



**HAL**  
open science

# Étude des mécanismes de germination et de croissance d'oxydes sélectifs sur un acier ferritique

Amélie Ollivier

► **To cite this version:**

Amélie Ollivier. Étude des mécanismes de germination et de croissance d'oxydes sélectifs sur un acier ferritique. Autre. Ecole Centrale Paris, 2009. Français. NNT : 2009ECAP0009 . tel-00453245

**HAL Id: tel-00453245**

**<https://theses.hal.science/tel-00453245v1>**

Submitted on 8 Oct 2014

**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.



**ÉCOLE CENTRALE DES ARTS  
ET MANUFACTURES  
« ÉCOLE CENTRALE PARIS »**

**THÈSE**  
présentée par

**Amélie OLLIVIER LEDUC**

pour l'obtention du grade de

**Docteur de l'École Centrale des Arts et Manufactures**

**Spécialité : Sciences des matériaux**

**Laboratoire d'accueil : Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux**

**SUJET : Étude des mécanismes de germination et de croissance d'oxydes sélectifs  
sur un acier ferritique**

**Soutenue le 13 février 2009 devant la commission d'examen :**

|                              |  |                   |
|------------------------------|--|-------------------|
| <b>BALLOY David</b>          | <b>École Centrale de Lille</b>                     |                   |
| <b>CHATAIN Dominique</b>     | <b>Université Aix-Marseille II</b>                 | <b>Rapporteur</b> |
| <b>CHEVALIER Sébastien</b>   | <b>Institut Carnot de Bourgogne</b>                | <b>Rapporteur</b> |
| <b>GALERIE Alain</b>         | <b>Institut National Polytechnique de Grenoble</b> | <b>Président</b>  |
| <b>GIORGI Marie-Laurence</b> | <b>École Centrale Paris</b>                        |                   |
| <b>GUILLOT Jean-Bernard</b>  | <b>École Centrale Paris</b>                        |                   |
| <b>MATAIGNE Jean-Michel</b>  | <b>ArcelorMittal</b>                               |                   |

**2009ECAP0009**



# Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux de l'École Centrale Paris sous la direction de Monsieur Jean-Bernard Guillot. Je tiens à le remercier pour son accueil, sa disponibilité, et pour les discussions scientifiques que nous avons eues et qui m'ont beaucoup aidées.

Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à Madame Marie-Laurence Giorgi pour l'encadrement de ce travail, ses judicieux conseils scientifiques, son soutien et sa bonne humeur, qui m'ont permis de réaliser ce travail de thèse dans de bonnes conditions. Je remercie aussi Monsieur David Balloy pour le suivi de ce travail, pour sa disponibilité, ses nombreux éclairages et son aide pour la mise au point du spectroscope de décharge lumineuse.

Je remercie les membres du jury, Madame Dominique Chatain, Monsieur Sébastien Chevalier, Monsieur Alain Galerie et Monsieur Jean-Michel Mataigne, d'avoir accepté de juger mon travail de thèse et de faire partie du jury de thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur Paul Haggi-Ashtiani pour sa disponibilité, sa patience et sa maîtrise du microscope électronique à transmission. Je remercie vivement Madame Nathalie Ruscassier et Madame Françoise Garnier pour leurs compétences sur le microscope électronique à balayage, Monsieur Johane Sobotka pour m'avoir initiée au microscope à force atomique, Monsieur Jean Trubuil pour l'aide qu'il m'a apportée sur la préparation des échantillons, les problèmes de matériels et de matériaux, Madame Anna Zymla pour son aide sur la diffraction des rayons X, et Madame Annie Boemare pour les solutions informatiques et techniques !

Je souhaite également remercier les personnes qui m'ont aidée au cours de ce travail et qui ont répondu patiemment à mes questions, en particulier Monsieur Jean-Michel Mataigne, Monsieur Thierry Baudin et Monsieur Julien Thebault, Monsieur Michel Clavel et Madame Dominique Chatain.

Enfin, un grand merci à l'ensemble des membres du Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux pour l'accueil cordial qu'ils m'ont réservée et pour leur bonne humeur. Je pense en particulier à mes voisins de bureau, Céline Ly, Fernando Gonçalves et Caroline Freissinet, et à Monika Routaboul, Lucie Beguin, Mourad Zaïdi, Frédéric Lagrèze, Nathalie Ruscassier, Jean Trubuil, Annie Boemare, Hervé Duval, Arnaud Buch, Jamila El-Bekri, Corrine Roussel, Barbara Clément-Larosière, Sandra Julien-Anchier, Carole Bernard et Émilie Bouveret, et aux nouveaux thésards, Jules Diawara, Mustafa Sager, Yassine Ferchichi, Si Chen, Charles Brussieux et Carole Garnier.

