \quad (V. 1)$$

$$\text{Avec } \Delta G_{\text{Hetero}}^* = \alpha^* \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta g^2} \text{ et } \Delta g = -\frac{k_B T}{V_{\text{NbC}}} \ln\left(\frac{X_{ss}^{\text{Nb}} X_{ss}^{\text{C}}}{K}\right)$$

Les expressions de Z , β^* et du rayon critique sont identiques à celles présentées dans le paragraphe I.5.1.1.1 dans le cas de la précipitation homogène. Pour tenir compte du caractère hétérogène de la précipitation, nous avons apporté les modifications suivantes :

- Le terme ρ/b représente le nombre de sites de germination par unité de volume. En première approximation, il dépend de la densité de dislocations ρ et du nombre de sites par unité de longueur sur les dislocations $1/b$.
- Sur les dislocations, nous considérons le courant de germination comme stationnaire ; il n'y a pas de temps d'incubation.
- La barrière de germination pour la précipitation sur les dislocations $\Delta G_{\text{Hetero}}^*$ est considérée comme proportionnelle à ΔG^* dans le cas de la précipitation homogène par

l'intermédiaire d'un paramètre α ajustable compris entre 0 et 1 : $\Delta G^*_{\text{Hetero}} = \alpha \Delta G^*$. Le paramètre α permet de tenir compte de manière simplifiée du caractère hétérogène de la germination. En effet, nous ne connaissons pas en détail les mécanismes qui influencent la germination dans le cas de la précipitation hétérogène, comme par exemple les effets élastiques, la ségrégation... Ce paramètre permet aussi de corriger indirectement l'approximation de la solution solide régulière.

V.1.2.1.2. Critère de passage entre germination et croissance

Compte tenu de la géométrie du système, ce n'est pas l'appauvrissement de la solution solide moyenne qui régit le passage entre germination et croissance mais plutôt le nombre de précipités déjà présents sur les dislocations. Un mécanisme d'arrêt de la germination peut être proposé en supposant que la diffusion rapide du soluté le long de la dislocation favorise davantage la croissance.

Dès lors, il est nécessaire de définir un critère qui tienne compte du fait que les précipités sont de plus en plus proches au cours du temps, jusqu'à ce que la croissance soit plus favorable que la germination de nouveaux précipités. Pour cela, nous avons établi un critère de passage continu entre la germination et la croissance, basé sur celui proposé par [Deschamps, 1997], et présenté Figure V. 1.

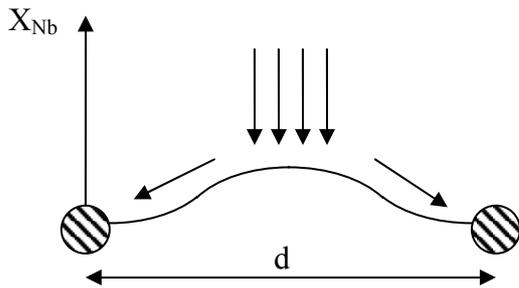


Figure V. 1 : Profil de concentration en niobium le long de la dislocation pendant la croissance. Le soluté diffuse rapidement le long de la dislocation.

La distance entre deux précipités est $d=1/N_{\text{Lin}}$. Nous pouvons alors estimer le temps moyen δt_1 pour germer un nouveau précipité entre deux précipités existants à partir du courant de germination :

$$\left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{Germ}} = \rho \left. \frac{dN_{\text{Lin}}}{dt} \right|_{\text{Germ}} = \frac{N_{\text{Lin}} \rho}{\delta t_1} \quad (V. 2)$$

D'autre part, un soluté arrivant du volume va suivre par diffusion le gradient de concentration présent le long de la dislocation, entre les deux précipités. Le temps caractéristique de diffusion correspondant, δt_2 , dépend de la distance inter précipités d :

$$\delta t_2 = \frac{d^2}{4D_{\text{Nb}}^{\text{disloc}}} = \frac{1}{4N_{\text{Lin}}^2 D_{\text{Nb}}^{\text{disloc}}} \quad (V. 3)$$

Avec $D_{\text{Nb}}^{\text{disloc}}$ le coefficient de diffusion du niobium sur les dislocations.

La comparaison des deux temps va définir le moment où il devient plus favorable pour le soluté de diffuser plutôt que de former un nouveau germe. La probabilité de ne pas former de germe s'exprime en fonction de δt_1 et δt_2 :

$$\exp\left(-\frac{\delta t_2}{\delta t_1}\right) = \exp\left(-\frac{1}{4\rho N_{Lin}^3 D_{Nb}^{disloc}} \frac{dN}{dt}\bigg|_{Germ}\right) \quad (V. 4)$$

Le courant de germination est alors pondéré par la probabilité de germer :

$$\frac{dN}{dt}\bigg|_{Germ} = \left(1 - \exp\left(-\frac{\delta t_2}{\delta t_1}\right)\right) Z\beta^* \rho N_{Lin} \exp\left(-\frac{\Delta G_{Hetero}^*}{kT}\right) \quad (V. 5)$$

V.1.2.1.3. Croissance

Dans la plupart des modèles traitant de la précipitation hétérogène, l'étape de croissance des précipités sur les dislocations est considérée de la même manière que celle pour des précipités homogènes (i.e. résolution de l'équation de Fick en coordonnées sphériques).

Dans notre cas, nous allons tenir compte du fait que le soluté diffuse rapidement sur la dislocation. Par conséquent, la croissance est limitée par la diffusion du soluté dans le volume vers la dislocation et la géométrie du système est cylindrique.

Nous considérons donc, dans cette étape, le coefficient de diffusion du niobium sur les dislocations comme infini (il est en réalité très grand devant celui en volume). Dans ce cas, le soluté voit un champ de diffusion de géométrie cylindrique autour de la dislocation (Figure V. 2).

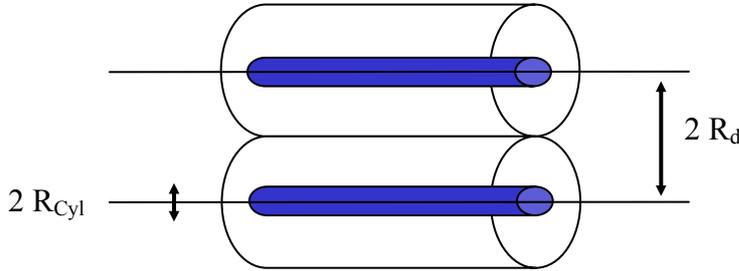


Figure V. 2 : Schéma de la croissance des précipités sur les dislocations. On considère la croissance d'un précipité équivalent de forme cylindrique.

Ceci revient à considérer la croissance d'un précipité cylindrique équivalent de rayon R_{Cyl} , et à redistribuer ensuite le soluté présent dans ce précipité équivalent sur les précipités sphériques présents, de manière instantanée.

⇒ La correspondance entre le rayon réel des précipités sphériques R et celui du précipité cylindrique équivalent R_{Cyl} est obtenu par un simple bilan de matière, en fonction de la densité linéique de précipités sphériques le long de la dislocation N_{Lin} :

$$R = \sqrt[3]{\frac{3 R_{Cyl}^2}{4 N_{Lin}}} \quad (V. 6)$$

⇒ D'autre part, le bilan de matière sur ce précipité cylindrique s'écrit de manière similaire à celui obtenu pour un précipité sphérique :

$$\frac{dR_{Cyl}}{dt} = \frac{|J|}{\frac{1}{V_{NbC}} - \frac{1}{V_{Fe}} X_i^{Nb}} \quad (V. 7)$$

La résolution des équations de diffusion en coordonnées cylindriques permet d'obtenir l'expression du flux de soluté arrivant sur la dislocation [Adda et Philibert, 1966] :

$$|J| = \frac{D_{Nb}}{R_{Cyl} V_{Fe}} \frac{X_{ss}^{Nb} - X_i^{Nb}(R)}{\ln\left(\frac{R_d}{R_{Cyl}}\right)} \quad (V. 8)$$

Avec R_d le rayon du cylindre d'influence de la dislocation, qui dépend de la densité de dislocations :

$$R_d = \frac{1}{2\sqrt{\rho}} \quad (V. 9)$$

Nous en déduisons l'évolution de R_{Cyl} en fonction du temps à partir des équations V.7 et V.8 :

$$\left. \frac{dR_{Cyl}}{dt} \right|_{\text{Croissance}} = \frac{D_{Nb}}{R_{Cyl}} \frac{X_{ss}^{Nb} - X_i^{Nb}(R)}{V_{Fe} \sqrt{V_{NbC}} - X_i^{Nb}(R)} \frac{1}{\ln\left(\frac{R_d}{R_{Cyl}}\right)} \quad (V. 10)$$

Nous remarquons que l'expression de dR_{Cyl}/dt est voisine de celle utilisée dans le cas de la croissance en géométrie sphérique, avec un terme supplémentaire dépendant de la distance inter dislocations.

De plus, la concentration à l'interface est déterminée de la même manière que dans le paragraphe I.5.1.2 à l'aide d'un système de deux équations donné par l'équilibre local et l'égalité des flux de soluté à l'interface.

L'expression de l'évolution de R peut être déduite de celle de R_{Cyl} :

$$\left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{Croissance}} = \frac{2}{3} \left(\frac{3}{4R_{Cyl} N_{Lin}} \right)^{1/3} \left. \frac{dR_{Cyl}}{dt} \right|_{\text{Croissance}} \quad (V. 11)$$

Remarque : Comme dans le cas de la diffusion en géométrie sphérique, le profil de diffusion est très abrupt. En effet, dans le cas où la densité de dislocations est de $2 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ (cf. Figure V. 9), la largeur du profil de diffusion est égale à environ $6 \cdot R_{Cyl} \approx 10 \text{ nm}$ au maximum ; ce qui est faible devant la demi distance inter dislocations (35nm). Par conséquent, il n'y a pas de recouvrement entre les profils de diffusion des différents cylindres.

L'effet Gibbs Thomson est pris en compte sur la forme sphérique des précipités, par l'intermédiaire du produit de solubilité :

$$K(R) = K(\infty) \exp\left(\frac{R_0}{R}\right) \quad (V. 12)$$

Finalement, l'évolution du rayon moyen des précipités est déduite des équations V.1 et V.10 :

$$\left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{Germ.-Croissance}} = \frac{2}{3} \left(\frac{3}{4R_{\text{Cyl}} N_{\text{Lin}}} \right)^{1/3} \left. \frac{dR_{\text{Cyl}}}{dt} \right|_{\text{Croissance}} + \frac{1}{N} \frac{dN}{dt} (R' - R) \quad (V. 13)$$

V.1.2.2. Croissance et coalescence

Le régime de croissance – coalescence est décrit de la manière suivante :

- Lorsque le rayon moyen des précipités est très grand devant le rayon critique, la coalescence est négligeable : pratiquement tous les précipités sont en régime de croissance.
- Lorsque le rayon moyen des précipités est égal au rayon critique, nous sommes dans un régime de coalescence pure.
- La transition entre les deux régimes est rendue progressive par un critère de passage, fonction de l'écart à l'équilibre.

V.1.2.2.1. Croissance pure

De même que pour le régime de germination – croissance, l'évolution du rayon moyen en croissance pure s'exprime de la manière suivante :

$$\begin{cases} \left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{Croissance}} = \left. \frac{dR_{\text{Cyl}}}{dt} \right|_{\text{Croissance}} \cdot \frac{2}{3} \left(\frac{3}{4R_{\text{Cyl}} N_{\text{Lin}}} \right)^{1/3} \\ \left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{Croissance}} = 0 \end{cases} \quad (V. 14)$$

V.1.2.2.2. Coalescence pure

Pendant l'étape de coalescence, il se produit un échange de soluté entre les différents précipités présents, en fonction de leurs tailles respectives. Ces échanges de soluté peuvent se faire par diffusion via le volume (théorie LSW) et/ou par diffusion via la dislocation [Kreye, 1970].

Pour permettre de prendre en compte les deux flux de soluté, nous considérons que ces flux contribuent à l'évolution du rayon moyen en parallèle [Iwashita et Wei, 2000] :

$$\left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{Coal}} = \left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{Volume}} + \left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{Disloc}} \quad (V. 15)$$

Les deux termes de cette équation correspondent aux expressions suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{Volume}} = \frac{4}{27} \frac{X_e^{\text{Nb}} \cdot R_0 \cdot D_{\text{Nb}}}{V_{\text{Fe}} / V_{\text{NbC}} - X_e^{\text{Nb}}} \left(\frac{1}{R^2} \right) \\ \left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{Disloc}} = 2 \cdot 10^{-2} \cdot X_e^{\text{Nb}} \cdot R_0 \cdot D_{\text{Nb}}^{\text{disloc}} \cdot R_{\text{Pipe}}^2 \left(\frac{1}{R^4} \right) \end{array} \right. \quad (V. 16)$$

Avec R_{Pipe}^2 le rayon de la dislocation.

Pendant la coalescence des précipités, le rapport des surfaces de contact précipité-matrice et précipité-dislocation augmente avec la taille des précipités.

L'expression V.15 permet de rendre compte de ce phénomène : lorsque les précipités sont petits, la majorité des solutés sont échangés par l'intermédiaire de la dislocation (R varie en $t^{1/5}$), et lorsqu'ils grossissent, la coalescence est contrôlée par le flux volumique comme dans le cas de la précipitation homogène (R varie en $t^{1/3}$).

La transition entre les deux régimes dépend du rapport des coefficients de diffusion du niobium sur la dislocation et en volume $D_{\text{Nb}}^{\text{disloc}} / D_{\text{Nb}}$, pondérés par leurs surfaces d'échanges respectives. Elle est basée sur la comparaison des deux flux de solutés [Larché, 1979] :

$$\pi(2b)^2 D_{\text{Nb}}^{\text{disloc}} = 4\pi R^2 D_{\text{Nb}} \quad (V. 17)$$

Si $D_{\text{Nb}}^{\text{disloc}} / D_{\text{Nb}} = 1000$, on passe dans un régime de coalescence majoritairement « volumique » à partir d'un rayon de précipité d'environ 20nm. Lorsque $D_{\text{Nb}}^{\text{disloc}} / D_{\text{Nb}} = 10000$, la transition passe à 200nm. Ce qui signifie que l'on s'attend à observer une transition entre les deux régimes et à tendre vers l'asymptote en $t^{1/3}$ généralement observée dans la théorie LSW en coalescence avancée, quelle que soit la température.

Remarque : Considérer le processus de coalescence comme la mise en parallèle des deux contributions sur l'évolution du rayon moyen est une approximation importante. En toute rigueur, on doit ajouter les flux de soluté provenant de la matrice et de la dislocation. Cependant, cette approximation affecte seulement la zone de transition entre les deux régimes, très limitée dans le temps. Nous verrons par la suite que cette approximation est suffisante pour décrire correctement les cinétiques.

A partir de la variation du rayon moyen, on peut déduire le nombre de précipités à l'instant $t + dt$:

$$N_{\text{Coal}}^{t+dt} = \frac{f_v^{t+dt}}{\frac{4}{3} \pi \left(R^t + \left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{Coal}} \cdot dt \right)^3} \quad (V. 18)$$

et ainsi déterminer la variation du nombre de précipités :

$$\left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{Coal}} = \frac{(N_{\text{Coal}}^{t+dt} - N_{\text{Coal}}^t)}{dt} \quad (V. 19)$$

En coalescence, la fraction volumique précipitée f_v est égale à la fraction d'équilibre pour un précipité de rayon R ($F_v^{eq GT}$) (cf. Figure V. 9).

V.1.2.2.3. Croissance et coalescence

Le régime de croissance – coalescence est donc la combinaison des deux régimes présentés ci-dessus, avec une fonction f_{Coal} qui permet la transition entre les deux étapes. On obtient :

$$\begin{cases} \frac{dR}{dt} = (1 - f_{Coal}) \frac{dR}{dt} \Big|_{\text{Croissance}} + f_{Coal} \frac{dR}{dt} \Big|_{\text{Coal}} \\ \frac{dN}{dt} = f_{Coal} \frac{dN}{dt} \Big|_{\text{Coal}} \end{cases} \quad (V. 20)$$

Avec

$$f_{Coal} = \text{Sup} \left[1 - 100 \left(\frac{f_v}{f_v^{eq GT}} - 1 \right)^2, 0 \right] \quad (V. 21)$$

Cette fonction est nulle pendant la germination et au début de la croissance, jusqu'à ce que la fraction volumique soit proche de la fraction volumique d'équilibre corrigée de l'effet Gibbs-Thomson. Le résultat final de la simulation est très peu sensible à la forme de cette loi de passage.

V.1.2.3. Passage d'un régime à l'autre

Le passage du régime de germination – croissance à celui de croissance – coalescence est assuré par un critère qui compare la diminution de la densité de précipités par coalescence avec l'augmentation de la densité de précipités par germination :

$$-\frac{dN}{dt} \Big|_{\text{Coal}} > \frac{dN}{dt} \Big|_{\text{Germ}} \quad (V. 22)$$

V.1.3. Ajustement du modèle

V.1.3.1. Ajustements sur les expériences

Nous nous sommes fixés des contraintes sur les différents paramètres ajustables du modèle, en fonction de l'étude bibliographique et des résultats de l'étude expérimentale. Ces contraintes sont les suivantes :

- Conserver les mêmes paramètres pour les deux alliages et toutes les températures.
- Coefficients de diffusion en volume et produit de solubilité proches de ceux donnés par la bibliographie.
- Energie d'interface de l'ordre de 0.5 - 1 J.m⁻².
- Paramètre de germination α compris entre 0 et 1.
- Densité de dislocations fixée à 2.10¹⁴ m⁻².
- Rapport des coefficients de diffusion dislocation / volume suffisamment important pour que la description adoptée ait un sens, il pourra varier entre 10³ et 10⁷.

Le meilleur ajustement sur les expériences est obtenu pour les paramètres suivants :

K_s (wt%)		$D_{\text{volume}}^{\text{Nb}}$		$D_{\text{disloc}}^{\text{Nb}}$	
A	B	D_0 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Q ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	D_0 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Q ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
9830	4.33	$1.27 \cdot 10^{-5}$	224	$1.27 \cdot 10^{-2}$	224
γ ($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$)		ρ (m^{-2})		α	
0.5		$2 \cdot 10^{14}$		0.01	

Tableau V. 1 : Paramètres utilisés pour l'ajustement du modèle.

Remarque : Les coefficients de diffusion du carbone ont peu d'influence sur le résultat des simulations compte tenu du fait qu'il sont très supérieurs aux coefficients de diffusion respectifs du niobium. Nous les avons pris égaux à ceux donnés dans la bibliographie.

Nous pouvons ajouter certains commentaires sur les paramètres choisis :

- Le produit de solubilité est celui proposé par [Turkdogan, 1968].
- L'énergie d'interface est constante en fonction de la température. Elle est compatible avec les estimations que l'on peut trouver dans la bibliographie.
- La densité de dislocations est celle estimée à partir de l'étude expérimentale.
- Le paramètre de germination est pris égal à 0.01. Ceci signifie qu'il faut faciliter la germination de manière importante pour reproduire les cinétiques de précipitation.

En ce qui concerne les coefficients de diffusion, nous avons choisi, pour simplifier l'ajustement du modèle, de garder le coefficient de diffusion de Nb sur les dislocations proportionnel à celui en volume (i.e. de prendre la même énergie d'activation pour les deux coefficients). L'énergie d'activation choisie est intermédiaire entre celle mesurée en volume et celle mesurée sur les joints de grains (cf. Tableaux I.5 et I.6).

Nous savons qu'en réalité l'énergie d'activation sur les dislocations est plus faible qu'en volume. Cependant, utiliser deux énergies d'activations différentes n'a pas abouti à une amélioration de l'ajustement.

D'autre part, le rapport des deux coefficients de diffusion est de 1000. Ce rapport est suffisamment élevé pour valider les hypothèses du modèle (critère de fin de germination et croissance cylindrique). Il est par contre assez éloigné du rapport 10^5 déduit de la bibliographie.

Les résultats obtenus à l'aide de ce paramétrage, sont comparés aux résultats expérimentaux de diffusion centrale des neutrons Figure V. 3 et Figure V. 4.

Pour les deux alliages, l'accord entre les expériences et la modélisation est satisfaisant : l'ajustement permet de décrire correctement, pour les trois températures présentées et les deux alliages, à la fois l'évolution du rayon moyen, de la fraction volumique et de la densité de précipités.

Plus précisément, nous remarquons que :

- A 700 et 800°C, le modèle est en très bon accord avec les cinétiques expérimentales. Cet ajustement permet de décrire l'évolution des trois paramètres (taille, densité et fraction volumique) depuis la germination jusqu'à la coalescence. Nous pouvons tout de même noter que le produit de solubilité que nous avons utilisé décrit moins bien l'évolution de la fraction volumique aux très faibles sursaturations, et notamment pour l'alliage Bas Nb recuit à 800°C.

- A 600°C, l'accord entre le modèle et l'expérience est moins satisfaisant : le système ne germe pas suffisamment et ne permet pas d'atteindre la densité de précipités mesurée. De plus, le modèle ne reproduit pas correctement l'étendue de la cinétique ; ceci se traduit par une évolution trop rapide de la fraction volumique. Cependant, l'accord temporel des cinétiques, pour les trois paramètres suivis, est très satisfaisant.

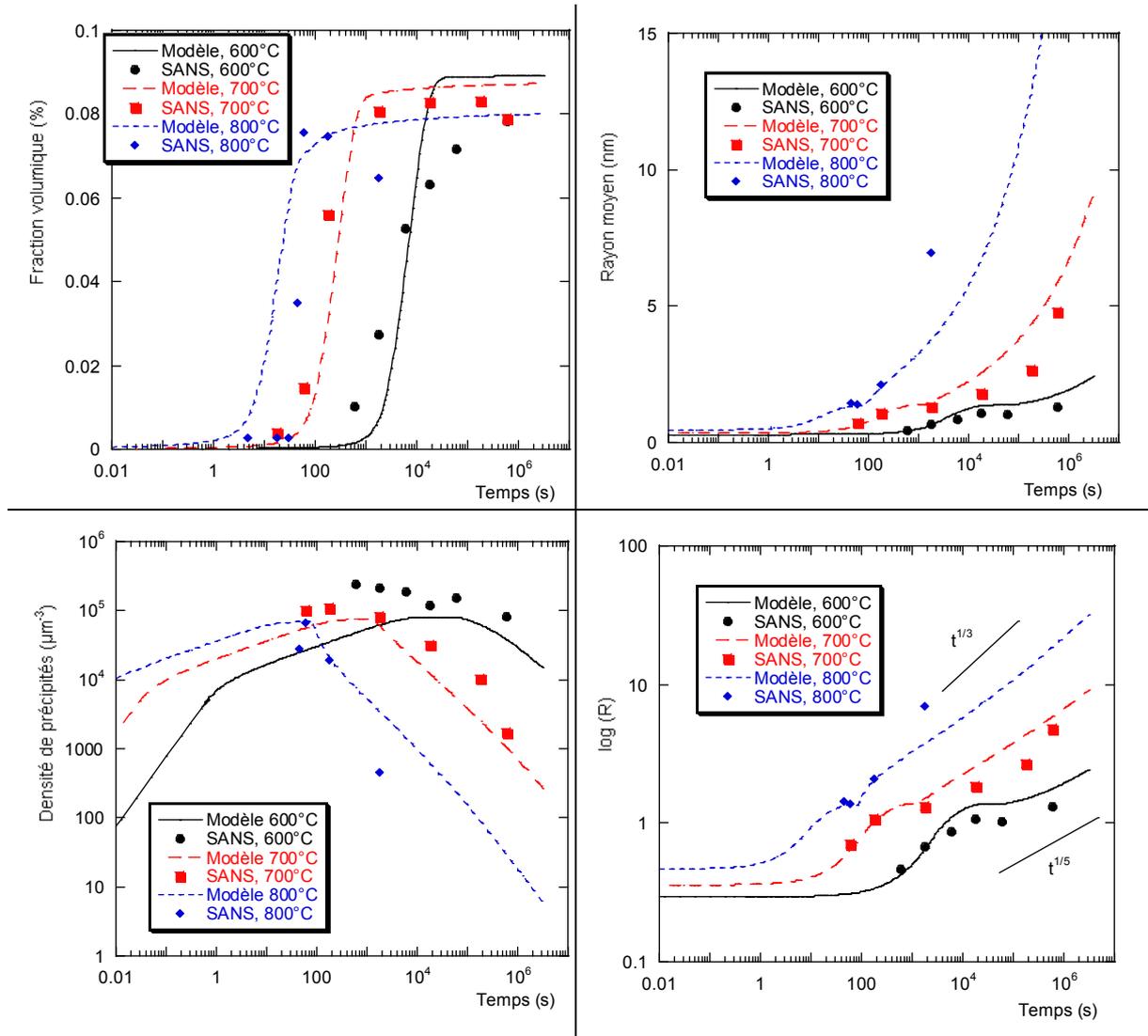


Figure V. 3 : Comparaison entre le modèle et l'expérience à trois températures pour l'alliage Haut Nb.

La Figure V. 3 montre l'évolution de $\log(R)$ en fonction du temps. Cette représentation permet de comparer le comportement en coalescence du modèle en fonction de la température. Comme le montre les résultats expérimentaux, nous observons à haute température un mécanisme de coalescence en $t^{1/3}$ (coalescence par diffusion via le volume) dès le début de celle-ci. A basse température, nous observons une transition entre un régime en $t^{1/5}$ et un régime en $t^{1/3}$ aux temps longs.

A 600°C, la transition entre le mécanisme de coalescence via la dislocation et celui via le volume a lieu plus tard car cette transition dépend de la taille des précipités.

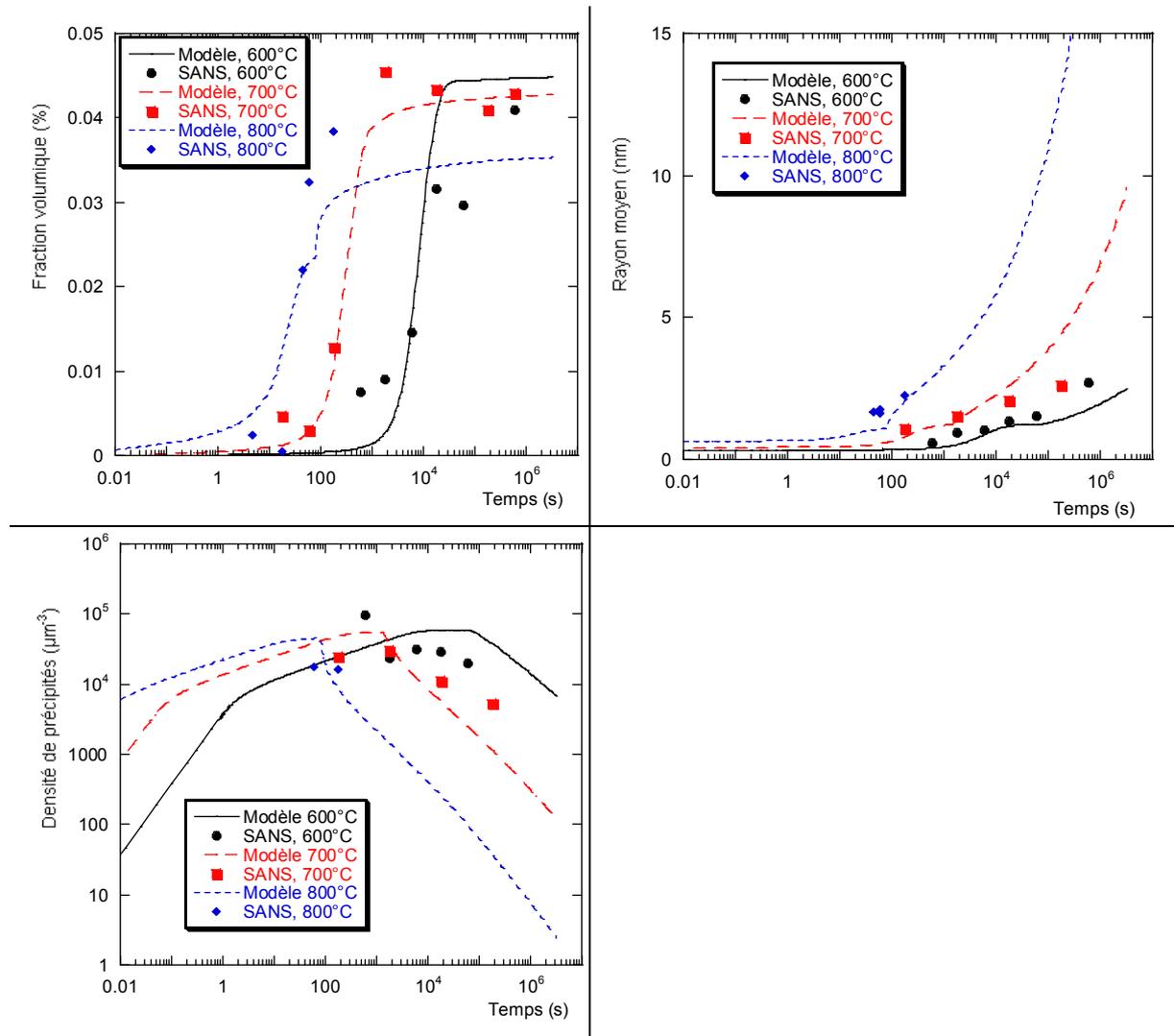


Figure V. 4 : Comparaison entre le modèle et l'expérience à trois températures pour l'alliage Bas Nb.

V.1.3.2. Etude paramétrique

Les paramètres du modèle sont plus nombreux que dans le cas de la précipitation homogène. Ils sont de deux types.

Les paramètres classiques des modèles macroscopiques :

- Produit de solubilité,
- Coefficients de diffusion (notamment celui de Nb),
- Energie d'interface (γ).

Les paramètres particuliers à la précipitation sur les dislocations :

- Paramètre de germination hétérogène (α),
- Densité de dislocations (ρ),
- Coefficient de diffusion sur la dislocation, fonction de celui dans le volume.

Nous pouvons alors nous intéresser à l'influence de certains de ces paramètres sur l'évolution des cinétiques de précipitation.

Influence de l'énergie d'interface

Un des principaux paramètres des modèles macroscopiques est l'énergie d'interface. D'une manière générale, les cinétiques sont très sensibles à de petites variations de celle-ci. Ceci rend la calibration des modèles délicate. La Figure V. 5 présente les cinétiques obtenues pour quelques énergies d'interface différentes. Nous pouvons remarquer que l'énergie d'interface a plusieurs effets :

- Sur la germination : une faible énergie d'interface facilite la germination et augmente ainsi la densité maximale de précipités.
- Sur le palier de croissance : si la germination est insuffisante (γ important), la croissance est très importante, avec un palier de croissance très marqué.
- Sur la coalescence : une augmentation de l'énergie d'interface augmente la vitesse de coalescence des précipités.

Enfin, l'énergie d'interface influence beaucoup moins l'évolution de la fraction volumique que dans le cas des modèles de précipitation homogène.

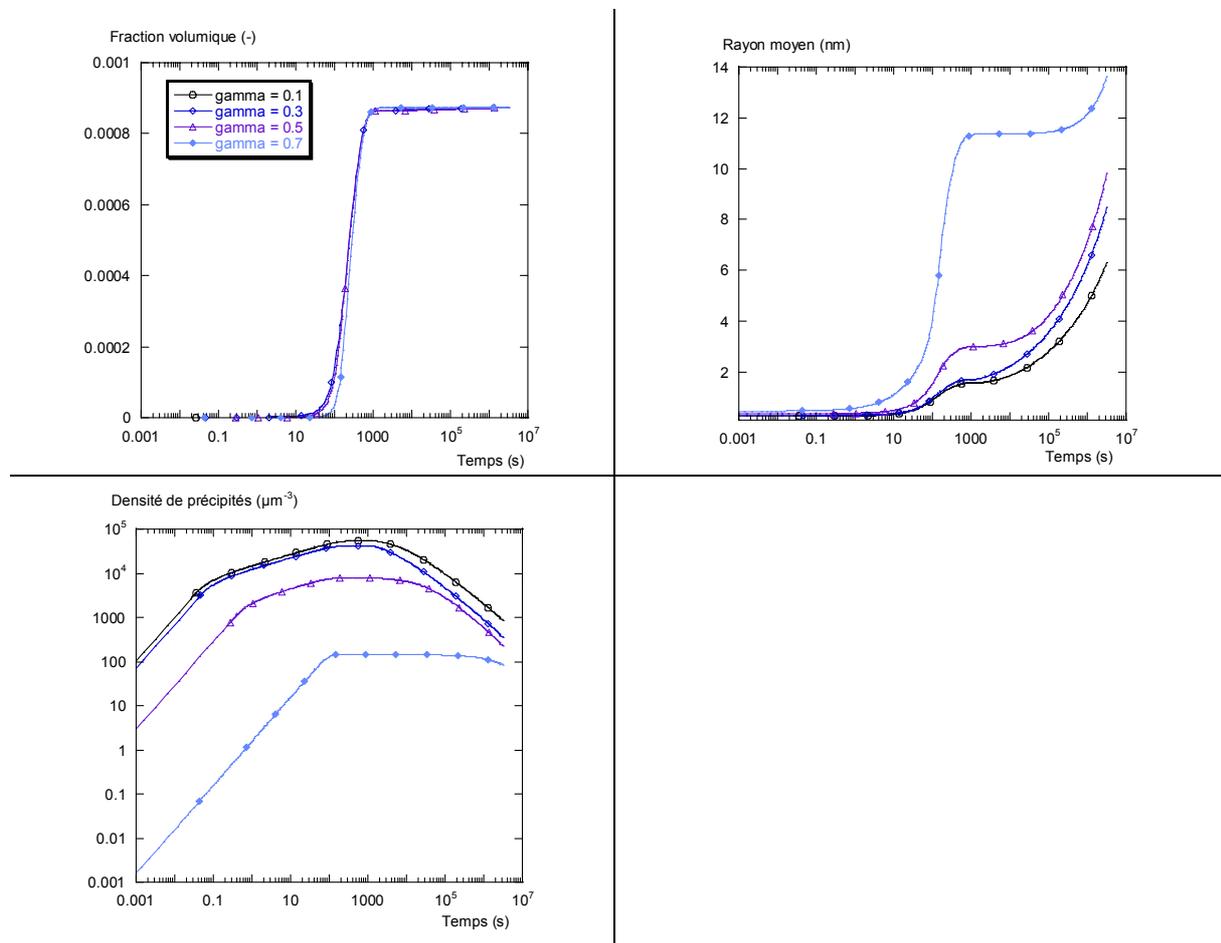


Figure V. 5 : Influence de l'énergie d'interface.

Influence de alpha

La Figure V. 6 présente l'influence du paramètre de germination α sur la cinétique de précipitation. Nous pouvons remarquer qu'une diminution de la valeur de ce paramètre permet de faciliter la germination. Ceci augmente la densité de précipités maximale et limite la durée de l'étape de croissance.

Contrairement à l'énergie d'interface, α n'a pas d'influence sur le comportement du système en coalescence. La sensibilité des cinétiques à ce paramètre est moindre que celle que l'on observe pour γ .

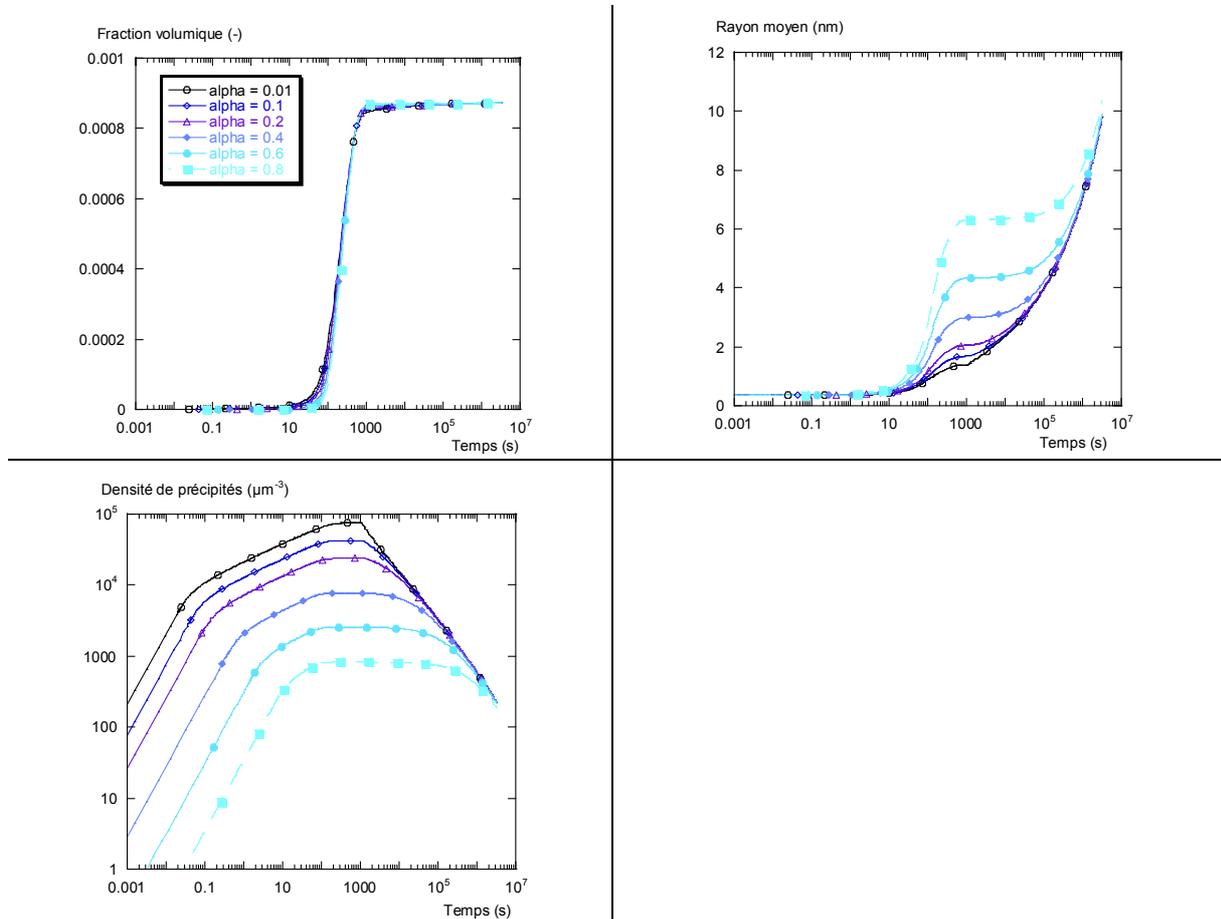


Figure V. 6 : Influence du paramètre de germination α .

Influence de la densité de dislocations

La Figure V. 7 présente l'influence de la densité de dislocations sur la cinétique de précipitation. Une augmentation de la densité de dislocations augmente le nombre de sites de germination disponibles pour la précipitation, et par conséquent augmente la densité de précipités maximale. Cela a aussi pour effet de décaler temporellement, de manière importante, la fraction volumique précipitée.

De plus, cette densité de dislocations fixe le rapport entre la densité volumique et la densité linéique des précipités (cf. Equation V.2). Ceci enlève donc un degré de liberté dans le calage du modèle.

La densité de dislocations est un paramètre dépendant de manière critique des traitements thermomécaniques, comme par exemple la taille des grains austénitiques, l'état de déformation de cette austénite ou encore la vitesse de refroidissement. Une modification de ce paramètre peut influencer significativement la cinétique globale de précipitation.