# Table des matières

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Introduction</b>  | <b>5</b>  |
| <b>1 L'oxydation sélective des aciers ferritiques</b>                                      | <b>7</b>  |
| 1.1 Étude bibliographique des phénomènes de ségrégation et d'oxydation sélective . . . . . | 7         |
| 1.1.1 Conditions opératoires étudiées . . . . .  | 8         |
| 1.1.2 Techniques d'analyse employées . . . . .   | 11        |
| 1.1.3 Principaux résultats sur les alliages ferritiques . . . . .                          | 12        |
| 1.1.4 Contexte de nos expériences . . . . .  | 17        |
| 1.2 Stabilité thermodynamique des oxydes . . . . .   | 17        |
| 1.2.1 Calcul des énergies de Gibbs des oxydes possibles . . . . .                          | 17        |
| 1.2.2 Stabilité du fer et de ses oxydes . . . . .  | 19        |
| 1.2.3 Alliages binaires Fe-M . . . . .   | 19        |
| 1.2.4 Alliages ternaires Fe-M-N . . . . .  | 22        |
| 1.2.5 Récapitulation . . . . .   | 24        |
| 1.3 Cinétique des réactions d'oxydation . . . . .  | 24        |
| 1.3.1 Mécanismes de l'oxydation sélective . . . . .  | 25        |
| 1.3.2 Modèles classiques de germination . . . . .  | 26        |
| 1.3.3 Cinétique de l'oxydation interne . . . . .   | 28        |
| 1.3.4 Cinétique de l'oxydation externe . . . . .   | 32        |
| 1.3.5 Modèles classiques de coalescence . . . . .  | 35        |
| 1.3.6 Données expérimentales pour les alliages étudiés . . . . .                           | 38        |
| 1.4 Résumé . . . . .   | 39        |
| <b>2 Matériaux et méthodes expérimentales</b>  | <b>41</b> |
| 2.1 Description des matériaux et de leur préparation . . . . .                             | 41        |
| 2.1.1 Matériaux étudiés . . . . .  | 41        |
| 2.1.2 Préparation des échantillons . . . . .   | 43        |
| 2.1.3 Récapitulation : Aspect initial des échantillons avant recuit . . . . .              | 47        |
| 2.2 Recuit des échantillons . . . . .  | 47        |
| 2.2.1 Description du montage . . . . .   | 47        |
| 2.2.2 Campagnes d'essais . . . . .   | 50        |
| 2.2.3 Récapitulation : Conditions du recuit . . . . .                                      | 51        |
| 2.3 Techniques de caractérisation mises en œuvre . . . . .                                 | 51        |
| 2.3.1 Caractérisation géométrique des surfaces . . . . .                                   | 52        |
| 2.3.2 Caractérisation élémentaire et chimique des particules d'oxydes . . . . .            | 54        |
| 2.3.3 Caractérisation de l'oxydation interne . . . . .                                     | 58        |
| 2.3.4 Caractérisation de la texture des matériaux . . . . .                                | 59        |
| 2.4 Protocole expérimental global de l'étude . . . . .                                     | 60        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| <b>3</b> | <b>Comportement moyen du phénomène d'oxydation : Résultats expérimentaux</b>   | <b>63</b>  |
| 3.1      | Oxydation externe . . . . .  | 63         |
| 3.1.1    | Caractéristiques géométriques des particules formées lors du recuit . . . . .  | 63         |
| 3.1.2    | Étude élémentaire de l'extrême surface des échantillons [0-70 nm] . . . . .  | 74         |
| 3.1.3    | Nature chimique des particules formées sur la surface . . . . .  | 81         |
| 3.1.4    | Récapitulation . . . . .   | 88         |
| 3.2      | Oxydation interne . . . . .  | 89         |
| 3.2.1    | Comportement en profondeur du fer, du manganèse, du silicium, de l'aluminium et du bore de l'acier <i>IFTi</i> recuit à 800 °C sans palier . . . . . | 89         |
| 3.2.2    | Comportement en profondeur du manganèse, du silicium, de l'aluminium et du bore de l'acier <i>IFTi</i> au cours du recuit . . . . .                  | 92         |
| 3.2.3    | Récapitulation . . . . .   | 96         |
| <b>4</b> | <b>Comportement intragranulaire du phénomène d'oxydation</b>   | <b>97</b>  |
| 4.1      | Texture . . . . .  | 97         |
| 4.1.1    | Définition de la texture . . . . .   | 97         |
| 4.1.2    | Texture globale des alliages . . . . .   | 99         |
| 4.1.3    | Texture locale . . . . .   | 101        |
| 4.2      | Oxydation sélective . . . . .  | 104        |
| 4.2.1    | Influence qualitative de l'orientation des grains sur la présence d'oxydes sélectifs . . . . .   | 104        |
| 4.2.2    | Paramètres géométriques des oxydes mesurés sur chaque plan . . . . .   | 105        |
| 4.2.3    | Récapitulation des résultats . . . . .   | 110        |
| 4.2.4    | Incertitudes . . . . .   | 110        |
| 4.3      | Recristallisation . . . . .  | 115        |
| 4.4      | Récapitulation . . . . .   | 116        |
| <b>5</b> | <b>Compléments sur les modes d'oxydation externe et interne</b>  | <b>121</b> |
| 5.1      | Comportement moyen du phénomène d'oxydation externe . . . . .  | 121        |
| 5.1.1    | Caractéristiques géométriques . . . . .  | 121        |
| 5.1.2    | Croissance et coalescence des précipités . . . . .   | 127        |
| 5.2      | Comportement intragranulaire du phénomène d'oxydation . . . . .  | 129        |
| 5.2.1    | Revue bibliographique . . . . .  | 129        |
| 5.2.2    | Comparaison avec nos résultats : Plans stables possibles . . . . .   | 131        |
| 5.2.3    | Récapitulation . . . . .   | 134        |
| 5.3      | Oxydation interne : comportement moyen en profondeur . . . . .   | 134        |
| 5.3.1    | Modélisation des profils SDL du manganèse et du silicium . . . . .   | 134        |
| 5.3.2    | Calculs d'erreurs . . . . .  | 140        |
| 5.3.3    | Coefficient de diffusion apparent . . . . .  | 141        |
| 5.3.4    | Récapitulation . . . . .   | 142        |
|          | <b>Conclusions et perspectives</b>   | <b>143</b> |
|          | <b>Références bibliographiques</b>   | <b>145</b> |
|          | <b>Nomenclature</b>  | <b>149</b> |
|          | <b>Liste des figures</b>   | <b>153</b> |
|          | <b>Liste des tableaux</b>  | <b>161</b> |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| <b>A</b> | <b>Préparation des échantillons</b>   | <b>163</b> |
| A.1      | Recuit de recristallisation des alliages de laboratoire . . . . .   | 163        |
| A.2      | Polissage mécanique, commun à tous les échantillons . . . . .   | 164        |
| A.3      | Polissage électrolytique . . . . .  | 164        |
| <b>B</b> | <b>Techniques de caractérisation utilisées</b>  | <b>165</b> |
| B.1      | Microscopie électronique à balayage . . . . .   | 165        |
| B.2      | Microscopie à force atomique . . . . .  | 165        |
| B.3      | Microscopie électronique à transmission . . . . .   | 165        |
| B.3.1    | Protocole expérimental . . . . .  | 166        |
| B.3.2    | Observations MET . . . . .  | 167        |
| B.3.3    | Équations caractéristiques . . . . .  | 168        |
| B.4      | Spectroscopie des photoélectrons X . . . . .  | 171        |
| B.5      | Spectroscopie de décharge lumineuse . . . . .   | 171        |
| B.6      | Diffraction des rayons X . . . . .  | 172        |
| B.7      | EBSD . . . . .  | 172        |
| <b>C</b> | <b>Oxydation sélective des alliages de laboratoire</b>  | <b>174</b> |
| C.1      | Comportement moyen de l'oxydation externe . . . . .   | 174        |
| C.1.1    | Caractéristiques géométriques des précipités formés sur la surface des alliages ternaires de laboratoire $Fe_{0,5}Mn_{0,1}Si$ et $Fe_{0,1}Mn_{0,01}Si$ et de l'alliage binaire $Fe_{0,1}Si$ . . . . . | 174        |
| C.1.2    | Étude élémentaire de l'extrême surface des alliages de laboratoire $Fe_{0,5}Mn_{0,1}Si$ , $Fe_{0,1}Mn_{0,01}Si$ et $Fe_{0,1}Si$ recuits . . . . .   | 178        |
| C.1.3    | Nature chimique des particules formées sur la surface des alliages de laboratoire . . . . .   | 181        |
| C.2      | Comportement intragranulaire de l'oxydation externe . . . . .   | 181        |
| C.2.1    | Analyse qualitative . . . . .   | 181        |
| C.2.2    | Paramètres propres à chaque plan pour l'alliage $Fe_{0,1}Mn_{0,01}Si$ . . . . .   | 181        |
| C.3      | Oxydation interne dans les alliages de laboratoire . . . . .  | 183        |
| <b>D</b> | <b>Essais supplémentaires sur l'acier <math>IFTi</math></b>   | <b>186</b> |
| D.1      | Caractéristiques géométriques de l'oxydation externe . . . . .  | 186        |
| D.1.1    | Résultats expérimentaux sur l'acier $IFTi$ recuit à 800 °C pendant 320 secondes . . . . .   | 186        |
| D.1.2    | Effet de la recristallisation . . . . .   | 187        |
| D.2      | Étude élémentaire de l'extrême surface des échantillons . . . . .   | 188        |
| D.2.1    | Comportement moyen du manganèse et du silicium . . . . .  | 188        |
| D.3      | Oxydation interne . . . . .   | 190        |
| D.3.1    | Comportement moyen du manganèse et du silicium en profondeur au cours du recuit . . . . .   | 190        |
| D.3.2    | Comportement en profondeur de l'aluminium et du bore de l'acier $IFTi$ au cours du recuit . . . . .   | 192        |

# Introduction

L'oxydation sélective intervient pendant l'étape de recuit de la galvanisation en continu.

Le procédé de galvanisation est un traitement de protection de l'acier contre la corrosion. Il consiste à immerger une tôle d'acier dans un bain de zinc ou d'alliage de zinc fondu, pour former un revêtement à sa surface. Ce procédé est très utilisé sur les tôles pour carrosserie automobile.

L'allègement des véhicules, dans un souci d'économie d'énergie, fait appel à des aciers à plus haute résistance, d'épaisseur plus faible. Ces nouveaux aciers, dits à haute limite d'élasticité, contiennent des teneurs élevées en éléments d'addition oxydables, comme l'aluminium, le manganèse, le silicium, le chrome, le titane et le bore.

Au cours de son élaboration, la tôle est fortement contrainte par des laminages successifs, destinés à réduire son épaisseur. Une étape de recuit précède l'opération de galvanisation et a deux objectifs. D'une part, elle permet la recristallisation du matériau fortement écroui par le laminage à froid. D'autre part, elle permet la réduction des oxydes de fer formés spontanément à l'air, ce qui favorise la mouillabilité de la surface par le zinc liquide. Ce recuit a généralement lieu sous une atmosphère composée d'azote  $N_2$  et d'hydrogène  $H_2$  (5 à 15 % en volume) contenant des traces d'eau (pression partielle d'eau voisine de 50 Pa).

Pendant le recuit, certains éléments d'alliages s'oxydent et forment des particules ou des films d'oxydes sur la surface, peu mouillables par le zinc liquide. Ces oxydes de surface gênent l'adhésion du revêtement de zinc, dont l'efficacité est amoindrie. Pour les nouveaux aciers qui contiennent des quantités d'éléments d'addition plus importantes, la surface couverte par les oxydes est plus grande, ce qui diminue fortement la mouillabilité par le métal fondu.

L'objectif des industriels est d'éviter la formation de ces oxydes. Pour cela, il semble intéressant de comprendre les mécanismes de germination et de croissance des oxydes sélectifs lors d'un recuit continu, peu étudiés dans ce contexte.

Dans un premier chapitre, nous nous intéresserons aux études déjà menées sur l'oxydation sélective des aciers ferritiques, en particulier les conditions opératoires utilisées par les expérimentateurs et les résultats qu'ils ont obtenus. Ensuite, nous étudierons brièvement la stabilité thermodynamique des oxydes potentiellement présents à la surface de ces aciers. Enfin, nous passerons en revue les différents mécanismes intervenant au cours du recuit, et les modèles cinétiques possibles de germination, de croissance et de coalescence des oxydes, à l'intérieur et en surface de l'acier.

Dans un second chapitre, nous décrirons la méthode expérimentale de notre travail. Les matériaux utilisés sont des alliages ferritiques. Nous nous intéresserons à un acier industriel et des alliages de laboratoire binaire et ternaire, qui ont des teneurs massiques en manganèse et en silicium voisines de celles de l'acier. Les caractéristiques de recuit que nous avons choisies sont proches des conditions de recuit en continu des lignes de galvanisation industrielles. Les techniques de caractérisation employées sont la microscopie électronique à balayage à effet de champ, la microscopie à force atomique, la spectroscopie de décharge lumineuse, la spectroscopie des photoélectrons X, la microscopie électronique à transmission et la diffraction X. Ces techniques permettent d'obtenir des informations géométriques, chimiques et cristallographiques sur les particules d'oxydes formées à différents moments du recuit.

Dans un troisième chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus sur l'acier industriel. Dans un premier temps, nous décrirons les paramètres géométriques moyens et la nature chimique des particules formées en surface. Puis, nous étudierons la profondeur d'oxydation des différents éléments au cours du recuit.

Dans un quatrième chapitre, nous décrirons les résultats expérimentaux des phénomènes d'oxy-

dation de surface en fonction de l'orientation cristalline des grains de ferrite et de l'avancement de la recristallisation.

Enfin, dans un cinquième et dernier chapitre, les résultats seront analysés, interprétés et discutés. Nous évaluerons la validité des modèles de croissance des particules proposés dans la littérature pour notre étude, et nous modéliserons l'oxydation à l'intérieur de l'acier au cours du recuit.

Pour conclure, nous ferons une synthèse de nos résultats, et proposerons des voies d'expériences nouvelles qui pourraient permettre de répondre aux interrogations apparues au cours de ce travail.

# Chapitre 1

## L'oxydation sélective des aciers ferritiques

La première partie de ce chapitre est une revue bibliographique des phénomènes de ségrégation et d'oxydation sélective qui se produisent lors d'un recuit continu de l'acier. Nous relèverons également les techniques de caractérisation utilisées, et les résultats expérimentaux obtenus par les équipes qui s'intéressent à ce sujet.

Ensuite, nous étudierons la stabilité thermodynamique des oxydes par le calcul de leurs énergies de Gibbs de formation. Enfin, nous considérerons les cinétiques de réactions d'oxydation connues, qui pourraient être pertinentes dans notre cas.

### 1.1 Étude bibliographique des phénomènes de ségrégation et d'oxydation sélective

Les phénomènes d'oxydation sélective de notre étude interviennent pendant l'étape de recuit en continu des procédés de galvanisation à chaud.