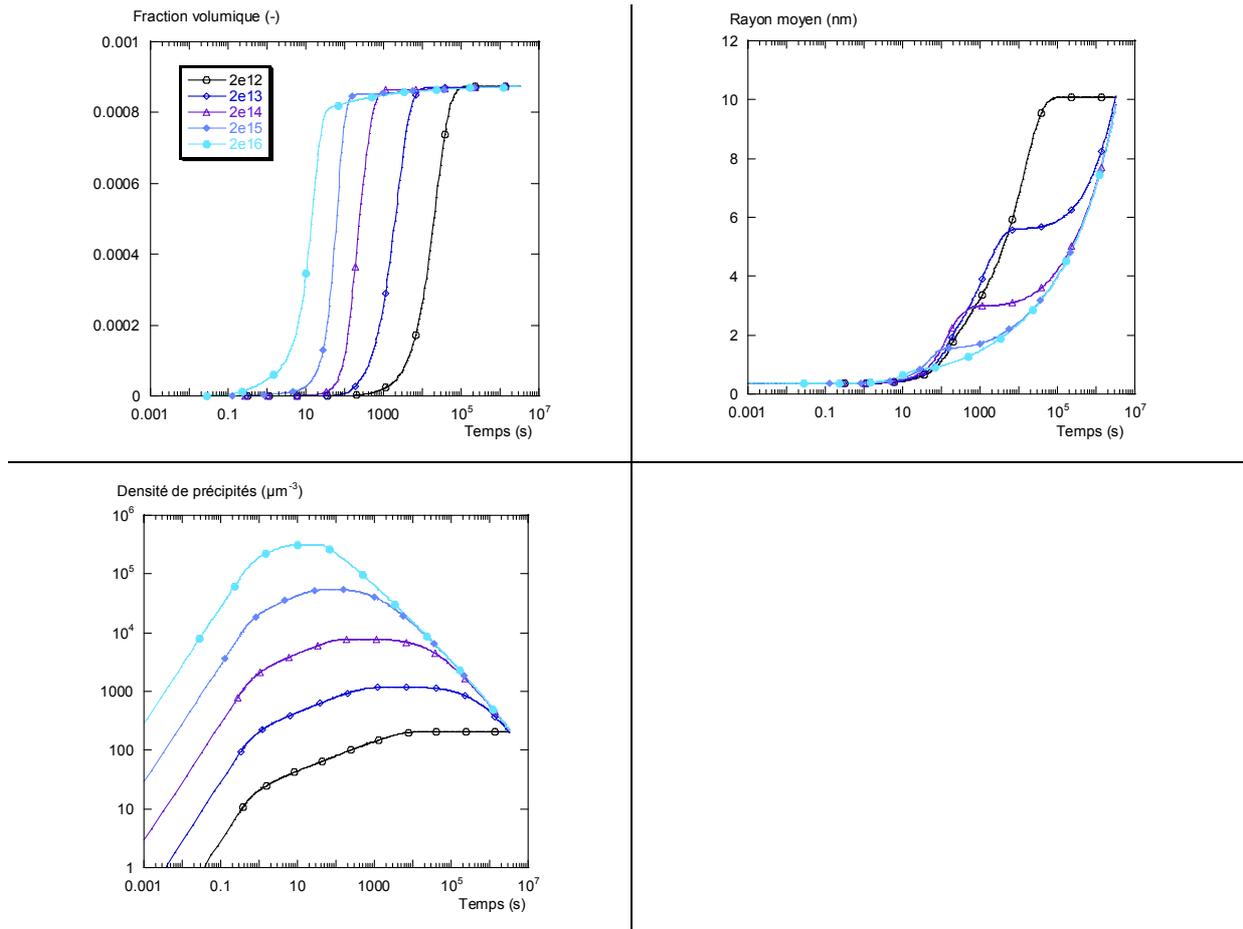


Figure V. 7 : Influence de la densité de dislocations.

Influence du rapport des coefficients de diffusion dislocation/volume

Pour les modèles de précipitation homogène, le coefficient de diffusion en volume de l'espèce limitante permet d'ajuster temporellement les cinétiques. Il en est de même ici. Cependant, lorsqu'on considère à la fois le coefficient de diffusion en volume et celui le long des dislocations, d'autres effets apparaissent. La Figure V. 8 présente l'influence du rapport entre le coefficient de diffusion de Nb sur les dislocations et celui en volume, en gardant celui en volume constant. Nous pouvons voir que ce rapport a deux effets.

Le premier concerne le critère d'arrêt de la germination : plus le coefficient de diffusion sur les dislocations est faible et plus la germination va durer. La densité de précipités maximale va alors augmenter.

Le deuxième effet concerne la coalescence des précipités : un coefficient de diffusion sur les dislocations proche de celui en volume favorise la coalescence en volume avec une cinétique en $t^{1/3}$ dès le début de la coalescence. Au contraire, lorsque le coefficient de diffusion sur les dislocations est très grand devant celui en volume, on observe la transition attendue entre volume et dislocation ($t^{1/5}$ puis $t^{1/3}$).

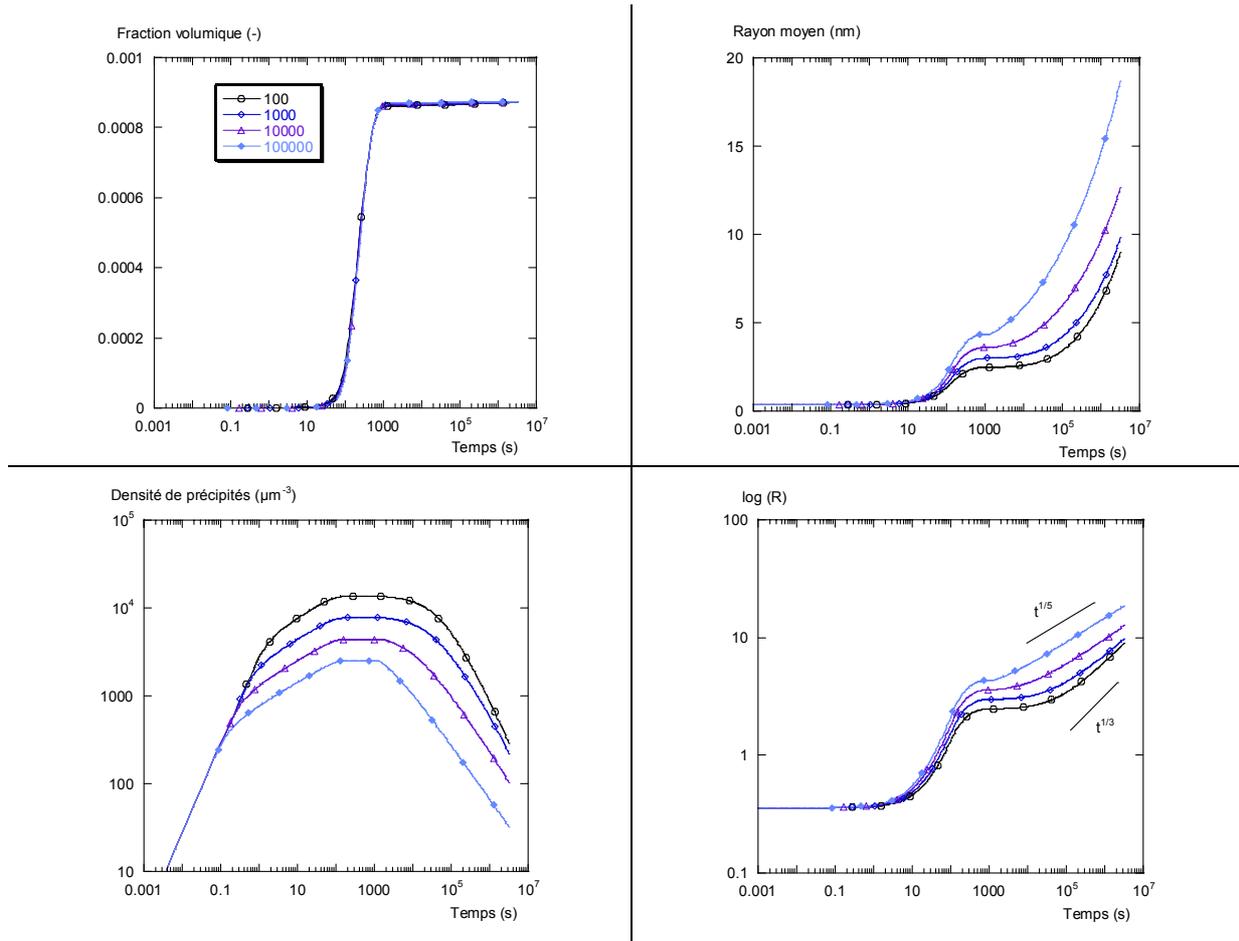


Figure V. 8 : Influence du rapport des coefficients de diffusion dislocation / volume.

V.1.3.3. Exemple : évolution des différents paramètres de la modélisation

Nous pouvons étudier l'évolution des principaux paramètres de la modélisation à l'aide d'une simulation du recuit conduit à 700°C pour l'alliage Haut Nb. La Figure V. 9 résume la variation de ces paramètres en fonction du temps de recuit.

Les Figure V. 9a, b et c montrent l'évolution des paramètres macroscopiques : rayon, fraction volumique et densité de précipités.

Nous reconnaissons les trois régimes de la cinétique de précipitation :

- Aux premiers instants, nous observons la germination de précipités avec un rayon égal au rayon critique. Par conséquent, la densité de précipités augmente. La fraction volumique reste quant à elle faible.
- Ensuite, nous observons la croissance des précipités, caractérisée par une augmentation de la fraction volumique et une stagnation de la densité de précipités.
- Enfin, lorsque le système est proche de l'équilibre, les précipités coalescent. Ce qui se traduit par une diminution de la densité de précipités et une augmentation du rayon moyen.

Remarque : R_{Cyl} évolue seulement en croissance ; il lui est attribué une valeur minimale de $2 \cdot \text{Burgers}$.

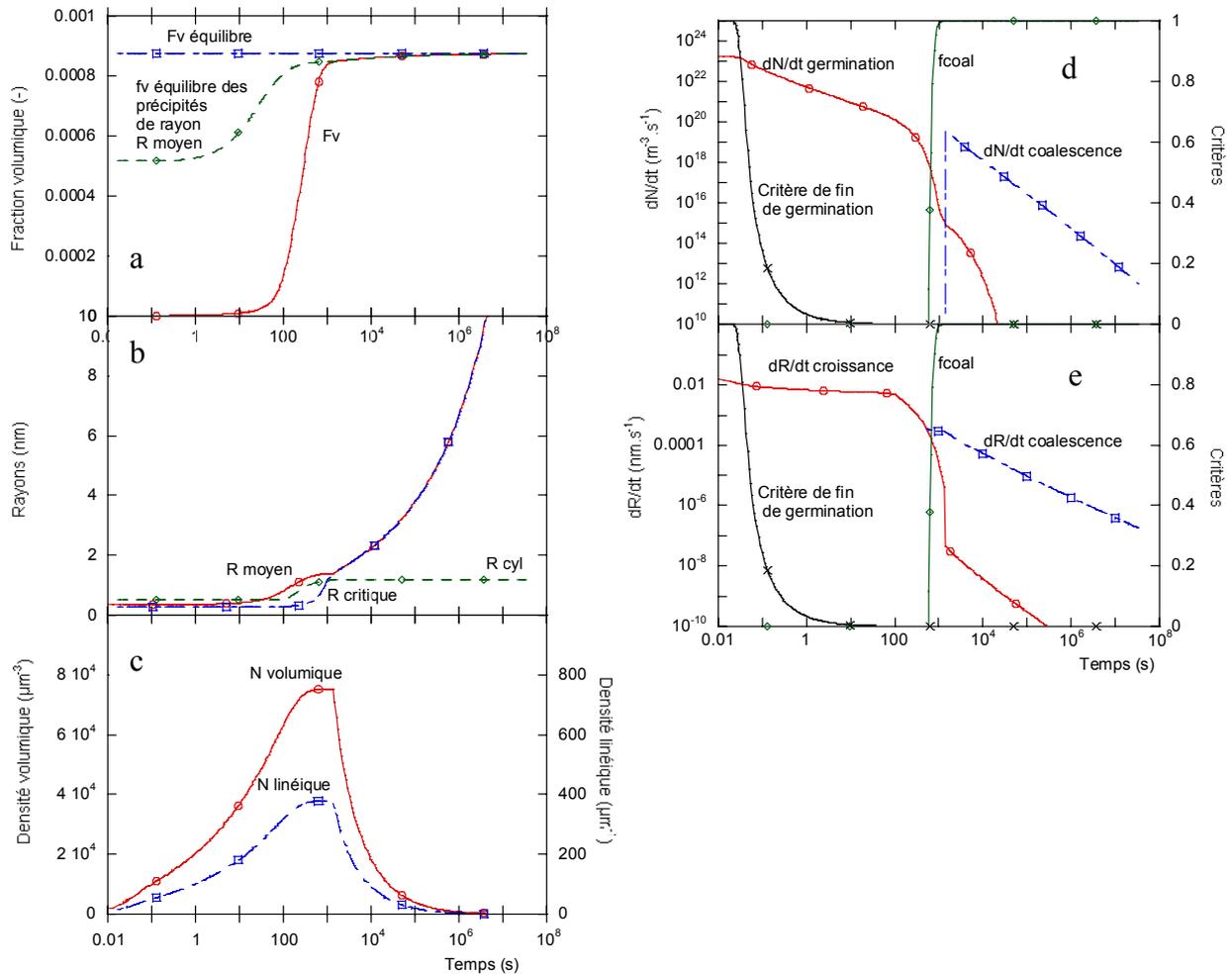


Figure V. 9 : Evolution des différents paramètres du modèle pour un recuit à 700°C. Alliage Haut Nb.

La Figure V. 9d présente l'évolution des taux de variation de densité de précipités en fonction du temps, ainsi que les deux critères qui symbolisent le début de la croissance et le début de la coalescence. Le courant de germination est au départ constant et diminue ensuite grâce à la pondération du critère de fin de germination. En fin de croissance, il diminue fortement pour devenir négligeable devant le courant de coalescence.

De la même manière, la vitesse de croissance des précipités Figure V. 9e est due dans un premier temps à la contribution de la croissance. Ensuite, cette contribution devient négligeable devant celle provenant de la coalescence.

En coalescence, l'évolution des précipités est moins rapide qu'en croissance. Elle se décompose en deux termes : une contribution de l'échange de soluté par diffusion via le volume et une autre par diffusion via les dislocations. La Figure V. 10 présente l'évolution de ces deux contributions.

Dans cet exemple, le régime de coalescence passe, pendant le recuit, d'un régime contrôlé majoritairement par les dislocations vers un régime contrôlé majoritairement par la diffusion en volume en fin de coalescence. Ceci est en accord avec les observations expérimentales.

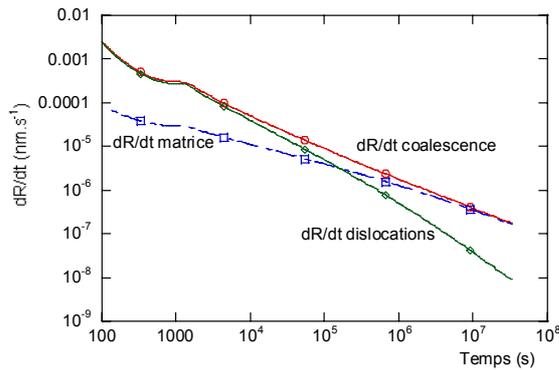


Figure V. 10 : Contributions de l'échange de soluté par diffusion le long des dislocations et par diffusion en volume pendant la coalescence.

V.1.4. Discussion : utilisation du modèle

Nous avons développé un modèle macroscopique qui permet de décrire de manière satisfaisante les cinétiques de précipitation du carbure de niobium dans la ferrite. Ce modèle repose sur le fait que les précipités germent exclusivement sur les dislocations.

Nous allons dans ce paragraphe discuter les résultats de ce modèle et vérifier la validité de certaines hypothèses utilisées.

V.1.4.1. Améliorations par rapport au modèle homogène

Nous pouvons comparer l'ajustement proposé au paragraphe V.1.3.1 avec celui donné par le modèle DBpreci dans sa version « précipitation homogène », pour se rendre compte des améliorations apportées par la prise en compte du caractère hétérogène de la précipitation.

Le meilleur ajustement du modèle homogène sur les cinétiques expérimentales présentées chapitre IV est obtenu pour les paramètres suivants :

K _s (wt%)		D ^{Nb} _{volume}		
A	B	D ₀ (m ² .s ⁻¹)	Q (kJ.mol ⁻¹)	γ (J.m ⁻²)
9830	4.33	5 10 ⁻⁴	252	-0.0013T+1.74

Tableau V. 2 : Paramètres utilisés pour l'ajustement du modèle homogène.

La Figure V. 11 et la Figure V. 12 présentent la comparaison entre les expériences de diffusion centrale des neutrons et l'ajustement du modèle homogène.

L'ajustement de ce modèle sur les expériences donne des résultats moins satisfaisants que dans le cas du modèle qui prend en compte le caractère hétérogène de la précipitation. En particulier, ce modèle ne permet pas de prendre en compte :

- La faible influence de la composition sur les cinétiques,
- Le désaccord temporel entre l'évolution du rayon moyen et celle de la fraction volumique.

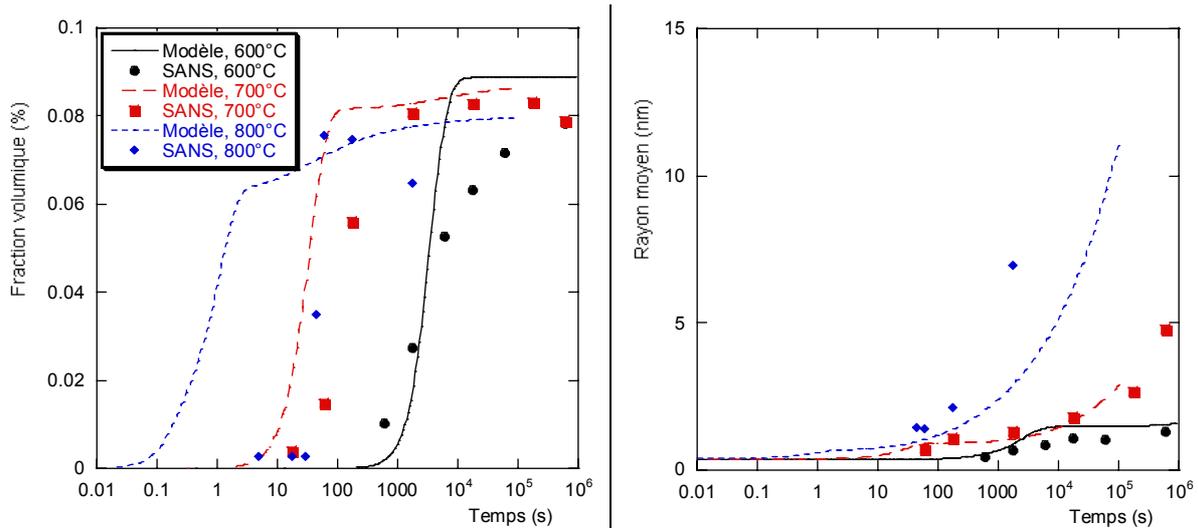


Figure V. 11 : Comparaison du modèle DBpreci en version homogène avec les expériences de diffusion centrale des neutrons. Alliage haut Nb.

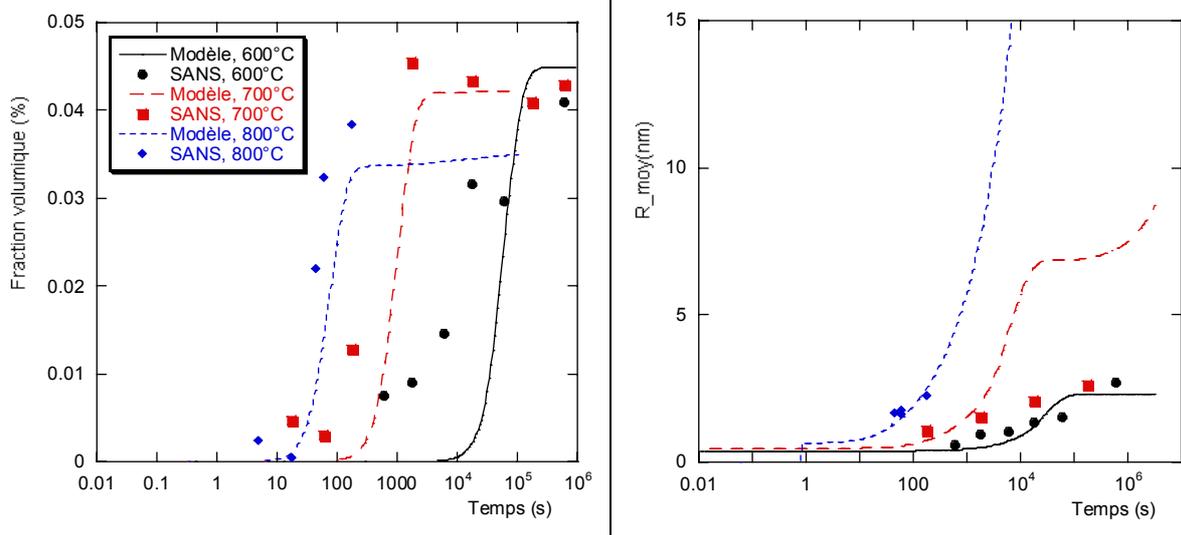


Figure V. 12 : Comparaison du modèle DBpreci en version homogène avec les expériences de diffusion centrale des neutrons. Alliage bas Nb.

La comparaison entre les ajustements des deux modèles (Figure V. 3 et Figure V. 4 vs. Figure V. 11 et Figure V. 12) montre que le fait de prendre en compte la précipitation hétérogène améliore l'accord entre le modèle et les expériences.