Le procédé de galvanisation est un traitement de protection de l'acier contre la corrosion. La galvanisation à chaud consiste à immerger une tôle d'acier dans un bain de zinc ou d'alliage de zinc fondu, pour former un revêtement à sa surface.

Au cours de son élaboration, la tôle est fortement contrainte par des laminages successifs, destinés à réduire son épaisseur.

L'étape de recuit précède l'opération de galvanisation et a deux objectifs. D'une part, elle permet la recristallisation du matériau fortement écroui par le laminage à froid. D'autre part, elle permet la réduction des oxydes de fer formés spontanément à l'air, ce qui favorise la mouillabilité de la surface par le zinc liquide [1]. Ce recuit a lieu sous une atmosphère réductrice vis-à-vis du fer, composée d'azote  $N_2$  et d'hydrogène  $H_2$  (5 à 15 % en volume) contenant des traces d'eau (pression partielle d'eau voisine de 50 Pa). Or, il se produit en même temps que la réduction des oxydes de fer, la ségrégation vers la surface et l'oxydation de certains éléments d'alliage moins nobles que le fer comme l'aluminium, le manganèse, le silicium, le chrome, le titane ou le bore, qui forment des particules ou des films d'oxydes en surface, peu mouillables par le zinc liquide [1–10]. Ces oxydes de surface gênent l'adhésion du revêtement de zinc, dont l'efficacité est amoindrie. Pour les nouveaux aciers qui contiennent de plus importantes quantités d'éléments d'addition, la surface couverte par les oxydes est plus grande, ce qui diminue fortement la mouillabilité par le métal fondu.

Afin de mieux comprendre cette ségrégation et cette oxydation sélective, certains auteurs se sont intéressés à l'effet de la composition de l'acier et des conditions du recuit (composition de l'atmosphère réductrice, pression partielle d'eau, température de maintien et durée du recuit) sur ces phénomènes de surface. Des techniques d'analyse complémentaires ont été mises en place pour l'étude de l'oxydation. Dans cette partie, nous présenterons également les principaux résultats obtenus sur les aciers ferritiques, faiblement alliés, qui sont l'objet de nos expériences dans ce travail de thèse.

## 1.1.1 Conditions opératoires étudiées

### 1.1.1.1 Composition des aciers

L'effet de la composition de l'acier sur l'oxydation sélective pendant le recuit continu est principalement étudié sur des aciers industriels ou des aciers modèles binaires ou ternaires. L'industrie automobile requiert des tôles de voitures plus légères et moins onéreuses, qui conservent de bonnes propriétés de résistance mécanique et d'emboutissage lors de l'élaboration des produits finis. De telles qualités de matériaux nécessitent l'addition d'éléments, tels que le manganèse, le silicium, le phosphore, l'aluminium, le bore. Ces aciers à hautes performances sont notamment les aciers IF (*Interstitial Free*), de structure ferritique, les aciers DP (*Dual Phase*) [5, 10–13] qui sont constitués d'une phase ferritique et d'une phase martensitique, et les aciers TRIP (*Transformation Induced Plasticity*) qui contiennent de la ferrite, de la bainite et de l'austénite résiduelle [5, 8, 9, 11, 14].

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés uniquement aux aciers ferritiques, qui sont les plus utilisés et qui sont constitués d'une seule phase ce qui facilite l'étude cinétique que nous souhaitons mener et qui n'a pas encore été réalisée jusqu'à présent. Les compositions en manganèse et en silicium des alliages étudiés dans la littérature sont représentées sur la figure 1.1.

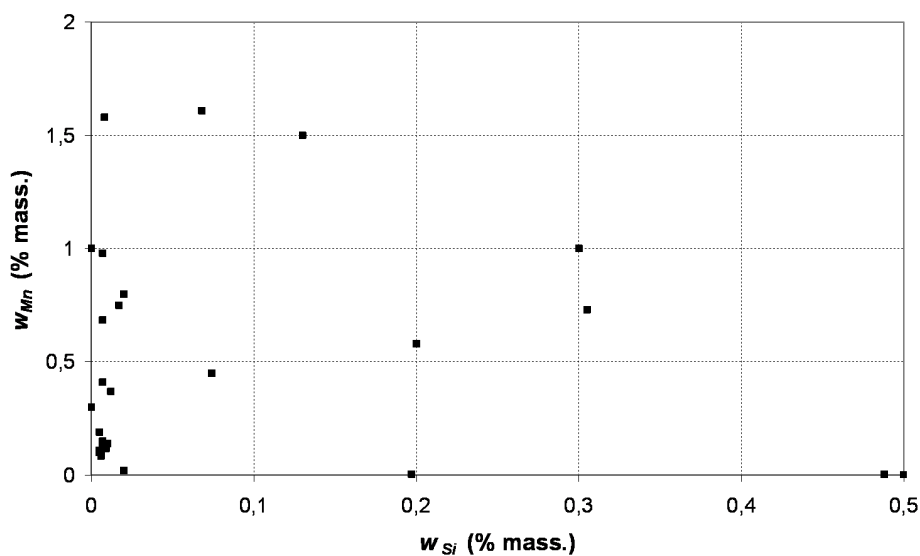


Figure 1.1 – Compositions en manganèse et en silicium des aciers ferritiques étudiés dans la littérature [2, 3, 6, 7, 11, 13, 15–28]

De nombreux auteurs comme Hertveldt et al. [3, 18], Bordignon et al. [11], Angeli et al. [15], Feliu Jr. et al. [21], Martinez et al. [25] et Olejford et al. [19] étudient des alliages ferritiques contenant de très faibles teneurs en silicium ( $< 0,05$  %mass.), tandis que Lamberigts et al. [26] s'intéressent à de plus fortes teneurs en silicium (voisines de  $0,5$  %mass.). Les teneurs massiques en manganèse des aciers ferritiques étudiés par Isobe et al. [2] et Loison et al. [23] par exemple, sont dans la gamme [1-1,5 %mass.]. D'autres auteurs, comme Vanden Eynde et al. [5, 6, 24], Parezanovic et al. [13, 20, 27], Maigne et al. [16], Drillet et al. [17] et Swaminathan et al. [28] étudient enfin des nuances d'aciers étalées dans les gammes [0-1 %mass.] pour le manganèse et [0-0,3 %mass.] pour le silicium.

### 1.1.1.2 Conditions du recuit

**Composition de l'atmosphère réductrice** L'atmosphère réductrice du recuit continu est en général composée d'un mélange  $N_2-H_2$ . On montre que les oxydes de fer sont réduits en présence d'hydrogène lorsqu'on augmente la température (diagramme d'Ellingham).

La température de point de rosée est une grandeur caractéristique de l'atmosphère du recuit, elle rend en effet compte de la teneur en eau contenue dans l'atmosphère du recuit. En considérant



l'équilibre liquide-vapeur de l'eau, la pression de vapeur en équilibre avec la phase liquide, c'est-à-dire la pression de vapeur saturante  $p_{H_2O}$ , est une fonction de la température de la forme [29] :

$$\ln(p_{H_2O}(\text{en Pa})) = \frac{A}{T} + B + CT + DT^2 + E \times \ln(T) \quad (1.1)$$

où  $T$  correspond à la température de point de rosée (en K) et  $A, B, C, D$  et  $E$  sont des constantes caractéristiques des données tabulées de l'équilibre liquide-vapeur de l'eau.

Les valeurs des constantes  $A, B, C, D$  et  $E$  de l'équilibre liquide-vapeur et les valeurs de pression partielle d'eau  $p_{H_2O}$  et de point de rosée  $PR$  correspondantes sont indiquées dans les tableaux 1.1 et 1.2. Lorsqu'on travaille à des températures inférieures à 0 °C, l'équilibre liquide-vapeur de l'eau est métastable. Parfois, on considère l'équilibre glace-vapeur et on parle de point de gel (les constantes  $A, B, C, D$  et  $E$  sont légèrement différentes de celles du tableau 1.1). Par exemple, un point de gel de -36,5 °C correspond à une pression partielle d'eau de 19 Pa et à un point de rosée de -40 °C. Dans notre étude, toutes nos données seront des points de rosée.

|     |                            |
|-----|----------------------------|
| $A$ | -6096,9385                 |
| $B$ | 21,2409642                 |
| $C$ | -2,711193.10 <sup>-2</sup> |
| $D$ | 1,673952.10 <sup>-5</sup>  |
| $E$ | 2,433502                   |

Tableau 1.1 – Valeurs des paramètres  $A, B, C, D$  et  $E$  de l'équilibre liquide-vapeur pour  $173,15 \text{ K} < T < 373,15 \text{ K}$  [29]

| $PR$ (°C) | $p_{H_2O}$ (Pa) |
|-----------|-----------------|
| -80       | 0,12            |
| -70       | 0,52            |
| -60       | 1,95            |
| -50       | 6,4             |
| -40       | 19              |
| -30       | 51              |
| -20       | 125             |
| -10       | 286             |
| 0         | 611             |
| 10        | 1228            |
| 20        | 2339            |
| 30        | 4247            |
| 35        | 5629            |
| 40        | 7385            |

Tableau 1.2 – Points de rosée et pressions partielles en eau correspondantes

Vanden Eynde et al. [24] ont mis en évidence l'importance de l'hydrogène dans la réduction des oxydes de fer, par des essais sous une atmosphère uniquement composée d'azote, et sous une atmosphère composée d'un mélange N<sub>2</sub>-5 %vol. H<sub>2</sub>. Ils constatent que, pour des points de rosée de -45 °C, la couche d'oxydes de fer est toujours présente sous atmosphère N<sub>2</sub>, alors que la réduction des oxydes de fer est très rapide sous une atmosphère N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>. La réaction de la réduction des oxydes de fer Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> est de la forme [5] :



La composition de l'atmosphère des études menées sur ce phénomène d'oxydation sélective est représentée sur la figure 1.2. Les études mettent principalement en oeuvre des atmosphères composées de N<sub>2</sub> avec 5 %vol. de H<sub>2</sub> [3,6–11,13–16,20–28,30–35].

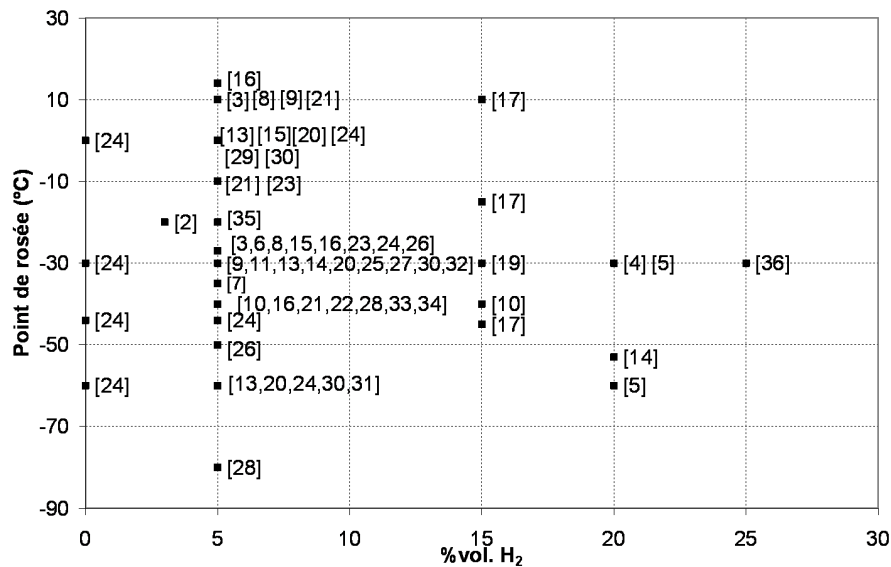


Figure 1.2 – Conditions de recuit étudiées dans la littérature, point de rosée en fonction de la composition en H<sub>2</sub> dans l'atmosphère [2–11, 13–17, 19–28, 30–36]

De nombreux auteurs ont étudié l'effet du point de rosée sur l'oxydation sélective [3, 5, 8, 9, 13–17, 20, 21, 23, 24, 28, 30, 31], avec des points de rosée compris majoritairement entre -60 et +10 °C, correspondant à des pressions partielles d'eau entre 1,9 et 1228 Pa (figure 1.2). Leurs résultats seront décrits dans le paragraphe 1.1.3.

**Température et durée du recuit** Le profil classique de température au cours du recuit industriel se déroule en trois temps, comme illustré sur la figure 1.3 :

- une étape de chauffe jusqu'à la température de maintien (800 °C par exemple), à une vitesse voisine de 6 °C.s<sup>-1</sup>,
- le maintien à cette température pendant quelques dizaines de secondes,
- le refroidissement jusqu'à la température d'immersion dans le bain de zinc fondu.