V.1.4.2. Prédiction du modèle pour d'autres aciers Fe-Nb-C

Nous pouvons utiliser le modèle de précipitation hétérogène proposé pour prédire les cinétiques de précipitation pour d'autres compositions. Par exemple, D. Gendt a étudié un alliage ternaire Fe-Nb-C avec, en fractions atomiques, $6.3 \cdot 10^{-4}$ de niobium et $4.2 \cdot 10^{-4}$ de carbone [Gendt, 2001]. Ces échantillons ont été recuits dans un four à lit fluidisé à trois températures différentes. Les cinétiques de précipitation ont été suivies par PTE, avec en complément quelques mesures de taille de précipités en microscopie (MET ou MEB-FEG). La comparaison entre les prévisions du modèle et les résultats des expériences est présentée Figure V. 13.

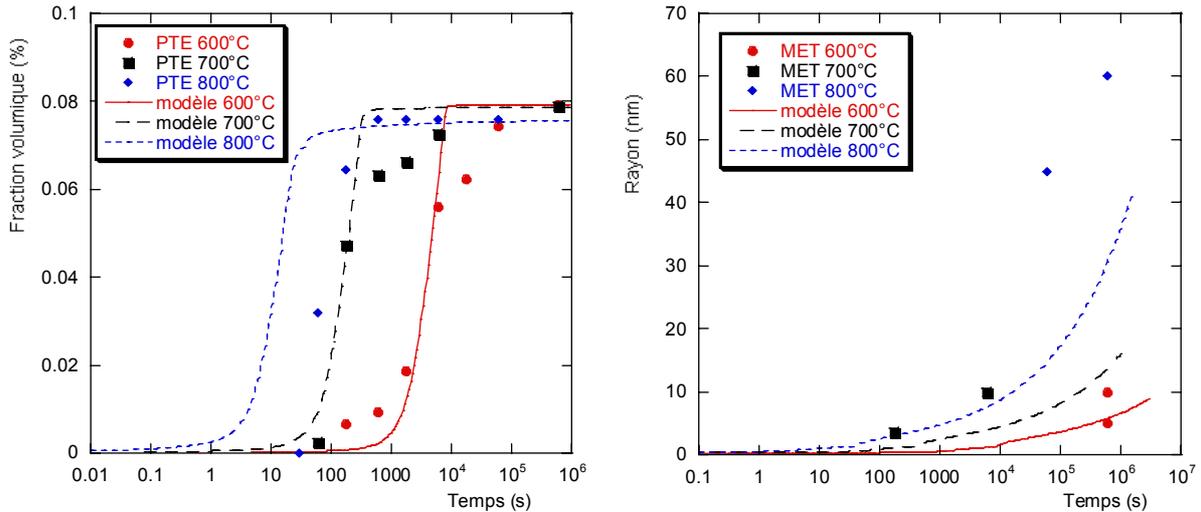


Figure V. 13 : Comparaison entre les prévisions du modèle et les résultats obtenus par D. Gendt en PTE et microscopie [Gendt, 2001]. Alliage Fe-Nb-C avec comme fractions atomiques $6.3 \cdot 10^{-4}$ Nb et $4.2 \cdot 10^{-4}$ C.

Les prévisions du modèle sont en bon accord avec les évolutions de la fraction volumique à 600 et 700°C. Nous observons cependant un écart en ce qui concerne la taille des précipités à 700°C.

A 800°C, la fraction volumique prédite évolue plus rapidement que celle mesurée effectivement. Ceci peut être dû au fait que nous considérons dans les simulations une vitesse de montée en température infiniment rapide, alors que ce n'est pas le cas pour les échantillons. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe suivant.

Nous constatons que le modèle développé permet de décrire de manière satisfaisante des cinétiques pour des alliages de composition proche de celles des alliages Haut et Bas Nb.

V.1.4.3. Influence du temps de montée en température

Un des problèmes récurrents lorsqu'on souhaite caractériser les cinétiques de précipitation rapides est d'évaluer la vitesse de montée en température des échantillons dans le four de recuit utilisé. Dans notre cas, nous avons utilisé des bains de sels qui permettent d'atteindre la température voulue en quelques secondes. Cependant, les cinétiques de précipitation observées sont très rapides, notamment à 800°C.

Le modèle permet d'étudier l'influence de cette vitesse de montée en température sur les cinétiques, par exemple pour l'alliage Haut Nb recuit à 800°C Figure V. 14. Nous comparons un temps de montée instantané, i.e. l'isotherme que nous avons utilisé pour l'ajustement, et un temps de montée de 10s.

La comparaison des cinétiques montre que pour cette température la cinétique de précipitation est très rapide. Le temps de montée en température a alors beaucoup d'influence : il décale l'évolution de la fraction volumique et de la densité de précipités de manière importante.

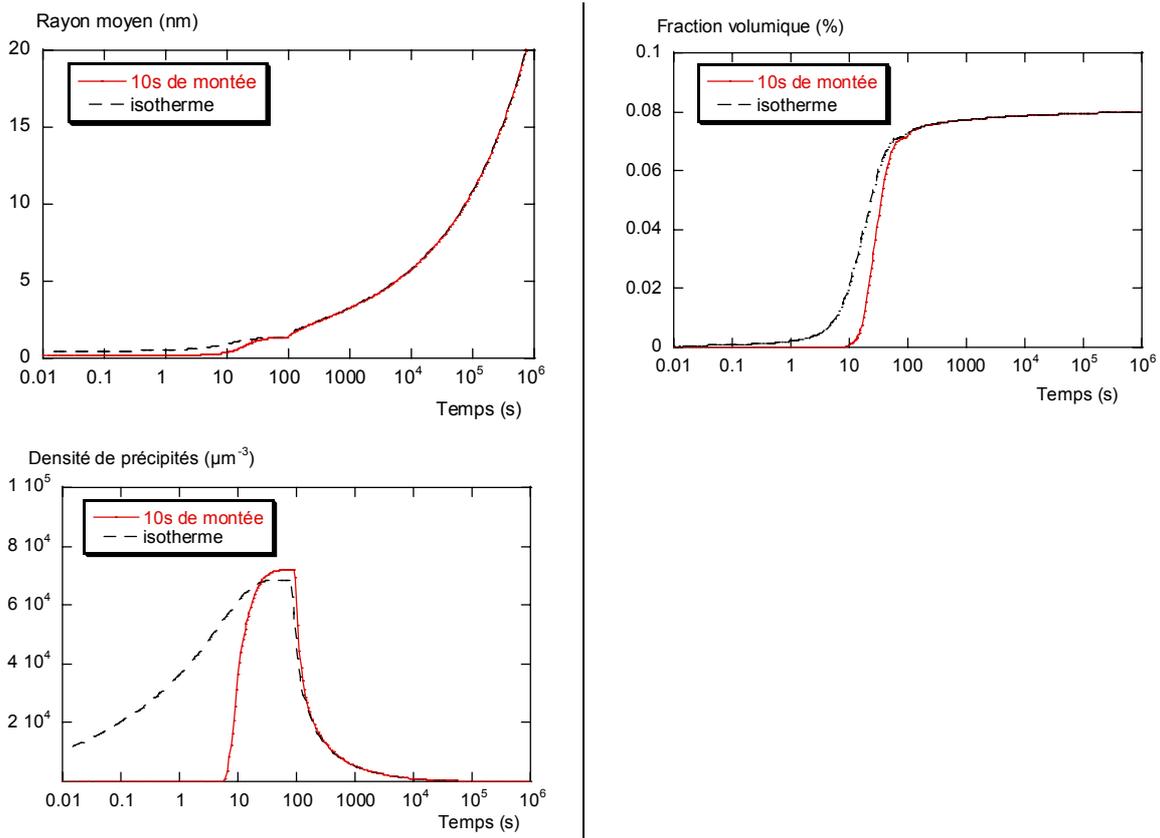


Figure V. 14 : Influence du temps de montée en température sur la cinétique de l'alliage Haut Nb à 800°C.

Cette comparaison montre bien l'intérêt de contrôler la vitesse de montée en température pour permettre une comparaison fiable entre expérience et modélisation. Pour des cinétiques très rapides, l'accord entre le modèle et l'expérience est donc soumis à une incertitude provenant de cette vitesse de montée en température. L'évolution de la densité de précipités semble être le paramètre le plus sensible.

V.1.4.4. Résultats en anisotherme : Suivi du bobinage

Le modèle est moins fiable pour décrire des recuits anisothermes puisqu'il ne considère que des grandeurs moyennes de la microstructure. Cependant, nous pouvons étudier sa réponse aux traitements de bobinage présentés paragraphe IV.1.1.4.

Pour éviter que la distribution obtenue expérimentalement après 65 minutes de recuit soit instable lors de la modélisation, nous fixons l'état initial comme étant celui donné par le modèle après 65 minutes de recuit à 600°C, puis nous imposons trois vitesses de refroidissement différentes.

Par conséquent, la comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle ne sera que qualitative. Nous allons comparer les évolutions de la distribution expérimentale avec celle prévue par le modèle pour le même cycle thermique. Les résultats obtenus sont présentés tableau V.3.

Etat	Mesures SANS		Modèle	
	fv (%)	R (nm)	fv (%)	R (nm)
600°C, 65'	0.016	1.15	0.024	0.93
600°C, 65' puis 100°C/h	0.017	1.20	0.032	1.01
600°C, 65' puis 30°C/h	0.025	1.20	0.048	1.14
600°C, 65' puis 5°C/h	0.053	1.20	0.087	1.37

Tableau V. 3 : Comparaison des fractions volumiques et des rayons moyens obtenus après des traitements de bobinage avec différentes vitesses de refroidissement.

Le modèle prévoit une évolution lente du rayon moyen, accompagnée d'une évolution rapide de la fraction volumique. Ceci est en accord avec ce que l'on observe expérimentalement.

Pour les trois vitesses de refroidissement, la croissance des précipités prédite par le modèle est plus rapide que celle que nous avons obtenue par l'expérience. Ceci peut s'expliquer par le fait que le modèle donne des évolutions de la fraction volumique plus abruptes que celles que l'on mesure expérimentalement, notamment à basse température. Par conséquent, l'évolution de la fraction volumique proposée par le modèle est trop rapide.

Qualitativement, ces simulations montrent que lors d'un bobinage de tôles en suivant une vitesse de refroidissement classique (i.e. 30°C/h), en partant d'un état où les précipités sont en croissance, le rayon moyen des précipités évolue peu, alors que la fraction volumique augmente fortement. Ceci peut donc conduire à un durcissement intéressant du matériau.

V.1.4.5. Discussion des hypothèses du modèle

Dans ce paragraphe, nous discutons certaines des hypothèses du modèle concernant l'influence des dislocations sur la précipitation : l'influence de la ségrégation et des lacunes sur les cinétiques de précipitation.

Ségrégation de C et Nb aux dislocations

La ségrégation des solutés aux dislocations peut être un facteur qui facilite la précipitation sur celles-ci. Pour connaître l'ordre de grandeur de cette ségrégation dans les premiers instants du recuit, nous pouvons nous baser sur des mesures effectuées pour les joints de grains.

L'énergie de ségrégation du carbone sur les joints de grains a été évaluée à $\Delta G_C = 80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ dans le fer [Misra *et al.*, 2000], et une étude récente de [Maruyama *et al.*, 2003] a déterminé celle du niobium comme étant $\Delta G_{Nb} = 38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 800°C.

Pour connaître le taux de ségrégation des solutés en conditions isothermes, nous considérons la ségrégation des deux espèces pour occuper les sites présents sur le joint de grain (ou la dislocation) [McLean, 1957; Guttman, 1995] :

$$X_C^D = \frac{X_C^M \exp\left(\frac{\Delta G_C}{RT}\right)}{1 + X_C^M \exp\left(\frac{\Delta G_C}{RT}\right)} \quad \text{et} \quad X_{Nb}^D = \frac{X_{Nb}^M \exp\left(\frac{\Delta G_{Nb}}{RT}\right)}{1 + X_{Nb}^M \exp\left(\frac{\Delta G_{Nb}}{RT}\right)} \quad (V. 23)$$

Avec X_C^D et X_{Nb}^D les fractions atomiques respectives en C et Nb sur la dislocation à l'équilibre et X_C^M et X_{Nb}^M celles dans la matrice. Pour l'alliage Haut Nb, on obtient :

	600°C	800°C
$\frac{X_C^D}{X_C^M}$	1.9 10 ³	1.6 10 ³
$\frac{X_{Nb}^D}{X_{Nb}^M}$	172	67

Tableau V. 4 : Taux de ségrégation de Nb et de C pour l'alliage Haut Nb à deux températures.

Comme prévu, la ségrégation du carbone est très importante, et augmente lorsque la température diminue. Ce taux de ségrégation, ajouté à un coefficient de diffusion du carbone dans la ferrite important, va conduire à une présence quasi immédiate du carbone sur les dislocations.

Dans le cas du niobium, la ségrégation est plus faible mais suffisamment importante pour avoir une influence sur le mode de précipitation, peut être en accélérant la diffusion effective du niobium vers la dislocation. Pour permettre de connaître son influence, nous pouvons comparer le flux de soluté résultant du gradient de concentration en niobium entre la solution solide et l'interface avec celui créé par le champ élastique de la dislocation.

⇒ Le flux de soluté résultant du gradient de concentration est celui utilisé dans la modélisation. Il s'exprime :

$$|J| = \left(\frac{1}{V_{NbC}} - \frac{1}{V_{Fe}} X_i^{Nb} \right) \frac{dR}{dt} \Big|_{Cyl} \quad (V. 24)$$

⇒ Le flux de soluté produit par le champ élastique de la dislocation est évalué en utilisant le modèle de Cottrell et Bilby dans le cas de la ségrégation de soluté sur des dislocations coins. Le nombre de moles de soluté qui ségrégent par unité de longueur de dislocation est donné par l'équation suivante [Bullough et Newman, 1970] :

$$N(t) = 3C_0 (0.5\pi)^{1/3} (LD_{Nb})^{2/3} t^{2/3} \quad (V. 25)$$

Avec C_0 la concentration en solution solide et L qui dépend de la différence de taille des atomes de soluté par rapport à la matrice [Bullough et Newman, 1962; Bullough *et al.*, 1970] :

$$L = \frac{A}{kT} \quad \text{avec} \quad A = \frac{4}{3} \mu \epsilon r_{Fe}^3 b \left(\frac{1+v}{1-v} \right) \quad (V. 26)$$

Avec μ le module de cisaillement ($\mu=83\text{GPa}$), v le coefficient de poisson ($v=0.3$), r_{Fe} le rayon atomique du fer et $r_{Fe}(1+\epsilon)$ le rayon atomique du niobium.

Nous pouvons évaluer les principaux paramètres des équations V.24 et V.25 numériquement :

Sachant que $r_{Fe}=1.26\text{\AA}$ et $\varepsilon=0.15873$, nous obtenons $A=1.69 \cdot 10^{-29} \text{ J.m}$ et $L=1.4028 \cdot 10^{-9} \text{ m}$.

La contribution de la ségrégation sous la forme d'un flux d'atomes par unité de surface et de temps s'écrit :

$$J_{\text{Ségrégation}} = 2 \frac{X_{Nb}}{V_{Fe}} \frac{1}{2\pi R_{Cyl}} (0.5\pi)^{1/3} (LD_{Nb})^{2/3} t^{-1/3} \quad (V. 27)$$

Remarque : La description de Cottrell-Bilby présentée Equation V.24 n'est valable que dans les premiers instants de la précipitation puisqu'elle ne prend pas en compte l'appauvrissement de la solution solide en soluté. Cependant, elle est suffisante pour comparer les ordres de grandeurs des flux en début de croissance.

La comparaison des deux flux est présentée Figure V. 15 pour deux températures différentes.

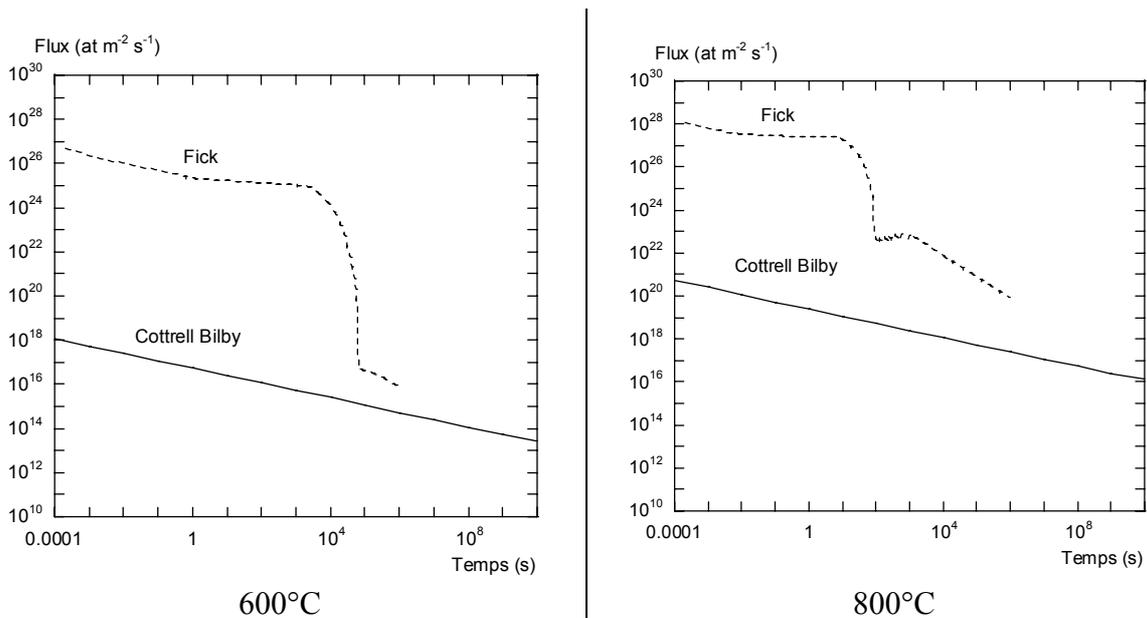


Figure V. 15 : Comparaison du flux de soluté dû au gradient de concentration (Fick), avec celui dû à la ségrégation (Cottrell Bilby). Alliage Haut Nb.

Dans les deux cas, le flux résultant du gradient de concentration est largement supérieur à celui résultant de la ségrégation. Ce résultat montre que la ségrégation du niobium aux dislocations a peu d'effet sur la cinétique de croissance des précipités. Il n'est par conséquent pas nécessaire de la prendre en compte dans la modélisation.

Expérimentalement, les observations conduites en sonde atomique tomographique sur des alliages similaires aux nôtres [Bémont, 2003] ont effectivement montré une ségrégation du carbone aux dislocations. Par contre, aucune ségrégation du niobium n'a été détecté.

Dislocations comme source de lacunes ?

Le volume molaire de NbC est deux fois plus important que celui de la ferrite. Par conséquent, la formation de précipités de NbC dans la ferrite nécessite d'incorporer au précipité un atome de niobium accompagné d'une lacune. Cette lacune reste piégée dans le précipité et participe à son augmentation de volume.

Il est donc nécessaire, pour faire diffuser continûment le soluté vers le précipité, de fournir un nombre égal de lacune. Il existe plusieurs sources de lacunes dans le matériau, notamment les dislocations et les joints de grains. En ce qui concerne les dislocations, les lacunes sont impliquées dans le mécanisme de montée : dans un gradient de concentration en lacunes elles peuvent en émettre pour rétablir une concentration en lacune uniforme. Nous pouvons alors évaluer de combien la dislocation doit se déplacer par montée pour fournir les lacunes nécessaires à la croissance du précipité.

Prenons l'exemple de l'état recuit 3000 minutes à 700°C pour l'alliage Haut Nb, l'étude microscopique a permis de connaître le volume moyen des précipités ainsi que la distance inter précipités (cf. Chapitre III).

Nous obtenons alors en moyenne 2800 atomes de niobium par précipité, et donc 2800 lacunes. Pour calculer de combien la dislocation a dû monter pour fournir ces lacunes, nous devons répartir les lacunes présentes dans le précipité le long de la dislocation (en connaissant la distance inter précipité et le nombre de sites disponibles sur la dislocation).

Ce calcul montre que la dislocation doit monter de 9nm pour fournir toutes les lacunes piégées par le précipité.

Le déplacement de la dislocation sur une si grande distance n'est pas possible compte tenu des observations que nous avons conduites. Ceci pour plusieurs raisons :

- Expérimentalement, nous observons que les dislocations sont ancrées par la précipitation fine de NbC. Elles ne peuvent par conséquent pas bouger.
- Une montée laisse autour des précipités des boucles de dislocations dont le contraste est visible en microscopie. Or, nous n'avons pas observé ce type de contraste pendant nos observations.

Par conséquent, les dislocations ne suffisent pas à fournir les lacunes pour la croissance de NbC. Ces lacunes peuvent être fournies par les nombreux joints de grains présents dans le matériau.

Remarque : La trempe eau depuis l'austénite permet de créer des lacunes dues à la trempe et à la transformation de phase. Si l'on suppose que la fraction molaire en lacune X_L en début de précipitation est celle observée à la température de transformation (900°C), elle est évaluée à

$$X_L = \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) = 1.310^{-7} \quad (V. 28)$$

Avec $\Delta E = 1.6\text{eV}$ [Matter *et al.*, 1979].

Cette concentration est très faible et n'aura pas d'influence sur les cinétiques de précipitation.

V.1.5. Synthèse : Précipitation dans le système Fe-Nb-C

Nous avons développé un modèle de précipitation, basé sur la théorie classique, qui permet de modéliser la précipitation de NbC sur les dislocations.

L'ajustement proposé décrit de manière très satisfaisante l'évolution du rayon moyen, de la fraction volumique et de la densité de précipités pour trois températures et deux compositions. Les paramètres utilisés sont proches des données bibliographiques et des estimations conduites lors de l'étude expérimentale.

Ce modèle permet de simuler l'évolution des cinétiques de précipitation pour une autre composition.

V.2. Modélisation de la précipitation du cuivre

Cette partie est consacrée à la comparaison des résultats expérimentaux obtenus sur les cinétiques de précipitation du cuivre dans la ferrite avec un modèle par classe de taille de précipités. Il ne s'agit pas ici de développer un nouveau modèle de précipitation homogène mais plutôt d'étudier l'influence de l'étape de germination sur les deux autres étapes de la précipitation.

V.2.1. Introduction : Méthode suivie

Nous allons dans cette partie utiliser les résultats expérimentaux sur la précipitation du cuivre dans la ferrite présentés dans le chapitre IV de la manière suivante :

Les cinétiques anisothermes obtenues possèdent l'avantage de ne pas impliquer de germination. Par conséquent, elles permettent d'ajuster un modèle par classe tel que Multipreci sur la croissance (ou la dissolution) et la coalescence des précipités, sans influence de l'étape de germination.

Ensuite le paramétrage obtenu peut être confronté aux cinétiques isothermes, et ainsi permettre de discuter de l'influence de la germination sur les cinétiques.

V.2.2. Ajustement avec les expériences anisothermes

Nous présentons ici l'ajustement sur les cinétiques anisothermes que nous avons retenu, ainsi que l'étude paramétrique que nous avons conduite.

V.2.2.1. Etude paramétrique

Les deux principaux paramètres qui modifient la forme des cinétiques de réversion sont l'énergie d'interface et la solubilité du cuivre dans le fer. Le coefficient de diffusion modifie aussi les cinétiques mais seulement en translation de l'axe des temps.

La Figure V. 16 présente l'influence de l'énergie d'interface et de la solubilité sur les réversions.

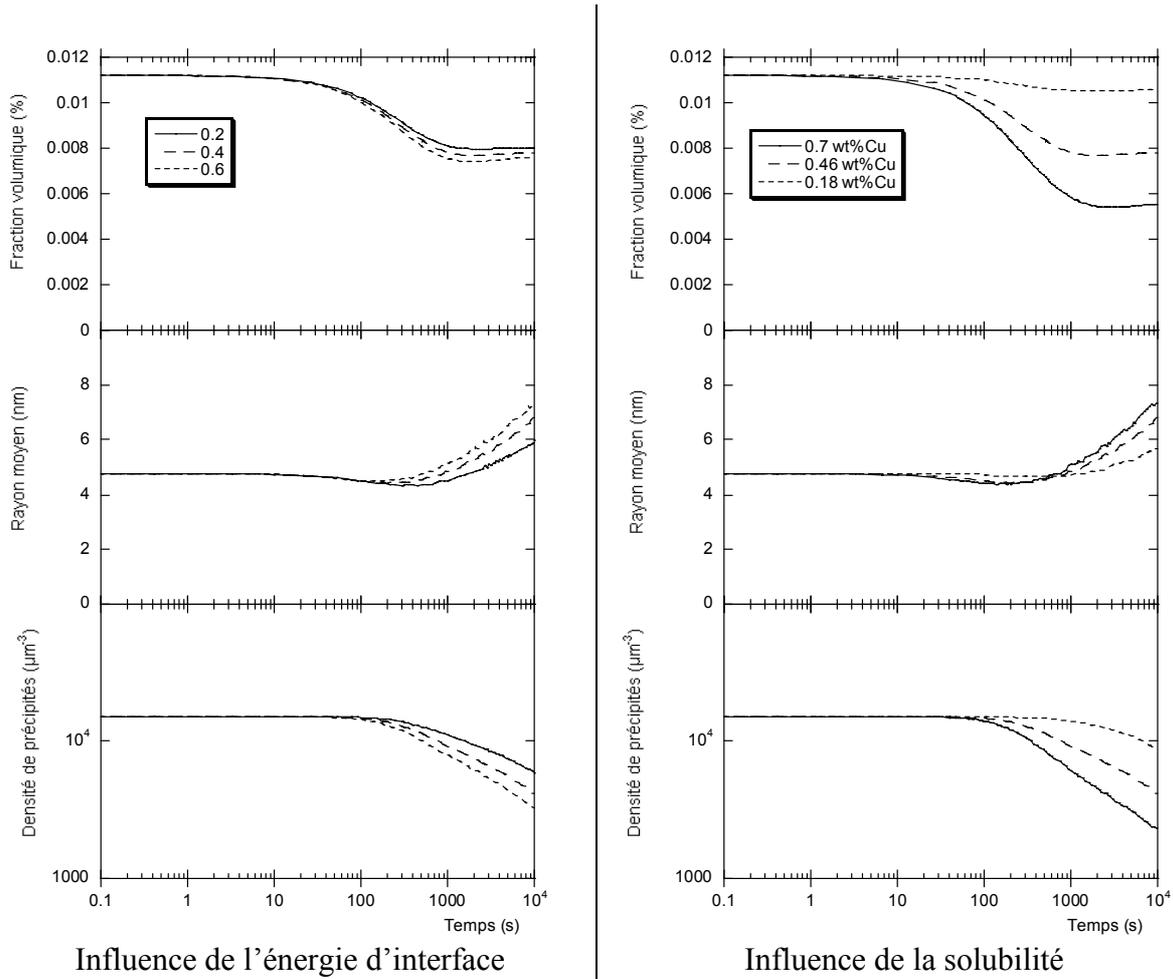


Figure V. 16 : Influence de l'énergie d'interface et de la solubilité sur les cinétiques de réversions. Réversion à 700°C, état initial : Alliage Fe-1.4%Cu recuit 100h à 500°C.

Une augmentation de l'énergie d'interface permet une dissolution plus importante des précipités, et accélère l'apparition de la coalescence.

La solubilité modifie quant à elle la fraction volumique finale des cinétiques, et par conséquent la dissolution. Une solubilité plus grande entraîne une dissolution plus importante.

Nous pouvons alors voir que si l'on connaît la solubilité du cuivre dans le fer, nous pouvons ajuster à la fois le coefficient de diffusion et l'énergie d'interface pour permettre de décrire au mieux l'évolution du rayon moyen et de la fraction volumique.

V.2.2.2. Ajustements sur les expériences

Le Tableau V. 5 présente les paramètres utilisés pour l'ajustement.

Solubilité (wt%)			D^{Cu}		γ (J.m ⁻²)
A^{pds}	B^{pds}	C^{pds}	D_0 (m ² .s ⁻¹)	Q (kJ.mol ⁻¹)	
5174747	-14244.25	9.0402	$2 \cdot 10^{-8}$	166.4	0.4

Tableau V. 5 : Paramètres utilisés pour l'ajustement du modèle. La solubilité du cuivre dans le fer est ajustée à l'aide des mesures de PTE selon $\log_{10}[\text{Cu}]^{\% \text{pds}} = A^{\text{pds}} / T^2 + B^{\text{pds}} / T + C^{\text{pds}}$

Les paramètres ont été déterminés de la manière suivante :

- La solubilité du cuivre dans le fer utilisée est celle déduite des mesures de PTE, corrigée de l'effet de taille des précipités (Equation IV.5). Cette solubilité a été mesurée entre 500 et 700°C et couvre par conséquent la majorité des expériences que nous avons conduites.
- Le coefficient de diffusion est ici ajusté à partir des cinétiques de coalescence observées pendant les essais isothermes et anisothermes : nous avons vu Figure IV.17 que l'évolution du rayon moyen en coalescence obéissait à une loi en $t^{1/3}$. La pente de la droite en $R^3=f(t)$ permet alors de définir un couple $D*\gamma$ en connaissant la solubilité à la température considérée (cf. Equation I.15). Si l'on fixe l'énergie d'interface à une valeur raisonnable, par exemple 0.4 J.m^{-2} , cela permet de connaître la dépendance du coefficient de diffusion avec la température. Nous obtenons les paramètres D_0 et Q reportés dans le Tableau V. 5. Nous nous autoriserons par la suite des petites variations autour de cette valeur lors de la comparaison avec les cinétiques isothermes.
- Enfin, l'énergie d'interface est ajustée sur les expériences anisothermes en reproduisant la différence entre la fraction volumique minimale obtenue et la fraction volumique d'équilibre. La valeur obtenue est voisine de celle qui est issue des ajustements conduits sur des expériences isothermes dans ce système [Gouné *et al.*, 2004].

La comparaison entre l'ajustement retenu et les expériences est présentée Figure V. 17.

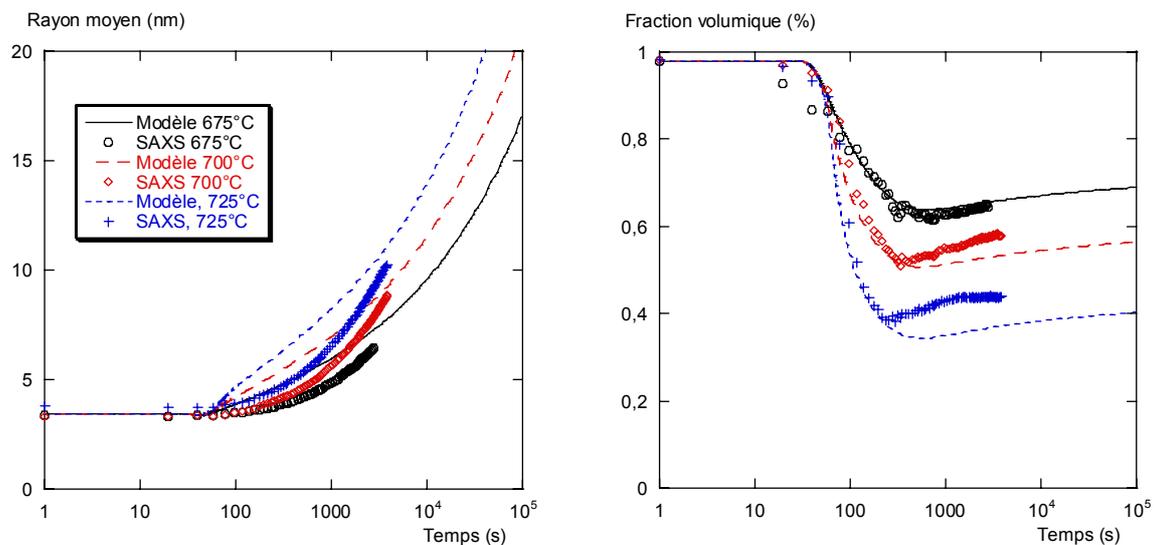


Figure V. 17 : Comparaison entre les prévisions du modèle et les résultats des réversions.
Etat initial : recuit de 20 heures à 500°C.

Cet ajustement permet de reproduire correctement les évolutions du rayon moyen et de la fraction volumique à chaque température.

Plus précisément, les rayons moyens simulés reproduisent la bonne évolution, avec toutefois une augmentation du rayon pendant la dissolution. Ceci n'est pas observé expérimentalement.

La modélisation permet de reproduire l'évolution de la fraction volumique en dissolution. En coalescence, la différence observée entre les cinétiques expérimentales et simulées vient du fait que la solubilité est légèrement différente de celle du modèle (valable à 700°C), notamment à 725°C.

La comparaison entre les prévisions du modèle et les réversions à 725°C pour deux états initiaux différents est présentée Figure V. 18.

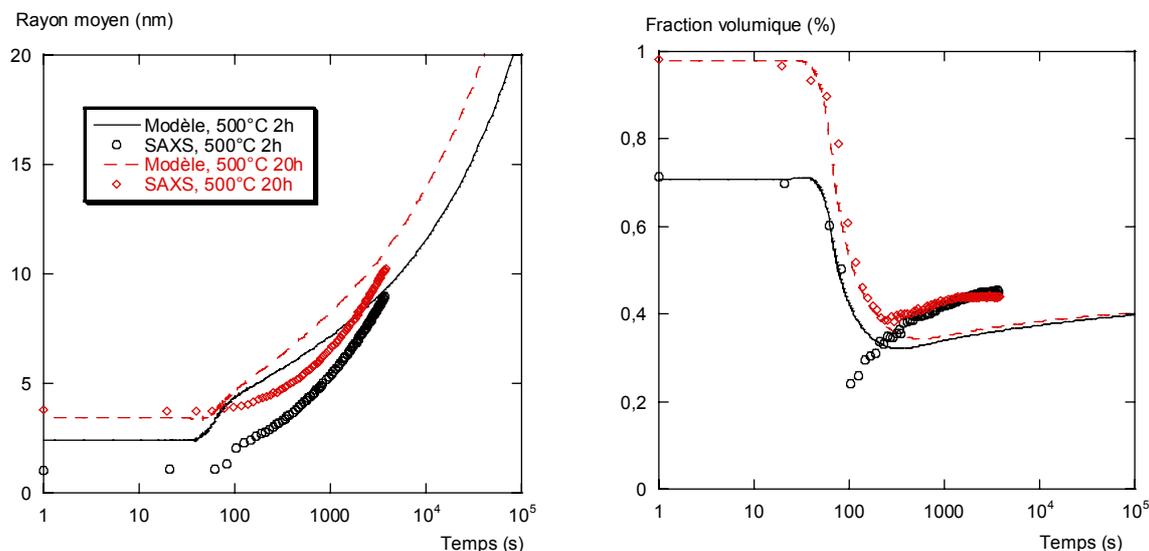


Figure V. 18 : Comparaison entre les prévisions du modèle et les résultats des réversions pour deux états initiaux différents. Réversions à 725°C.

La simulation de l'évolution du rayon moyen et de la fraction volumique pour l'état initial traité 2h à 500°C montre peu de différences avec celle de l'état initial traité 20h à 500°C. Le modèle fait apparaître une faible influence de l'état initial sur les cinétiques de réversion.

Ceci confirme le fait que pour l'état initial traité 2h à 500°C, nous observons certainement une transformation de phase entre la phase métastable cubique centrée et la phase stable cubique à faces centrées. Cette phase métastable est responsable de la forte dissolution observée, et de la croissance rapide de la phase stable qui a lieu après la transformation de phase. Cette transformation de phase n'est pas prise en compte par le modèle.

V.2.3. Discussion

L'ajustement du modèle par classes de taille de précipités sur les cinétiques anisothermes, nous a permis de décrire correctement l'évolution du rayon moyen et de la fraction volumique pour ces expériences. Elles sont dépourvues de germination. Nous avons par conséquent essentiellement ajusté le modèle sur l'étape de coalescence des précipités.

Il est alors possible de confronter ce calage aux cinétiques isothermes obtenues et permettre ainsi de discuter de l'influence de l'étape de germination sur les cinétiques.

Le but n'est pas ici de proposer une nouvelle loi de germination. Nous voulons simplement proposer des voies qui permettraient d'améliorer la description de cette étape.

Pour permettre d'ajuster les cinétiques isothermes à l'aide du calage présenté Tableau V. 5, nous introduisons un paramètre alpha qui permet de faire varier le ΔG^* et ainsi favoriser ou non la germination ($\Delta G^* = \alpha \Delta G^*_{\text{homo}}$).

Remarque : Ce paramètre α a le même objectif que lors de la précipitation hétérogène, il permet de modifier la barrière de germination. Ici, il est utilisé pour ne pas modifier l'énergie d'interface et donc ne pas modifier le comportement du modèle en coalescence.

V.2.3.1. Cinétiques isothermes

Nous avons utilisé ici le paramètre α pour ajuster les cinétiques sur l'évolution du rayon moyen à basse température, là où l'influence de la vitesse de montée en température est négligeable.

Un accord satisfaisant est trouvé pour $D_0=6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et pour $\alpha=0.19$. Les autres paramètres n'ont pas été modifiés.

La modélisation est comparée à l'évolution de la fraction volumique déduite des mesures de PTE, et à celle du rayon moyen mesuré en SAXS Figure V. 19.

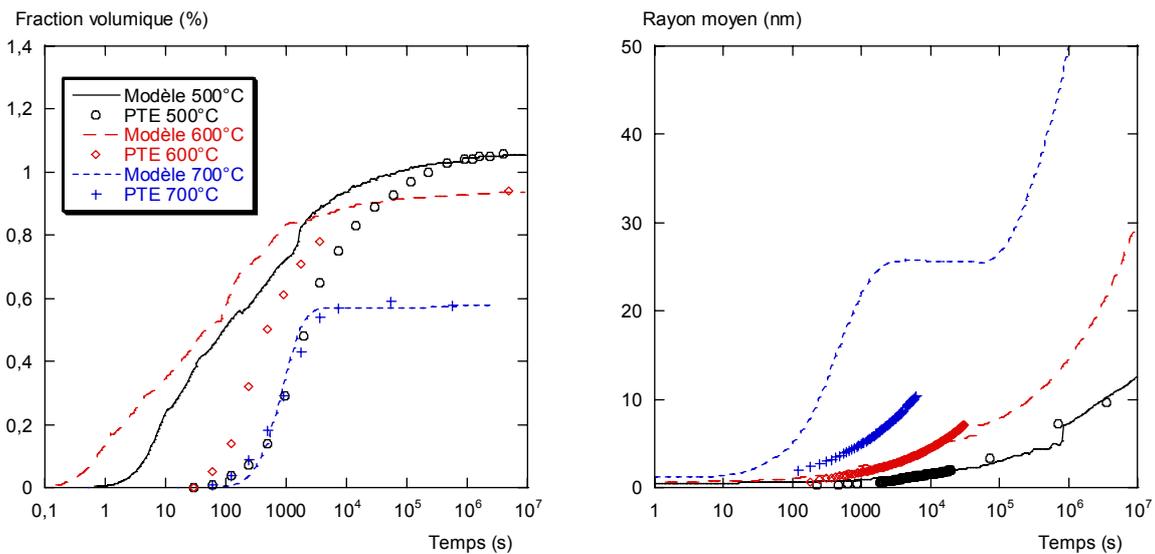


Figure V. 19 : Comparaison entre les prévisions du modèle et les cinétiques isothermes après ajustement sur l'évolution des rayons à basse température ($\alpha=0.19$).

Cet ajustement permet de reproduire correctement l'évolution du rayon moyen à 500 et 600°C. Cependant, à ces températures, la fraction volumique est décalée d'une à deux décades par rapport à l'expérience.

Cet ajustement entraîne une très faible croissance des précipités : la fraction volumique rattrape rapidement la fraction volumique d'équilibre corrigée de Gibbs Thomson. Ceci entraîne une coalescence précoce des précipités et supprime ainsi le palier de croissance. Cette description est compatible avec les expériences qui montrent que nous sommes déjà en coalescence (la densité de précipités diminue, cf. Figure IV.16).

A 700°C, par contre, nous pouvons voir que pour le même paramètre α , c'est cette fois la fraction volumique simulée qui est en accord avec l'expérience, alors que l'évolution du rayon moyen montre une croissance trop importante. Cette différence peut être la conséquence de la vitesse de montée en température des échantillons. L'évolution des cinétiques à cette température est détaillée dans le paragraphe suivant.

V.2.3.2. Influence de la vitesse de montée en température

Nous pouvons utiliser le modèle pour comparer l'évolution des cinétiques lorsque la vitesse de montée en température est différente en comparant les résultats obtenus avec le

pouvoir thermoélectrique et la diffusion centrale (Figure V. 20). Le paramétrage utilisé est identique à celui présenté dans le paragraphe V.2.3.1.