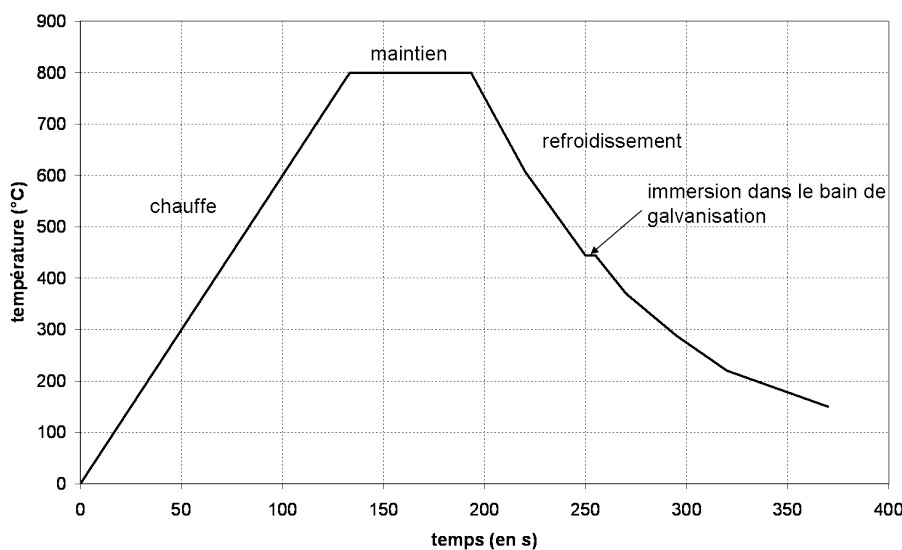


Figure 1.3 – Profil de température d'un recuit industriel

On remarque que, dans les expériences considérées, la température de maintien est comprise entre 800 et 850 °C, pendant 40 à 60 s [2,3,7,10,13,15,17,19–21,23–25,27,30,32]. La vitesse de chauffe est comprise entre 6 °C.s<sup>-1</sup> [3,15,17,23,30] et 15 °C.s<sup>-1</sup> [19,21,24,25,32]. La vitesse de refroidissement est de l'ordre de 10 °C.s<sup>-1</sup> [3,19,21,23–25,32].

Afin de mieux comprendre les phénomènes d'oxydation sélective, les équipes de Drillet [7], de Cvijović [10], de Bellhouse [14], d'Angeli [15], de Mataire [16], de Loison [23], de Martinez [25] et de Lamberigts [26] ont étudié l'effet de la température de recuit de 580 °C à 875 °C et de la durée de son maintien de 0 à 6000 s.

Drillet et al. [17] et Isobe et al. [2] effectuent un double recuit, permettant de s'affranchir de la recristallisation pendant l'oxydation. En effet, le premier recuit permet de recristalliser l'acier. L'échantillon est ensuite poli, ce qui permet d'éliminer la couche oxydée lors de la première ségrégation. Il est ensuite recuit une seconde fois puis analysé.

### 1.1.2 Techniques d'analyse employées

On distingue les analyses *in situ*, où l'analyse de l'échantillon suit le recuit sans mise à l'air de l'échantillon, et les techniques *ex situ*, où les analyses sont opérées en sortie du four après le recuit.

#### Techniques d'analyse *in situ*

Ces techniques permettent d'éviter la réoxydation spontanée du fer à l'air et de vérifier l'état métallique du fer. La technique SPX (*Spectroscopie des photoélectrons X*, appelée aussi ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*)), est fréquemment employée pour l'analyse élémentaire et chimique de la surface des échantillons [4,5,19,23–26,30]. Elle utilise les énergies des liaisons chimiques des composés présents en surface afin de déterminer leur nature chimique.

#### Techniques d'analyse *ex situ*

Ces techniques nécessitent une mise à l'air de l'échantillon. Cependant, l'oxydation sélective a une cinétique lente à température ambiante. L'échantillon, après recuit, est pratiquement le même à basse température qu'à haute température, car la vitesse élevée de refroidissement agit comme une trempe des réactions d'oxydation. Il se forme seulement une fine couche d'oxydes de fer.

Dans l'étude de l'oxydation sélective de l'acier lors du recuit continu, la technique d'imagerie couramment employée est la microscopie électronique à balayage MEB [2,3,6,8–10,14–17,20–23,27,28,32,34,37] équipée du matériel d'analyse élémentaire EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*).

On trouve également des techniques d'analyse élémentaire, notamment la spectroscopie de décharge lumineuse SDL (*Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*) [2,3,6,9,11,15,17,22,35,37], qui permet l'analyse qualitative en profondeur des échantillons, la spectroscopie de masse d'ions secondaires (*Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS)*), qui permet d'avoir des informations chimiques en surface (aire de quelques centaines de  $\mu\text{m}^2$ ) et en profondeur jusqu'à une profondeur de 10  $\mu\text{m}$  [5,6,11,16,23,30,35], et la technique de spectroscopie des électrons Auger (*Auger Electron Spectroscopy AES*) qui permet d'obtenir une distribution en surface des éléments, après une érosion ionique éventuellement (pour des informations en profondeur) [2,5,6,11,15,16,19,23,30,32,35,37].

L'étude des liaisons chimiques est réalisée au moyen de différentes techniques. On retrouve la technique SPX « *ex situ* » [10,13,14,20,21,27,28,32]. La spectroscopie par perte d'énergie des électrons (*Parallel Electron Energy Loss Spectroscopy PEELS*) [7] et la spectroscopie Raman [11] permettent également l'étude des liaisons chimiques pour connaître la nature des composés présents.

Enfin, la caractérisation des oxydes cristallins s'opère aussi au moyen de la diffraction des électrons avec la microscopie électronique en transmission MET [3,7,15,17,19,32,37], et d'autres techniques de diffraction des électrons (*Reflection High Energy Electron Diffraction RHEED* ou *Low Energy Electron Diffraction LEED*) [23,25].

### 1.1.3 Principaux résultats sur les alliages ferritiques

#### Réduction des oxydes de fer

Les études menées sur le recuit continu montrent que les oxydes de fer, formés spontanément à l'air lors du laminage à froid, sont complètement réduits sous une atmosphère de  $N_2$  et  $H_2$  (5 à 20 %vol.) avec un point de rosée compris entre -60 et 0 °C et à une température de maintien comprise entre 780 et 840 °C [10, 11, 19–21, 24, 25, 27, 30, 32]. La réduction des oxydes de fer, la ségrégation vers la surface et l'oxydation sélective d'éléments d'alliage de l'acier sont simultanées.

#### État de recristallisation

Après un recuit dans des conditions standards, il semble que la structure de l'acier laminé à froid ne soit pas complètement recristallisée. En effet, sur la tranche de couches minces de la surface, Drillet et al. [17] observent au moyen du MET, la présence d'un important nombre de dislocations et de sous-joints de grains à la surface de l'acier. L'élévation de la température de recuit (860 °C par rapport à 810 °C) n'a pas d'effet sur la recristallisation.