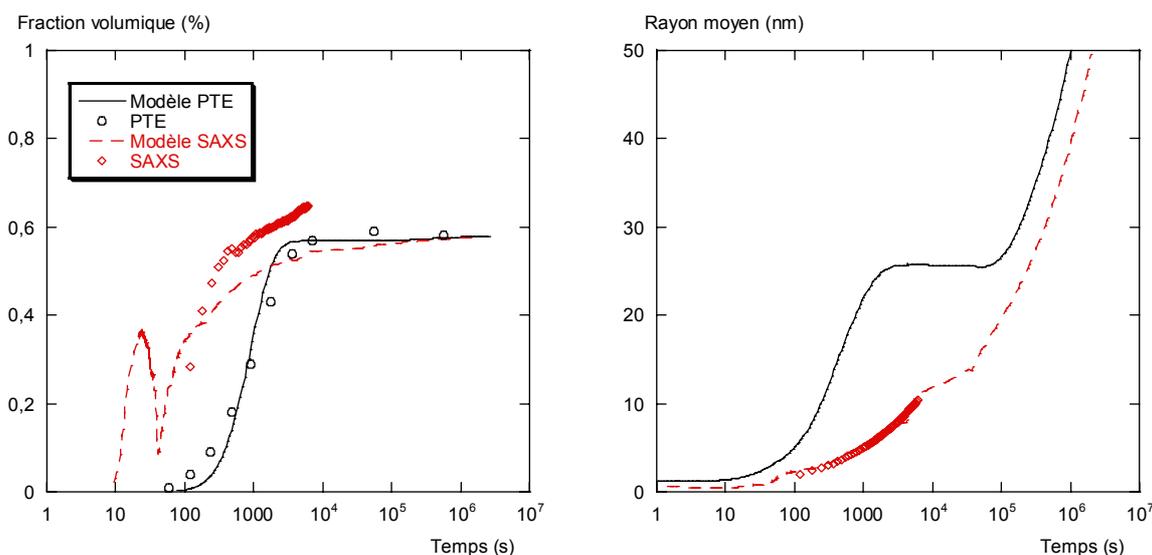


Figure V. 20 : Influence de la vitesse de montée en température sur les cinétiques à 700°C.

Lorsqu'on impose une vitesse de montée en température identique à celle constatée lors des expériences de diffusion centrale, l'évolution de la fraction volumique montre une première augmentation de la fraction volumique puis une diminution et enfin une augmentation pour atteindre la fraction volumique d'équilibre.

En outre, cela entraîne une croissance plus lente des rayons qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Ce résultat peut s'interpréter de la manière suivante :

- Le passage à une vitesse suffisamment lente devant le nez de précipitation (localisé entre 575 et 600°C à l'aide des mesures de PTE) permet à un nombre important de précipités de petite taille de germer.
- Ensuite, l'augmentation de la température entraîne une augmentation du rayon critique et dissout une partie de ces précipités.
- Enfin, nous observons en fin de montée en température et au début du palier la croissance des germes restants. La présence d'un nombre important de germes entraîne une coalescence plus précoce des précipités que dans le cas d'une isotherme. Ceci permet de décrire les rayons moyens expérimentaux.

Le décalage temporel des cinétiques mesurées en PTE et en SAXS à 700°C est bien dû à l'influence de la vitesse de montée en température.

Nous voyons par conséquent que le fait de faciliter la germination en diminuant la barrière de germination permet de décrire l'évolution du rayon moyen quelle que soit la température. Ceci nécessite de prendre en compte la vitesse de montée en température qui peut modifier de manière significative les cinétiques à haute température.

La valeur de α (0.19) permet de diminuer artificiellement l'énergie d'interface présente dans l'expression de ΔG^* . L'énergie d'interface effective déduite des valeurs de α et γ

s'exprime par : $\gamma_{\text{eff}}^3 = \gamma^3 \cdot \alpha$. Nous obtenons une énergie d'interface en germination de 0.33 J.m⁻².

Il semble donc que l'énergie d'interface en germination doit être inférieure à celle observée en coalescence pour permettre une meilleure description des cinétiques.

V.2.3.3. Influence de la composition

Nous pouvons étudier l'influence de la composition de l'alliage en utilisant le calage du paragraphe V.2.3.1 ($\alpha=0.19$). La comparaison des expériences avec la modélisation est présentée Figure V. 21.

Le modèle permet de reproduire le décalage temporel des cinétiques de précipitation, avec toujours un décalage entre expérience et modélisation.

L'évolution du rayon moyen est quant à elle très proche de l'expérience : malgré un rayon de germination plus petit que pour l'alliage à 0.8%Cu, l'alliage à 1.4% de cuivre possède ensuite des rayons légèrement plus grands. Il n'est donc pas nécessaire d'utiliser un paramétrage différent du modèle pour reproduire le fait que l'alliage à 0.8%Cu possède des rayons plus petits.

Ceci est dû au fait que le régime de croissance est très précoce (en majorité entre 10 et 1000 secondes) par rapport à l'évolution du rayon moyen. Par conséquent, nous comparons ici le comportement du rayon en coalescence des deux alliages. Ce comportement est très proche.

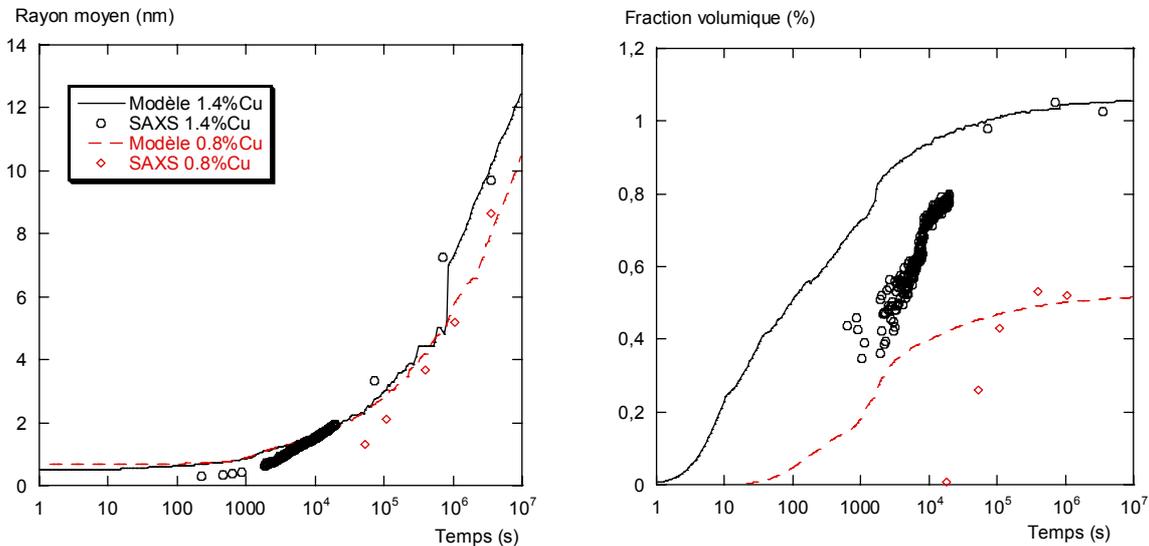


Figure V. 21 : Influence de la composition sur les cinétiques à 500°C.

V.2.3.4. Ajustement sur les fractions volumiques

Nous pouvons aussi ajuster les simulations sur les évolutions de la fraction volumique, en faisant varier le paramètre α . Le résultat est présenté Figure V. 22. Nous avons utilisé $\alpha=0.19$ à 700°C et $\alpha=0.55$ à 500 et 600°C. Ces valeurs permettent de reproduire correctement l'évolution de la fraction volumique déduite des expériences de PTE.

Un tel ajustement entraîne une évolution du rayon moyen avec un bon accord temporel, mais une croissance beaucoup trop importante par rapport aux expériences.

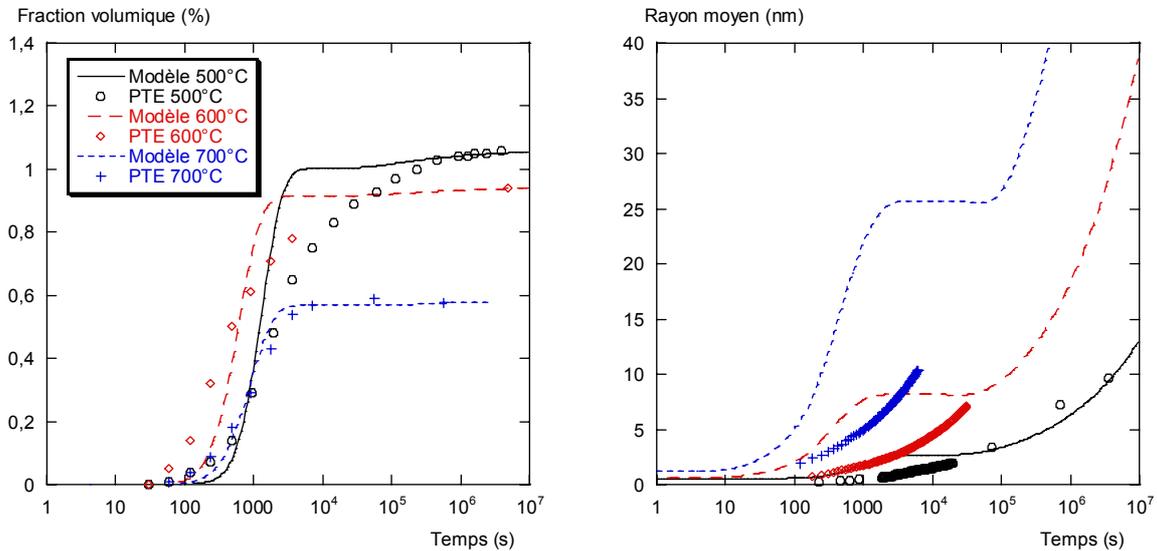


Figure V. 22 : Comparaison entre les prévisions du modèle et les cinétiques isothermes pour l'alliage à 1.4%Cu. La fraction volumique expérimentale est celle issue des mesures de PTE.

V.2.4. Synthèse : précipitation dans le système Fe-Cu

Nous avons utilisé un modèle de précipitation par classes de taille de précipités pour permettre de décrire les résultats expérimentaux.

Un ajustement sur les expériences anisothermes est proposé, avec la solubilité déduite des mesures de PTE et une énergie d'interface de 0.4 J.m^{-2} . Il permet de décrire correctement la phase de coalescence des cinétiques.

La confrontation avec les expériences isothermes montre qu'il est nécessaire de diminuer la barrière de germination pour décrire correctement les cinétiques. Ceci permet une bonne description de l'évolution du rayon moyen avec, par contre, un décalage dans l'évolution de la fraction volumique de 1 à 2 décades. Ce décalage est certainement dû au fait que le modèle ne reproduit pas la séquence de précipitation qui voit la précipitation de phases métastables avant la phase stable.

A 700°C , le modèle permet de rendre compte de l'influence de la vitesse de montée en température sur les cinétiques.

Enfin, la différence de comportement entre les deux alliages est peut être due à la pureté des matériaux utilisés, qui rend délicate la conclusion quant à l'influence de la composition sur les cinétiques.

V.3. Conclusion du chapitre

Nous pouvons rappeler les principales conclusions de ce chapitre.

Premièrement, nous avons développé une modélisation de la précipitation hétérogène du carbure de niobium dans la ferrite, basée sur l'étude expérimentale présentée dans les chapitres III et IV. Cette modélisation, basée sur les équations classiques, permet de simuler les cinétiques de précipitation pour deux compositions, entre 600 et 800°C. Les paramètres utilisés sont proches des données bibliographiques et des estimations conduites lors de l'étude expérimentale. Ce modèle est aussi comparé avec succès sur des cinétiques obtenues pour une autre composition.

Deuxièmement, un modèle de précipitation par classes de tailles de précipités a été utilisé pour décrire les résultats expérimentaux obtenus pour le binaire Fe-Cu en isotherme et anisotherme. La méthode qui consiste à ajuster les paramètres de coalescence du modèle en réversion et de les appliquer ensuite à des recuits isothermes permet d'obtenir un ajustement satisfaisant avec l'expérience. Cet ajustement nécessite de diminuer la barrière de germination. Le décalage temporel de la fraction volumique entre le modèle et l'expérience est attribué à la précipitation de la phase métastable avant la phase stable. Enfin, ce modèle permet de reproduire l'influence de la vitesse de montée en température sur la cinétique de précipitation au-delà du nez de précipitation.

Conclusion générale et perspectives

Cette étude est consacrée au suivi du phénomène de précipitation dans deux systèmes différents : le système Fe-Nb-C et le système Fe-Cu. Ces alliages sont des alliages modèles qui permettent le développement de modèles macroscopiques de suivi de la précipitation.

Nos travaux ont été divisés en plusieurs parties. D'une part, nous avons conduit une caractérisation détaillée des cinétiques de précipitation du carbure de niobium dans la ferrite. Cette caractérisation a permis d'identifier les mécanismes de précipitation et de proposer avec succès une modélisation des cinétiques de précipitation. D'autre part, un modèle de précipitation par classe a été confronté à une étude expérimentale de la précipitation du cuivre dans la ferrite lors de recuits isothermes et anisothermes.

Les principaux résultats de cette étude sont détaillés ci-après, ainsi que l'apport de la méthodologie utilisée pour l'étude de la précipitation. Enfin, nous décrivons quelques compléments et perspectives possibles à cette étude.

1. Résultats principaux de cette étude

1.1. Mécanismes de précipitation de NbC dans la ferrite

L'étude en microscopie électronique en transmission a permis de vérifier la structure des précipités NbC :

- La structure cristallographique observée est compatible avec celle de NbC cubique à faces centrées, avec une relation d'orientation de type Baker – Nutting avec la matrice.
- Les précipités se présentent sous la forme de disques ou d'ellipsoïdes aplatis, dès les premiers stades de la précipitation.

Nous avons identifié le mécanisme de précipitation de NbC :

- La précipitation est majoritairement située sur les dislocations. Ces précipités se présentent souvent sous la forme d'arrangements réguliers de précipités.
- Quelle que soit la ligne de dislocation, les alignements de précipités ne sont composés que d'un seul variant, et donc des précipités parallèles entre eux.
- Ces alignements sont notamment observés selon des lignes de dislocations de type $\langle 112 \rangle$. L'interaction entre la dislocation et le précipité permet de relaxer une partie du champ de déformation causé par celui-ci.

- Les alignements de précipités permettent de définir certains ingrédients de la modélisation, et notamment le fait que les précipités sont équidistants et de taille voisine.

La densité de dislocations héritée de la transformation de phase austénite – ferrite est importante. Ceci ne nous a pas permis de mettre en évidence les mécanismes de précipitation de NbC dans un état exempt de dislocations. Cependant, une augmentation de la densité de dislocations par déformation plastique ne modifie pas significativement les mécanismes de précipitation.

1.2. Cinétiques de précipitation de NbC dans la ferrite

L'utilisation de la diffusion centrale des neutrons a permis une quantification fiable des cinétiques isothermes de précipitation de NbC, pour deux compositions (800 et 400 ppm poids en Nb), dans la gamme de température 600-800°C.

Les résultats obtenus en diffusion centrale des neutrons ont été validés par des analyses chimiques du niobium précipité (fraction volumique) et par des analyses quantitatives conduites en microscopie (taille et rapport de forme). L'utilisation conjointe de ces différentes techniques a conduit à une caractérisation fine des cinétiques. Nous avons notamment établi que :

- Les fractions volumiques maximales sont en accord avec le produit de solubilité de la littérature.
- La vitesse maximale de transformation se situe à environ 800°C, soit 100°C en dessous de la température de transformation $\gamma \rightarrow \alpha$.
- Nous observons une faible différence de cinétique entre les deux alliages caractérisés.
- Le comportement en coalescence dépend de la température : une transition entre un régime en $t^{1/5}$, caractéristique d'une diffusion contrôlée par les dislocations et un régime en $t^{1/3}$, caractéristique d'une diffusion contrôlée par le volume est observée.

Enfin, nous avons caractérisé l'évolution de la précipitation en refroidissement continu.

1.3. Cinétiques de précipitation de Cu dans la ferrite

La caractérisation des cinétiques de précipitation dans deux alliages Fe-Cu a été conduite dans la gamme 500-725°C à l'aide de mesures in-situ en condition isotherme et anisotherme. La solubilité du cuivre dans le fer aux différentes températures étudiées a été déterminée par l'intermédiaire de mesures rigoureuses, réalisées par pouvoir thermoélectrique et sonde atomique tomographique. Elles conduisent à une solubilité plus élevée que les valeurs extrapolées issues de la littérature.

Le comportement en coalescence est parfaitement décrit par la théorie LSW. Cependant, les deux alliages possèdent une cinétique de coalescence différente, certainement en raison de leur différence de pureté.

Au dessus du nez de précipitation, situé entre 675 et 700°C pour l'alliage à 1.4%Cu, la cinétique de précipitation est très sensible à la vitesse de montée en température.

Le comportement en réversion est caractérisé par une rapide dissolution à taille constante suivie d'une coalescence qui permet d'atteindre la fraction volumique d'équilibre.

1.4. Modélisation de la précipitation

L'obtention de résultats expérimentaux fiables et complets a autorisé le développement des modèles disponibles dans la littérature dans les deux systèmes considérés.

Pour le système Fe-Nb-C, l'utilisation d'un modèle basé sur les équations classiques, décrivant les paramètres moyens de la microstructure (rayon moyen, fraction volumique et densité de précipités) s'est révélée particulièrement efficace. Ce modèle est basé sur la prise en compte des mécanismes propres à la précipitation sur les dislocations mise en évidence dans cette étude, tels que le critère d'arrêt de la germination, la géométrie du champ de diffusion et le régime mixte de coalescence. Il nous permet de décrire l'ensemble des cinétiques de précipitation pour les deux compositions et l'ensemble de la gamme de température, avec un nombre restreint de paramètres.

Pour le système Fe-Cu, la description des cinétiques anisothermes a nécessité l'utilisation d'un modèle par classes de taille de précipités, prenant en compte l'ensemble de la distribution. Basé sur les expériences de réversion et le comportement en coalescence, le modèle se révèle capable de décrire les cinétiques de précipitation à partir de la solution solide. Il prédit notamment l'influence de la vitesse de montée en température au-delà du nez de précipitation. Pour les basses températures, un décalage temporel des cinétiques d'évolution de fraction volumique est observé. Ceci est sans doute dû à la non prise en compte de la présence des phases métastables aux premiers stades de la précipitation.

1.5. Méthodologie d'étude de la précipitation

L'étude de deux systèmes différents et l'utilisation de techniques expérimentales diverses nous permet de proposer une méthodologie d'étude de la précipitation, adaptée au système considéré.

Dans le cas où la structure granulaire est très perturbée, comme par exemple la ferrite issue d'une transformation de phase rapide, la diffusion centrale des rayons X est peu adaptée notamment dans le cas de très faibles fractions volumiques. Par contre, la suppression des diffractions parasites est possible grâce à l'utilisation de la diffusion centrale des neutrons. Cette technique permet l'étude quantitative de l'évolution de la fraction volumique et du rayon moyen avec une très bonne sensibilité et pour de faibles fractions volumiques.

Dans le cas où la structure granulaire est équiaxe et où les fractions volumiques sont plus élevées, la diffusion centrale des rayons X couplée à des recuits in-situ permet une étude quantitative de cinétiques très variées avec une excellente résolution temporelle : isotherme, rampe, réversion, remise en solution... Ces essais se révèlent extrêmement sévères pour les modèles de précipitation et permettent de proposer les voies d'amélioration de ceux-ci.

La microscopie en transmission se révèle être une méthode d'investigation indispensable pour compléter les techniques de diffusion centrale. Dans notre cas, son utilisation quantitative a permis la validation des cinétiques, et l'étude détaillée des relations précipité – dislocation a permis de progresser dans la compréhension des mécanismes de précipitation de NbC dans la ferrite.

Enfin, cette étude a montré que l'utilisation de techniques complémentaires telles que les analyses chimiques ou le pouvoir thermoélectrique permettent de valider les résultats de diffusion centrale, notamment la solubilité des espèces en présence.

2. Perspectives

Les investigations complémentaires et les perspectives de cette étude sont nombreuses. La caractérisation de précipités nanométriques est délicate et nécessite la mise en œuvre de techniques expérimentales pointues. Certaines de ces techniques sont utilisées dans le cadre du CPR Précipitation sur le système Fe-Nb-C. De plus, la modélisation des cinétiques souffre encore de certains points à éclaircir, notamment en ce qui concerne l'étape de germination.

2.1. Mécanismes de précipitation de NbC sur les dislocations

La description du mécanisme de précipitation de NbC proposée dans cette étude reste à compléter par des investigations plus approfondies dans plusieurs directions :

- Identifier le mécanisme de sélection d'un variant sur une dislocation, et donc étudier le rôle des dislocations pour relaxer le champ élastique du précipité.
- Pour permettre d'estimer le terme élastique dans la force motrice de germination, déterminer le degré de cohérence de l'interface entre le précipité et la matrice et son évolution pendant le recuit.
- Etudier l'influence des interactions élastiques entre précipités : le mécanisme de précipitation se rapproche-t-il de la précipitation auto catalytique et quel est le rôle du champ de déformation d'un précipité sur la germination de ses voisins ?
- Etudier la composition des précipités, et notamment le rapport Nb/C et son évolution au cours du recuit.

Toutes ces interrogations nécessitent la mise en œuvre de différentes techniques de microscopie en transmission, comme par exemple la microscopie haute résolution, la spectroscopie de perte d'énergie des électrons... Ces techniques sont actuellement utilisées sur ce système dans le cadre de la thèse d'E. Courtois au GEMPPM.

2.2. Cinétiques de précipitation de NbC et modélisation

L'amélioration de la description des cinétiques de précipitation nécessite l'utilisation d'un matériau sans inhomogénéités. Pour cela, il faudrait homogénéiser le niobium en solution solide en le portant à haute température (dans la ferrite delta). Ceci implique de contrôler finement l'atmosphère de traitement des échantillons pour contrôler la quantité de carbone dans le matériau.

De plus, la caractérisation de cinétiques de précipitation pour des états ayant subi des prédéformations très différentes est nécessaire pour vérifier l'influence de la densité de dislocations sur les cinétiques. Pour cela, un meilleur contrôle de la transformation de phase austénite - ferrite semble indispensable pour diminuer la densité de dislocations de l'état non prédéformé. Les essais que nous avons conduits pour contrôler cette transformation de phase ont montré que cela n'était pas facile à réaliser.

Enfin, l'influence de la précipitation sur les joints de grains n'a pas été étudiée ici. Il serait intéressant de comparer son évolution dans le temps avec celle de la précipitation sur les dislocations et d'étudier son influence sur la modélisation des cinétiques.

La modélisation nécessite quant à elle l'amélioration de la description de la germination sur les dislocations et notamment les phénomènes physiques pris en compte par le paramètre α : ségrégation des solutés, champ élastique, rôle des lacunes et influence de tous ces éléments sur la force motrice de précipitation. Ces phénomènes sont très délicats à étudier. Le travail conduit par C. Hin en simulation Monte Carlo cinétique, ainsi que celui en microscopie en transmission réalisé par E. Courtois, permettront certainement de mieux appréhender ces phénomènes.

La prise en compte de la coalescence peut elle aussi être améliorée en décrivant de manière plus physique la loi de mélange entre la coalescence par diffusion via le volume et celle par diffusion via la dislocation.

Enfin, le paramétrage du modèle nécessite la prise en compte du fait que l'énergie d'activation du coefficient de diffusion est différente sur les dislocations et en volume. Cependant, la multiplication des paramètres rend l'ajustement du modèle délicat. Une aide précieuse à l'ajustement pourrait être fournie par le développement d'algorithmes génétiques.

2.3. Cinétiques de précipitation de Cu et modélisation

L'étude expérimentale a montré une différence de comportement entre les deux alliages étudiés. Le rôle des impuretés sur cette différence reste à éclaircir.

De plus, il est nécessaire de mettre en évidence sans ambiguïté l'influence de la composition sur des alliages de pureté identique, peut être par l'intermédiaire d'échantillons à gradient de composition en cuivre.

La modélisation des cinétiques de précipitation nécessite ensuite la prise en compte de la présence simultanée de précipités métastables et stables, et de leur transformation pendant les recuits. L'incorporation des phases métastables dans le modèle de précipitation pourrait permettre d'améliorer l'accord avec l'expérience.

Le régime de germination nécessite un ajustement (réalisé ici par α). Une meilleure prise en compte de la thermodynamique en passant de l'approximation de la solution régulière à la CVM permettrait peut être d'ajuster la barrière de germination.

2.4. Relation microstructure – propriétés mécaniques

Une des applications principales de la précipitation de NbC dans la ferrite est le durcissement. Il est donc intéressant de relier les caractérisations microstructurales conduites dans cette étude avec les propriétés mécaniques, et notamment la limite élastique et l'écroutissage. Le suivi de ces propriétés pendant les recuits est intéressant pour ajuster un modèle de durcissement.

Cependant, la modélisation des propriétés mécaniques peut être complexe compte tenu du fait que la présence des dislocations nécessite la prise en compte d'une loi de mélange, notamment dans le cas où les précipités sont situés sur les dislocations.

2.5. Vers l'application industrielle

La méthodologie que nous avons utilisée est applicable à de nombreux systèmes. Une suite logique serait de compléter la modélisation vers la prise en compte des carbonitrides de type Nb(C,N) et (Nb,Ti)(C,N), souvent rencontrés dans les nuances industrielles. L'architecture du modèle DBpreci pour le système Nb(C,N) est déjà disponible.

De plus, une caractérisation des cinétiques de précipitation dans des conditions plus représentatives du bobinage est nécessaire. Ceci dans le but de prédire l'évolution de l'état de précipitation dans des conditions de recuit industriel. Ce type de traitements thermiques permettrait d'étudier la réponse du modèle lors de traitements anisothermes.

Enfin, la précipitation durcissante est généralement observée au cours de traitements thermomécaniques complexes. Par conséquent, une amélioration intéressante du modèle proposé serait de le coupler avec un modèle de restauration et de recristallisation, prenant en compte l'influence du niobium en solution solide. Ce type de couplage a déjà été réalisé pour la précipitation de carbures dans l'austénite [Zurob *et al.*, 2002] et peut être adapté à la précipitation dans la ferrite.

Références bibliographiques

- [Aaron, H. B. et Kotler, G. R., 1971]: Second phase dissolution, *Metallurgical Transactions*, 2, Feb., 1971, pp. 393-408.
- [Aaronson, H. I., Aaron, H. B. et Kinsman, K. R., 1971]: *Metallography*, 4, 1971, pp. 1.
- [Adda, Y. et Philibert, J., 1966]: *La diffusion dans les solides, volume I*, Bibliothèque des sciences et techniques nucléaires, 1966.
- [Ardell, A. J., 1972]: On the coarsening of grain boundary precipitates, *Acta Metallurgica*, 20, April, 1972, pp. 601-609.
- [Ashby, M. F. et Brown, L. M., 1963]: Diffraction contrast from spherically symmetrical coherency strains, *Philosophical Magazine*, 8, 1963, pp. 1083-1103.
- [Bacon, G. E., 1962]: *Neutron Diffraction*, Oxford University Press, 1962.
- [Baker, R. G. et Nutting, J., 1959]: *The tempering of a Cr-Mo-V-W and a Mo-V steel*, in "Precipitation processes in steels, Iron and steel institute special report, London, 1959, pp. 1-22.
- [Becker, R. et Döring, W., 1935]: *An. Phys.*, 24, 1935, pp. 719.
- [Bémont, E., 2003]: *Précipitation de carbures et de carbonitrides dans la ferrite*, Ph.D., Université de Rouen, Rouen, 2003.
- [Blackstock, J. J. et Ackland, G. J., 2001]: Phase transitions of copper precipitates in Fe-Cu alloys, *Philosophical Magazine A*, 81, 9, 2001, pp. 2127-2148.
- [Bošanski, J., Porter, D. A., Åström, H. et Easterling, K. E., 1977]: The effect of stress annealing treatments on the structure of high heat-input welds containing Nb and Mo, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 6, 1977, pp. 125-131.
- [Bouaziz, O., Kandel, M., Salvador, G. et Rebizzi, D., 1999]: Note technique MPM n 99/2077 : Premiers éléments sur les caractéristiques mécaniques de la ferrite massive "brute de trempe".
- [Buessler, P., Maugis, P., Bouaziz, O. et Schmitt, J.-H., 2002]: Integrated process-metallurgy modeling : example of precipitation during coil cooling, To be published in Proceedings of 44th MSWP, Orlando FL, 2002.
- [Buessler, P., Maugis, P., Bouaziz, O. et Schmitt, J.-H., 2003]: Integrated Process-Metallurgy Modeling : Example of precipitation during coil cooling, *Iron and Steelmaker*, 30, 9, 2003, pp. 33-39.
- [Bullough, R. et Newman, R. C., 1962]: The flow of impurities to an edge dislocation, *Proc. R. Soc. A*, 249, 1962, pp. 427-440.
- [Bullough, R. et Newman, R. C., 1970]: The kinetics of migration of point defects to dislocations, *Rep. Prog. Phys.*, 33, 1970, pp. 101-148.
- [Cahn, J. W., 1957]: Nucleation on dislocations, *Acta Metallurgica*, 5, March, 1957, pp. 169-172.

- [Charleux, M., Poole, W., Militzer, M. et Deschamps, A., 2001]: Precipitation Behavior and its Effect on Strengthening of an HSLA-Nb/Ti Steel, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32 A, 7, 2001, pp. 1635-1647.
- [Chattopadhyay, R., 1978]: A study on the kinetics of precipitation of niobium carbide in low-carbon steels, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 31, 5-6, 1978, pp. 322-325.
- [Chipman, J., 1972]: *Metallurgical and Materials Transactions*, 3, 1972, pp. 55-64.
- [Christian, J., 1975]: *The theory of transformations in alloys and metals*, Pergamon Press, Oxford, 1975.
- [Craven, A. J., He, K., Garvie, L. A. J. et Baker, T. N., 2000a]: Complex heterogeneous precipitation in titanium-niobium microalloyed Al-killed HSLA steels--I. (Ti,Nb)(C,N) particles, *Acta Materialia*, 48, 15, 2000a, pp. 3857-3868.
- [Craven, A. J., He, K., Garvie, L. A. J. et Baker, T. N., 2000b]: Complex heterogeneous precipitation in titanium-niobium microalloyed Al-killed HSLA steels--II. Non-titanium based particles, *Acta Materialia*, 48, 15, 2000b, pp. 3869-3878.
- [Cromer, D. T. et Liberman, D. A., 1970]: *J. Chem. Phys.*, 53, 1970, pp. 1891.
- [Davenport, A. T., Brossard, L. C. et R.E., M., 1975]: Precipitation in microalloyed high-strength low-alloy steels, *JOM*, 27, June, 1975, pp. 21-27.
- [DeArdo, A. J., Gray, J. M. et Meyer, L., 1984]: Fundamental metallurgy of niobium in steel, International symposium Niobium, San Francisco, California, TMS-AIME, 1984, pp. 685-759.
- [Deschamps, A., 1997]: *Influence de la prédéformation et des traitements thermiques sur la microstructure et les propriétés des alliages Al-Zn-Mg-Cu*, Ph.D., Institut National Polytechnique de Grenoble, 1997.
- [Deschamps, A. et Bréchet, Y., 1999]: Influence of predeformation and ageing of an Al-Zn-Mg alloy-II. Modeling of precipitation kinetics and yield stress, *Acta Materialia*, 47, 1, 1999, pp. 293-305.
- [Deschamps, A., 2003]: *Mémoire d'HDR: Précipitation durcissante dans les matériaux de structure*, 2003.
- [Deschamps, A., Militzer, M. et Poole, W. J., 2003]: Comparison of precipitation kinetics and strengthening in an Fe-0.8%Cu alloy and a 0.8%Cu-containing low-carbon steel, *ISIJ International*, 43, 11, 2003, pp. 1826-1832.
- [Desgranges, C. et Maugis, P., 1998]: Modèle de croissance et dissolution par différences finies : exemple d'application à l'étude de la précipitation. Rapport IRSID MPM n 98/1852.
- [Dutta, B., Palmiere, E. J. et Sellars, C. M., 2001]: Modelling the kinetics of strain induced precipitation in Nb microalloyed steels, *Acta Materialia*, 49, 2001, pp. 785-794.
- [Edington, J. W., 1975]: *Practical Electron Microscopy in Materials Science*, Macmillan Press, London, 1975.
- [Fossaert, C., Rees, G., Maurickx, T. et Bhadeshia, H. K. D. H., 1995]: The effect of niobium on the hardenability of microalloyed austenite, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 26A, January, 1995, pp. 21-30.
- [Frost, H. J. et Ashby, M. F., 1982]: *Deformation-Mechanism maps*, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- [Fujita, K. et Bhadeshia, H. K. D. H., 2001]: Modelling precipitation of niobium carbide in austenite : multicomponent diffusion, capillarity, and coarsening, *Materials Science and Technology*, 17, April, 2001, pp. 403-408.

- [Geise, J. et Herzig, C., 1985]: Lattice and grain boundary diffusion of niobium in iron, *Z. Metallkde*, 76, H9, 1985, pp. 622.
- [Gendt, D., 2001]: *Cinétique de précipitation du carbure de niobium dans la ferrite*, Ph.D., Université de Paris-Sud, PARIS, 2001.
- [Gladman, T., 1997]: *The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels*, The Institute of Materials, London, 1997.
- [Glatter, O. et Kratky, O., 1982]: *Small Angle X-Ray scattering*. London, Academic Press, 1982.
- [Goodman, S. R., Brenner, S. S. et Low Jr, J. R., 1973a]: A FIM-atom probe study of the precipitation of copper from iron- 1.4 at. pct copper. Part I : Field-Ion microscopy, *Metallurgical Transactions*, 4, 1973a, pp. 2363-2369.
- [Goodman, S. R., Brenner, S. S. et Low Jr, J. R., 1973b]: A FIM-atom probe study of the precipitation of copper from iron- 1.4 at. pct copper. Part II : Atom Probe analysis, *Metallurgical Transactions*, 4, 1973b, pp. 2371-2378.
- [Gouné, M., Maugis, P., Pinto Da Costa, E. et Bouleau, D., 2004]: Précipitation du cuivre dans la ferrite : prédiction des cinétiques de durcissement, *La revue de métallurgie*, 1, 2004, pp. 71-78.
- [Gueffroy, B. et Löffler, H., 1981a]: On the influence of the pre-ageing temperature on the reversion behaviour of an Al- 4.5at.%Zn - 2.0at.% Mg alloy, *Crystal Research and Technology*, 16, 9, 1981a, pp. 1079-1085.
- [Gueffroy, B. et Löffler, H., 1981b]: On the reversion behaviour of an Al - Zn(4.5 at%) - Mg(2.0 at%) alloy, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 66, 1981b, pp. 585-589.
- [Guelton, N., 1998]: Note MPM 98 N 1805 : Le durcissement des aciers par le cuivre - rapport bibliographique.
- [Guttmann, M., 1995]: Grain boundary segregation and embrittlement in multicomponent systems: Recent literature revisited, The Donald McLean Symposium: Structural Materials engineering application through scientific insight, National Physical Laboratory, The Institute of Materials, 1995, pp.
- [Hart, E. W., 1957]: *Acta Materialia*, 5, 1957, pp. 597.
- [Herzig, C., Geise, J. et Divinski, S. V., 2002]: Niobium bulk and grain boundary diffusion in alpha-iron, *Z. Metallkde*, 93, 12, 2002, pp. 1180-1187.
- [Hirth, J. P. et Lothe, J., 1982]: *Theory of Dislocations*, John Wiley & Sons, 1982.
- [Hobstetter, J. N., 1949]: *Trans AIME*, 5, 1949, pp. 121.
- [Holleck, H., 1986]: Material Selection for Hard Coatings, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 4, 1986, pp. 2661-2669.
- [Hondros, E. D., 1969], in "Interfaces conference", R. C. Gifkins, Butterworths, London, 1969.
- [Honeycombe, R. W. K., 1980]: Ferrite, *Metal Science*, June, 1980, pp. 201-214.
- [Hornbogen, E. et Glenn, R. C., 1960]: A metallographic study of precipitation of copper from alpha iron, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 218, December, 1960, pp. 1064-1070.
- [Huang, W., 1990a]: Thermodynamic Evaluation of the Fe-Nb-C System, *Materials Science and Technology*, 6, August, 1990a, pp. 687-694.
- [Huang, W., 1990b]: Thermodynamic Evaluation of the Fe-Nb-C System, *Z. Metallkde*, 81, H6, 1990b, pp. 397-404.

- [Hudd, R. C., Jones, A. et Kale, M. N., 1971]: A method for calculating the solubility and composition of carbonitride precipitates in steel with particular reference to niobium carbonitride, *Journal of The Iron and steel Institute*, February, 1971, pp. 121-125.
- [Irvine, K. J., Pickering, F. B. et Gladman, T., 1967]: Grain-refined C-Mn steels, *Journal of The Iron and steel Institute*, february, 1967, pp. 161-182.
- [Iwashita, C. H. et Wei, R. P., 2000]: Coarsening of grain boundary carbides in a nickel-based ternary alloy during creep, *Acta Materialia*, 48, 2000, pp. 3145-3156.
- [Johnson, R., 1964]: Interstitials and vacancies in α -iron, *Physical Review A*, 134, 5, 1964, pp. 1329-1336.
- [Kampmann, R. et Wagner, R., 1986]: *Atomic Transport and Defects in Metals by Neutron Scattering*, " C. Janot, W. Petry, D. Richter et T. Springer, Springer Proceedings in Physics, 10, 1986.
- [Kaur, I., Gust, W. et Kozma, L., 1989]: *Handbook of Grain and Interphase Boundary Diffusion Data*, Ziegler Press, Stuttgart, 1989.
- [Kesri, R. et Hamar-Thibault, S., 1988]: Structures ordonnées à longue distance dans les carbures MC dans les fontes, *Acta Metallurgica*, 36, 1, 1988, pp. 149-166.
- [Kestenbach, H.-J., 1997]: Dispersion hardening by niobium carbonitride precipitation in ferrite, *Materials Science and Technology*, 13, september, 1997, pp. 731-739.
- [Kostorz, G., 2001]: *Metallurgy: Small-Angle Scattering*, in "Encyclopedia of Materials: Science and Technology", K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings *et al*, Elsevier Science, Oxford, 6, 2001, pp. 5541-5548.
- [Krauss, G. et Thompson, S. W., 1995]: Ferritic microstructures in continuously cooled low- and ultralow carbon steels, *ISIJ International*, 35, 8, 1995, pp. 937-945.
- [Kreye, H., 1970]: *Z. Metallkde*, 61, 1970, pp. 108-112.
- [Landolt et Bornstein, 1990]: *Diffusion in solid metals and alloys*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [Larché, F. C., 1979]: *Nucleation and precipitation on dislocations*, in "Dislocations in solids", F. R. N. Nabarro, North Holland Publishing company, Amsterdam, 4, 1979.
- [Lavaire, N., Merlin, J. et Sardoy, V., 2001]: Study of ageing in strained ultra and extra low carbon steels by thermoelectric power measurement, *Scripta Materialia*, 44, 4, 2001, pp. 553-559.
- [Le May, I. et Krishnadev, M. R., 1982]: *Copper in Iron and Steel*, John Wiley & Sons, 1982.
- [Lifshitz, I. M. et Slyozov, V. V., 1961]: The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, *J. Phys. Chem. Solids*, 19, 1/2, 1961, pp. 35-50.
- [Lyakishev, N. P., Tulin, N. A. et Pliner, Y. L., 1984]: *Niobium in steels and alloys*, CBMM, 1984.
- [Maki, T., 1994]: *The $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation in ultralow carbon steels*, in "Physical Metallurgy of IF Steels, Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, 1994, pp. 183-197.
- [Marchal, F. et Maugis, P., 1998]: Calculs de solubilité de NbC dans la ferrite et dans l'austénite - Comparaison Thermocalc / Wsol, Note IRSID n 98 / 1574.
- [Martin, G., 1988]: The theories of unmixing kinetics of solid solutions, Ecole d'été d'Aussois de métallurgie physique, 1988, pp.
- [Martin, J. W., Doherty, R. D. et Cantor, B., 1997]: *Stability of microstructure in metallic systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [Maruyama, N., Smith, G. D. W. et Cerezo, A., 2003]: Interaction of the solute niobium or molybdenum with grain boundaries in α -iron, *Materials Science and Engineering A*, 353, 2003, pp. 126-132.