Drillet et al. [17] et Isobe et al. [2] ont étudié l'effet de la recristallisation de surface sur ces phénomènes d'oxydation sélective, en éliminant la couche de surface oxydée et enrichie en éléments d'addition après un premier recuit. Le second recuit est donc opéré sur un échantillon recristallisé présentant une surface avec moins de défauts de structure, et on remarque que la taille des particules obtenues est alors plus homogène et plus petite (diamètre de 50 nm au lieu des 200 nm observés sur une surface où la couche écrouie n'a pas été éliminée), et la ségrégation du manganèse et du silicium est moins importante.

La reconstruction de la surface à haute température fait également apparaître des facettes [15, 17, 23, 25, 38], dues à la décomposition de la surface en plusieurs faces énergétiquement favorables. Il semble que ce facettage dépende d'une part de l'orientation des grains [15, 23], d'autre part du point de rosée [15, 17], même si les résultats sur ce dernier point sont contradictoires d'un article à l'autre (l'augmentation du point de rosée augmente le facettage de la surface [17], ou au contraire, le diminue [15]). De même, il apparaît que la densité surfacique d'oxydes n'est pas uniforme et dépend également de l'orientation des grains [23].

#### Ségrégation de Gibbs des éléments d'alliage

La minimisation de l'énergie interne totale du système, à savoir la minimisation de l'énergie de surface, la saturation des liaisons libres de surface, la relaxation de la tension élastique en volume peuvent donner lieu à la ségrégation de Gibbs [30, 38, 39]. Il a été mis en évidence sous vide dans le cas de la ségrégation vers la surface des éléments P, C, Si, N et S dans le fer [38, 39] et dans le cas de la ségrégation aux joints de grains de P et Sn [38]. La loi de Gibbs pour les processus de ségrégation à l'équilibre est de la forme :

$$\frac{d\gamma}{d \ln a_A} = -RT\Gamma_A \quad (1.3)$$

où  $\gamma$  est l'énergie de surface solide-gaz,  $a_A$ , l'activité de l'espèce A qui ségrège,  $T$ , la température en K, et  $\Gamma_A$ , la concentration de surface de A, en  $\text{mol.m}^{-2}$ .

Ce mécanisme est en compétition avec l'oxydation sélective.

#### Modes d'oxydation interne et externe

L'oxydation sélective est limitée par la diffusion des espèces réactives dans l'acier. Le front d'oxydation est localisé sur la surface (oxydation externe), ou sous la surface de l'acier (oxydation interne). Ceci dépend du flux d'oxygène vers l'intérieur de l'acier, et du flux des éléments d'alliage vers l'extérieur [24, 38]. Le point de rosée a une grande influence sur la position du front d'oxydation. En effet, dans un premier temps, la décomposition de l'eau et l'adsorption de l'oxygène se produisent sur la

surface sous la forme :



Puis, intervient le mécanisme de diffusion de l'oxygène vers l'intérieur de l'acier. Une variation du point de rosée met en évidence deux comportements intéressants, car elle commande la position du front d'oxydation dans l'acier :

- À faible point de rosée (inférieur à  $-40$  °C), c'est-à-dire à faible pression partielle d'eau, il y a peu d'oxygène disponible en surface, et donc susceptible de diffuser vers l'intérieur de l'acier. On observe principalement une oxydation en surface, c'est-à-dire une oxydation externe. L'oxydation externe s'accompagne de la formation de particules d'oxydes d'un diamètre de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres sur la surface de l'acier [2, 3, 14, 15, 17, 19, 22, 23, 33–35].
- À de plus hauts points de rosée, l'oxygène disponible en surface est plus important ; il peut ainsi diffuser plus abondamment vers l'intérieur de l'acier. Le front d'oxydation est alors situé à quelques micromètres, voire quelques dizaines de micromètres sous la surface. C'est le phénomène d'oxydation interne [2, 3, 6, 13, 15, 17, 20, 22, 23, 25, 30, 33–35].

Les résultats des auteurs sur l'oxydation sélective dans le domaine de températures [800-850 °C] sont présentés sur le graphe de la figure 1.4 [3, 13, 15–17, 20, 22–24]. On remarque que, pour des points de rosée inférieurs ou égaux à  $-40$  °C, il se produit uniquement une oxydation externe en surface, quelle que soit la température de recuit (dans le domaine [800-850 °C]). On observe aussi que, pour des points de rosée supérieurs ou égaux à  $0$  °C, le front d'oxydation est plutôt localisé sous la surface dans ce domaine de température. Pour des points de rosée compris entre  $-40$  et  $0$  °C, le mode d'oxydation est plus complexe et il semble dépendre des conditions du recuit, de la composition de l'acier, et de la nature de l'élément qui s'oxyde. En effet, sur un même échantillon, à un point de rosée de  $-30$  °C, le mode d'oxydation peut être interne pour l'aluminium, et externe pour le manganèse et le silicium [20].

En comparant le comportement de la surface d'un acier lors d'un recuit sous des atmosphères à 5 et à 15 %vol. de  $H_2$ , Cvijovic et al. [10] ont par ailleurs montré que l'oxydation sélective externe est plus prononcée avec une plus grande proportion de  $H_2$ . Maigne et al. [16] précisent que le mode d'oxydation sous une atmosphère uniquement composée d'hydrogène est exclusivement externe et qu'on observe les modes d'oxydation externe et interne sous une atmosphère  $N_2$ -5 %vol.  $H_2$ .

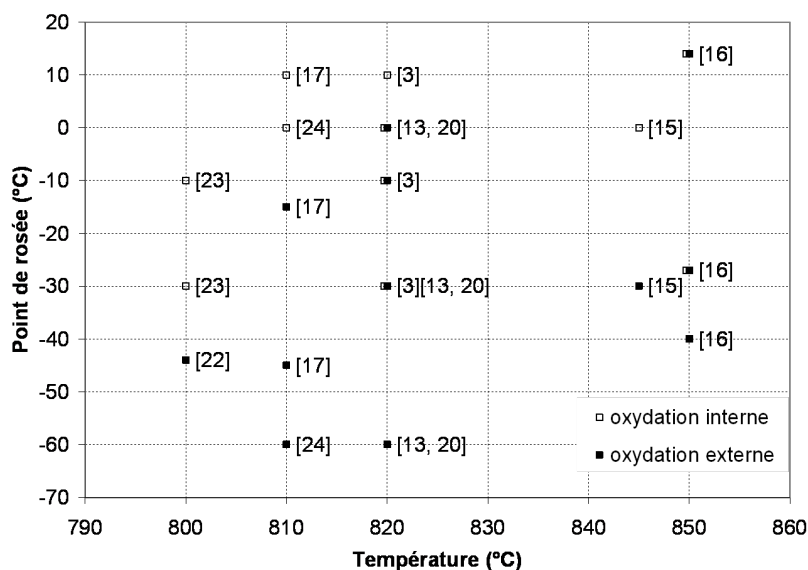


Figure 1.4 – Modes d'oxydation externe et interne en fonction du point de rosée et de la température de recuit

## Résultats supplémentaires sur l'oxydation externe

L'oxydation externe donne naissance à des particules discrètes [2, 3, 10, 14–17, 19, 22, 23, 35], à des îles [7, 10, 28] ou à des films continus [7, 10, 16, 21, 28] à la surface de l'acier.