- [Mathon, M.-H., 1995]: *Etude de la précipitation et des mécanismes microscopiques de durcissement sous irradiation dans des alliages ferritiques dilués*, Ph.D., Paris XI, 1995.
- [Matter, H., Winter, J. et Triftshauser, W., 1979]: Phase transformations and vacancy formation energies of transition metals by positron annihilation, *Appl. Phys.*, 20, 2, 1979, pp. 135-140.
- [Maugis, P., Lanteri, S., Ravaine, D., Bi, Y., Rose, A. J. et Siwecki, T., 2001]: *ECSC Steel RTD Programme : Annual report. Development of Methods for the Characterisation and Modelling of Precipitation in Steels*, 2001.
- [Maugis, P. et Gouné, M., 2002]: A computer model of carbonitride precipitation in steel, Proceedings of the International Alloy Conference, Estoril, 2002.
- [McLean, D., 1957]: *Grain Boundaries in Metals*, Clarendon Press, London, 1957.
- [Michalak, J. T. et Paxton, H. W., 1961]: Some recovery characteristics of zone-melded iron, *Transactions of the Metallurgical society of AIME*, 221, august, 1961, pp. 850-857.
- [Misra, R. D., Weatherly, G. C. et Embury, D., 2000]: Kinetics of cold work embrittlement in rephosphorised, interstitial free steels, *Materials Science and Technology*, 16, 1, 2000, pp. 9-12.
- [Morales, E. V., Gallego, J. et Kestenbach, H.-J., 2003]: On coherent carbonitride precipitation in commercial microalloyed steels, *Philosophical Magazine Letters*, 83, 2, 2003, pp. 79-87.
- [Morniroli, J.-P., 2001]: *Ecole thématique : Microscopie des défauts cristallins*, Saint Pierre d'Oléron, Société Française des Microscopies, 2001.
- [Nicolas, M., 2002]: *Evolution de l'état de précipitation dans un alliage Al-Zn-Mg lors de traitements thermiques anisothermes et dans la zone affectée thermiquement de joints soudés*, Ph.D., Institut National Polytechnique de Grenoble, 2002.
- [Nicolas, M. et Deschamps, A., 2003]: Characterisation and modelling of precipitate evolution in an AlZnMg alloy during non-isothermal heat treatments, *Acta Materialia*, 51, 18, 2003, pp. 5335-5348.
- [Ohmori, Y., 1975]: precipitation of fine niobium carbide particles in low carbon steels, *Transaction of the Iron and Steel Institute of Japan*, 15, 1975, pp. 194-203.
- [Okamoto, H., 1993]: *Journal of Phase equilibria*, 14, 5, 1993, pp. 650-652.
- [Othen, P. J., Jenkins, M. L., Smith, G. D. W. et Phythian, W. J., 1991]: Transmission electron microscope investigations of the structure of copper precipitates in thermally-aged Fe-Cu and Fe-Cu-Ni, *Philosophical Magazine Letters*, 64, 6, 1991, pp. 383-391.
- [Perera, L. M., 1992]: *Precipitation behaviour and microstructural evolution in Ti-Nb IF steel*, Ph.D., Queen's University, Kingston, 1992.
- [Perera, L. M., Rauf, I. A., Boyd, J. D. et Saimota, S., 1994]: Precipitation and microstructural evolution in warm rolled Ti-Nb IF steel, *Advances in hot deformation textures and microstructures*, The Minerals, Metals & Materials Society, 1994.
- [Perez, M., Perrard, F., Covarel, G. et Deschamps, A.]: To be published.
- [Perovic, V., Purdy, G. R. et Brown, L. M., 1979]: On the stability of arrays of precipitates, *Acta Metallurgica*, 27, 1979, pp. 1075-1084.
- [Perovic, V., Purdy, G. R. et Brown, L. M., 1981]: Autocatalytic nucleation and elastic stabilization of linear arrays of plate-shaped precipitates, *Acta Metallurgica*, 29, 1981, pp. 889-902.
- [Phythian, W. J., Foreman, A. J. E., English, C. A., Buswell, J. T., Hetherington, M. G., Roberts, K. J. et Pizzini, S., 1990]: The structure and hardening mechanism of copper precipitation in thermally aged or irradiated Fe-Cu and Fe-Cu-Ni model alloys, Proc. 15th Int. Symp. on Effects of Radiation in Materials, Nashville, Tennessee, 1990, pp. 131-150.

- [Pichler, A., Mayr, M., Hribernik, G., Presslinger, H. et Stiaszny, P., 1994]: International Conference on Physical Metallurgy of IF Steels, Tokyo, 1994, pp. 249-268.
- [Pizzini, S., Roberts, K. J. et Phythian, W. J., 1990]: A fluorescence EXAFS study of the structure of copper-rich precipitates in Fe-Cu and Fe-Cu-Ni alloys, *Philosophical Magazine Letters*, 61, 4, 1990, pp. 223-229.
- [Rigsbee, J. M. et Aaronson, H. I., 1979]: The interfacial structure of the broad faces of ferrite plates, *Acta Metallurgica*, 27, 1979, pp. 365-376.
- [Russell, K. C., 1980]: *Advanced in Colloid and Interface Science*, 13, 1980, pp. 205.
- [Russell, T. P., Lin, J. S., Spooner, S. et Wignall, J. D., 1988]: Intercalibration of small-angle X-ray and neutron scattering data, *Journal of Applied Crystallography*, 21, 1988, pp. 629-638.
- [Salje, G. et Feller-Kniepmeier, M., 1977]: The diffusion and solubility of copper in iron, *Journal of Applied Physics*, 48, 5, 1977, pp. 1833-1839.
- [Sato, K. et Ishiguro, Y., 1994]: Microchemistry of complex carbides, International Forum for Physical Metallurgy of IF Steels, Tokyo, 1994, pp.
- [Scott, C. P., Chaleix, D., Barges, P. et Rebischung, V., 2002]: Quantitative analysis of complex carbo-nitride precipitates in steels, *Scripta Materialia*, 47, 2002, pp. 845-849.
- [Seeger, A., 1998]: Lattice vacancies in high purity α -Iron, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 167, 1998, pp. 289.
- [Shima, Y., Ishikawa, Y., Nitta, H., Yamazaki, Y., Mimura, K., Isshiki, M. et Iijima, Y., 2002]: Self-diffusion along dislocations in ultra high purity iron, *Materials Transactions (Japan)*, 43, 2, 2002, pp. 173-177.
- [Smith, J. F., Carlson, O. N. et De Avillez, R. R., 1987]: the niobium-carbon system, *Journal of Nuclear Materials*, 148, 1987, pp. 1-16.
- [Speich, G. R. et Oriani, R. A., 1965]: The rate of coarsening of copper precipitates in an alpha-iron matrix, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 233, 1965, pp. 623-631.
- [Speight, M. V., 1968]: *Acta Metallurgica*, 16, 1968, pp. 133.
- [Storms, E. K. et Krikorian, N. H., 1960]: The niobium- niobium carbide system, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, pp. 1471.
- [Suehiro, M., Liu, Z.-K. et Ågren, J., 1996]: Effect of niobium on massive transformation in ultra low carbon steels : A solute drag treatment, *Acta Materialia*, 44, 10, 1996, pp. 4241-4251.
- [Sutton, A. P. et Balluffi, R. W., 1995]: *Interfaces in Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1995.
- [Taylor, K. A., 1995]: Solubility products for titanium-, vanadium-, and niobium-carbide in ferrite, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 32, 1, 1995, pp. 7-12.
- [Turkdogan, E. T., 1968]: *Iron and Steelmaker*, 1968, pp. 61 - 75.
- [Verdier, M., 1996]: *Restauration dans des alliages aluminium-magnésium*, Ph.D., Institut National Polytechnique de Grenoble, 1996.
- [Volmer, M. et Weber, A., 1925]: *Z. Phys. Chem.*, 119, 1925, pp. 227.
- [Wagner, C., 1961]: *Z. Elektrochem.*, 65, 1961, pp. 581.
- [Wagner, R. et Kampmann, R., 1991]: *Homogeneous second phase precipitation*, in "Materials Science and Technology, a comprehensive treatment", VCH, Weinheim, 5, 1991, pp. 213.
- [Williams, D. B. et Carter, C. B., 1996]: *Transmission electron microscopy : a textbook for materials science*, Plenum Press, New York, 1996.

- [Wilson, E. A., 1994]:** The $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation in low carbon irons, *ISIJ International*, 34, 8, 1994, pp. 615-630.
- [Yang, Z.-G. et Enomoto, M., 2002]:** Discrete lattice plane analysis of Baker-Nutting related B1 compound/ferrite interfacial energy, *Materials Science and Engineering A*, A332, 2002, pp. 184-192.
- [Zeldovich, J. B., 1949]:** *Acta Physicochim.*, 18, 1949, pp. 1.
- [Zener, C., 1949]:** *Journal of Applied Physics*, 20, 1949, pp. 950.
- [Zurob, H. S., Hutchinson, C. R., Bréchet, Y. et Purdy, G. R., 2002]:** Modelling recrystallization of microalloyed austenite : effect of coupling recovery, precipitation and recrystallization, *Acta Materialia*, 50, 2002, pp. 3075-3092.

Annexe I : Cinétiques de précipitation du cuivre dans le fer disponibles dans la littérature

Alliage (wt%)	T (°C)	t (h)	R (nm)	N (cm ⁻³)	Fv (%)	Techniques, remarques	Références
1.02Cu	400	240	2.5	7.0E+15	0.05	MET	
0.004C	500	24	2.0	1.0E+15	0.003		
0.004N		100	3.8	7.0E+15	0.15		
		240	6.3	4.0E+15	0.41	fv estimées à partir de R et N	[Hornbogen, 1964]
	600	10	7.5	2.0E+15	0.35		
		100	15.0	3.0E+14	0.42		
	700	96	40.0	3.0E+13	0.80		
1.7Cu	470	0.5	1.3	1.0E+16	0.01	FIM	
		1.25	1.7	1.0E+17	0.09		
		5	1.5	1.0E+18	0.9		[Youle et Ralph, 1972]
		6	1.8	1.0E+18	1.3		
		12	2.5	5.0E+17	1.6		
1.3Cu	550	0.08	1.6	3.0E+16	0.08	APFIM	
0.008C		0.17	1.5	7.0E+16	0.15	MET + SANS	[Buswell <i>et al.</i> , 1990]
		2	2.1	1.0E+17	0.59		
		10	4.2	2.0E+16	0.94		
1.37Cu	500	2	1.9			SAXS	
		4	2.1				
		8	2.8				[Charleux <i>et al.</i> , 1996]
		30	4.7				
		120	8.7				
0.78Cu	500	15	2.6		0.58	SAXS	
0.0014C		30	3.2		0.44		[Deschamps <i>et al.</i> , 2001]
		110	4.9		0.64		
		300	10.4		0.85		
1.52Cu	500	2.5	1.3	3.0E+18		APFIM	[Pareige, 1994]
1.52Cu	500	2.5	0.9	2.0E+18	0.70	SANS	
		4.5	2.3	1.7E+17	1.10	+ résistivité	
		8	2.9	8.0E+16	1.10		
		25	3.0	7.0E+16	0.92		[Mathon, 1995]
		67	4.3				
		142	6.3	7.0E+15	0.95		
		312	8.0	4.0E+15	1.00		

1.57%Cu	500	0.09	0.5	4.0E+18	0.21	SANS	[Kampmann <i>et al.</i> , 1986]
		0.2	0.5	3.5E+18	0.18		
		0.5	0.8	2.5E+18	0.54		
		1	0.9	2.0E+18	0.61		
		2	1.2	1.5E+18	1.09		
		5	1.7	5.5E+17	1.13		
		200	7.4	4.0E+15			
1.55Cu	500	1	0.8	1.0E+18	0.18	APFIM + MET fv estimées à partir de R et N	[Goodman <i>et al.</i> , 1973b]
0.016C		3	1.2	1.0E+18	0.72		
		9	3.0	8.0E+16	0.90		
		40	5.0	2.0E+16	1.05		
		120	7.5	8.0E+15			

Annexe II : Temps et températures de recuit pour les différents alliages

Temps et températures de recuit pour les alliages Fe-Nb-C :

Température	Temps de recuit (s)							
600°C	600	1800	6000	18000	60000	600000		
650°C	120	480	1200	24000	600000			
700°C	20	60	180	1800	18000	180000	600000	
750°C	30	60	180	1200	30000			
800°C	5	20	30	45	60	180	1800	60000

Tableau 1 : Temps de recuit aux différentes températures choisies. Les recuits à 650 et 750°C ont été conduits uniquement sur l'alliage haut Nb sans prédéformation.

Temps et températures de recuit pour l'alliage Fe-0.8%Cu :

Température	Temps de recuit (s)					
400°C	180000	540000	1080000	2160000	7920000	
500°C	18000	54000	108000	396000	1080000	
600°C	7200	21600	43200	158400	432000	1440000

Tableau 2 : Temps et températures de recuit pour l'alliage Fe-0.8%Cu.

Temps et températures de recuit pour l'alliage Fe-1.4%Cu :

Température	Temps de recuit (s)				
500°C	7200	72000	720000	3600000	

Tableau 3 : Temps et températures de recuit pour l'alliage Fe-1.4%Cu.

Annexe III : Maîtrise de la microstructure initiale : Essais de dilatométrie

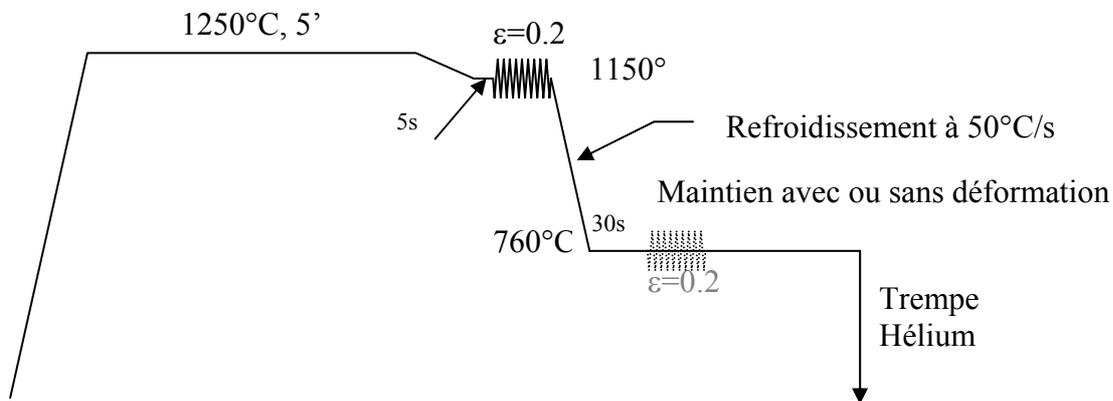
La microstructure idéale pour notre étude est la suivante :

- Ferrite à gros grains et peu de dislocations pour servir d'état de référence, sans dislocations.
- Même ferrite déformée de façon contrôlée pour étudier l'influence de la précipitation hétérogène aux dislocations.

Des essais préliminaires en dilatométrie ont montré que la ferrite polygonale se forme entre 760°C et 920°C.

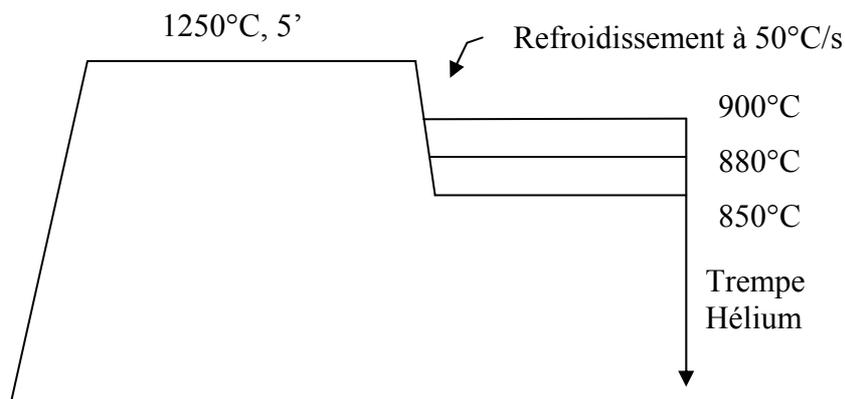
Pour essayer d'obtenir le type de microstructure recherché tout en gardant le niobium en solution solide, nous avons conduit des essais de dilatométrie de deux types, en nous plaçant de part et d'autre du nez de précipitation, situé entre 800 et 900°C :

- **Des essais à 760°C, température limite pour la formation de la ferrite polygonale :**



La première déformation est utilisée pour raffiner les grains austénitiques ; la deuxième est conduite pour stimuler la formation de la ferrite.

- **Des essais à 850, 880 et 900°C, au dessus du nez de précipitation de NbC :**

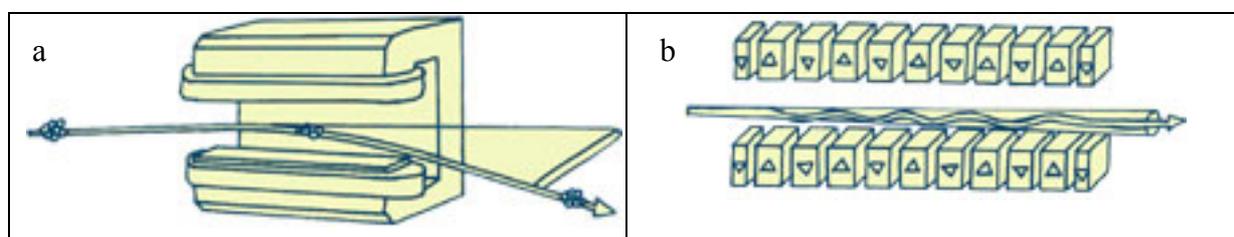


Dans les deux cas, nous ne sommes pas parvenus à obtenir de ferrite polygonale sans précipitation. Ces essais ont montré que la méthode qui consiste à tremper les échantillons après homogénéisation dans l'austénite reste incontournable pour l'étude de la précipitation de NbC dans la ferrite.

Annexe IV : Types de lignes utilisés à l'ESRF

Les rayons X utilisés pour caractériser les échantillons sont produits par la déviation de paquets d'électrons présents dans l'anneau de stockage de l'E.S.R.F. L'anneau est constitué d'une succession de parties droites et de parties courbées, ce qui permet de produire des rayons X de deux manières différentes (cf. Figure) :

- Par des aimants de courbures : les électrons sont déviés de plusieurs degrés et émettent de la lumière synchrotron.
- Par des onduleurs : ces structures sont formées de petits aimants juxtaposés qui forcent les électrons à suivre une trajectoire ondulée. La lumière émise par chaque courbure se superpose, constituant ainsi un faisceau de rayons X beaucoup plus intense et concentré que pour les éléments de courbures.



Le faisceau de rayons X est produit soit par des aimants de courbures (a), soit par des onduleurs (b).

Dans cette étude nous avons utilisé les deux types de lignes de lumière :

- La ligne ID01 située après des onduleurs.
- La ligne BM02 (D2AM), située après un aimant de courbure.

Résumé

Caractérisation et modélisation de la précipitation du carbure de niobium et du cuivre dans les aciers bas carbone

La précipitation de NbC dans les aciers bas carbone permet une amélioration conséquente des propriétés mécaniques. Cependant, aucune caractérisation quantitative détaillée de cette précipitation n'est disponible à ce jour.

Cette étude porte sur le suivi des cinétiques de précipitation de NbC dans la ferrite, pour deux alliages Fe-Nb-C modèles. La fraction volumique précipitée ainsi que le rayon moyen sont suivis par diffusion centrale des neutrons, alors que la morphologie et la localisation des précipités sont déterminées par microscopie électronique en transmission.

Un modèle spécifique de précipitation est développé, prenant en compte le rôle des dislocations comme sites préférentiels de germination et courts-circuits de diffusion.

En complément, l'étude de la précipitation dans un alliage modèle Fe-Cu nous a permis de progresser dans la compréhension des phénomènes de germination et de précipitation anisotherme.

Mots-clés : aciers bas carbone - précipitation durcissante - modélisation de la précipitation – diffusion centrale – microscopie électronique en transmission

Abstract

Characterization and modelling of niobium carbide and copper precipitation in low carbon steels

NbC precipitation in low carbon steels provides an effective way to increase the mechanical properties. However, no detailed quantitative characterisation of this precipitation is available at this date.

In this study, NbC precipitation kinetics in ferrite are investigated for two Fe-Nb-C model alloys. The volume fraction and precipitate size are followed by small-angle neutron scattering measurements. Precipitate morphology and location are determined by Transmission Electron Microscopy observations.

A specific precipitation model is developed which quantifies the role of dislocations as preferential nucleation sites and short-circuit diffusion paths.

In addition, study of precipitation kinetics in a model Fe-Cu alloy has been carried out in order to improve the understanding in the nucleation stage and in non-isothermal precipitation kinetics.

Key words : low carbon steels - precipitation hardening - precipitation modelling – small angle scattering – transmission electron microscopy