Les sites préférentiels de germination de ces particules d'oxydes sont les défauts de surface, notamment les joints de grains [2, 3, 10, 13, 14, 16, 17, 19, 22, 23, 28, 35], les marches des facettes [15, 17, 22, 23], les dislocations [17], les sous-joints de grains [7, 17] et les directions de laminage [17].

L'identité des particules d'oxydes présentes à la surface de l'acier a été étudiée par SPX, par diffraction des électrons et par analyse EDS, et dépend du point de rosée et de la composition de l'acier [2, 7, 10, 13, 14, 17, 20, 23–25, 27, 28, 32].

Les éléments qui se trouvent fréquemment enrichis à la surface des échantillons sont le manganèse [3, 7, 10, 11, 13, 15–17, 19–21, 23–25, 28, 32, 35, 37], le silicium [2, 10, 11, 13, 15–17, 19, 20, 24, 28, 30, 31, 37], l'aluminium [10, 13, 15–17, 19, 20, 30], le phosphore [3, 11, 13, 15–17, 20, 21], le bore [6, 10, 13, 16, 20, 37], et parfois, le chrome [10, 13, 17, 20], le vanadium [19], le titane [19–21], et le niobium [4, 13].

Les résultats des principaux auteurs sur la nature des oxydes présents à la surface de l'acier sont représentés sur la figure 1.5, en fonction du point de rosée et de la composition en manganèse et en silicium de l'acier ( $w'_{Si} = \frac{w_{Si}}{w_{Si} + w_{Mn}}$ ), pour les oxydes simples du type MnO et SiO<sub>2</sub> et pour les autres oxydes comme MnSiO<sub>3</sub> et Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

En ce qui concerne les aciers avec de fortes teneurs en manganèse ( $w'_{Si} = 0$ ), l'oxyde principal qui se forme à tout point de rosée de l'atmosphère du four est l'oxyde de manganèse MnO [10, 13, 14, 20, 21, 23–25, 27, 28, 32]. Pour de fortes teneurs en silicium ( $w'_{Si} = 1$ ), c'est la silice SiO<sub>2</sub> qui se forme à tout point de rosée de l'atmosphère du four [7, 16, 20, 24, 27, 28].

Dans le cas des autres aciers, les phénomènes d'oxydation sont moins simples. Si le point de rosée de l'atmosphère du four est inférieur à -20 °C, des oxydes complexes comme MnSiO<sub>3</sub> [2, 10, 16, 28] ou Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> [2, 7, 17, 20, 28] peuvent se former avec MnO [10, 17, 20, 28] et SiO<sub>2</sub> [7, 16, 17, 28]. À de plus hauts points de rosée, d'autres éléments peuvent s'oxyder comme le chrome, le phosphore ou l'aluminium ((Mn,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, PO<sub>2</sub>, MnPO<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [10, 13, 17, 20, 28]).

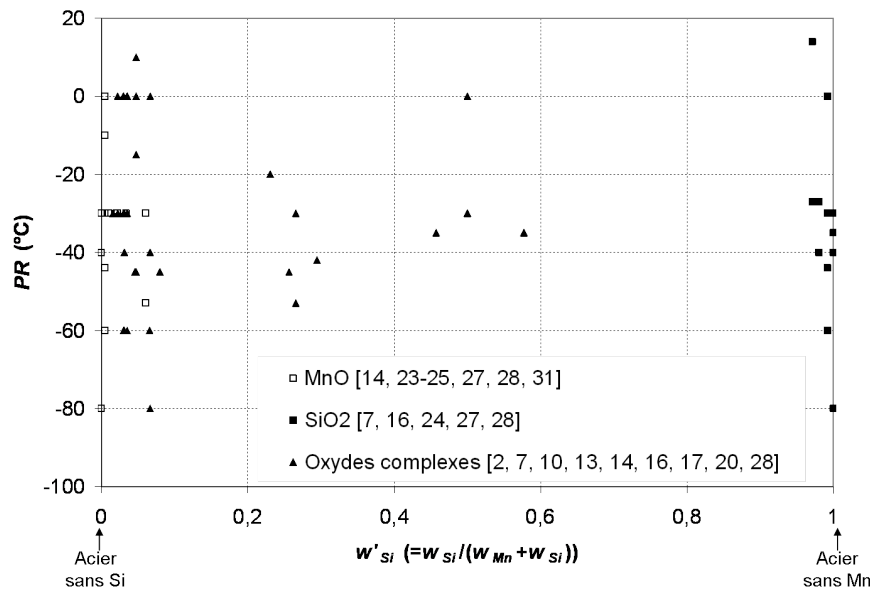


Figure 1.5 – Nature des principaux oxydes formés pendant un recuit continu, en fonction du point de rosée et de la composition en manganèse et en silicium de l'acier

Sur des aciers avec de fortes teneurs en aluminium et en manganèse, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est l'oxyde qui se forme en priorité à de faibles points de rosée, parfois accompagné de MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [7, 14, 20].

L'addition d'éléments d'alliage comme le bore complique encore le phénomène d'oxydation, à cause de sa diffusion facile et rapide, qui peut freiner la ségrégation des autres éléments et conduire à la formation d'oxydes de bore, comme par exemple Mn(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ou B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6, 7, 13, 15, 17, 20, 35, 37].

Certains expérimentateurs ont étudié l'influence des conditions du recuit et de la composition de l'acier sur le taux de couverture des oxydes [7, 15, 17, 19, 22, 32]. Leurs résultats sont représentés sur la figure 1.6 en fonction du point de rosée de l'atmosphère et de la somme des teneurs en manganèse, en silicium, en aluminium, en titane et en vanadium. On remarque que la surface des aciers recuits très alliés ( $w_{Mn} + w_{Si} + w_{Al} + w_{Ti} + w_V > 1$  %mass.) est complètement recouverte par les oxydes. Les points expérimentaux des aciers moins alliés sont plus dispersés, et il est difficile de reconnaître un comportement dominant. Il semble que l'aire recouverte par les oxydes diminue lorsque le point de rosée augmente ou bien lorsque les aciers sont moins alliés [15, 17, 19, 22, 24, 32]. Enfin, la densité surfacique des particules d'oxydes dépend de l'orientation du grain [13, 23, 25, 27, 40].

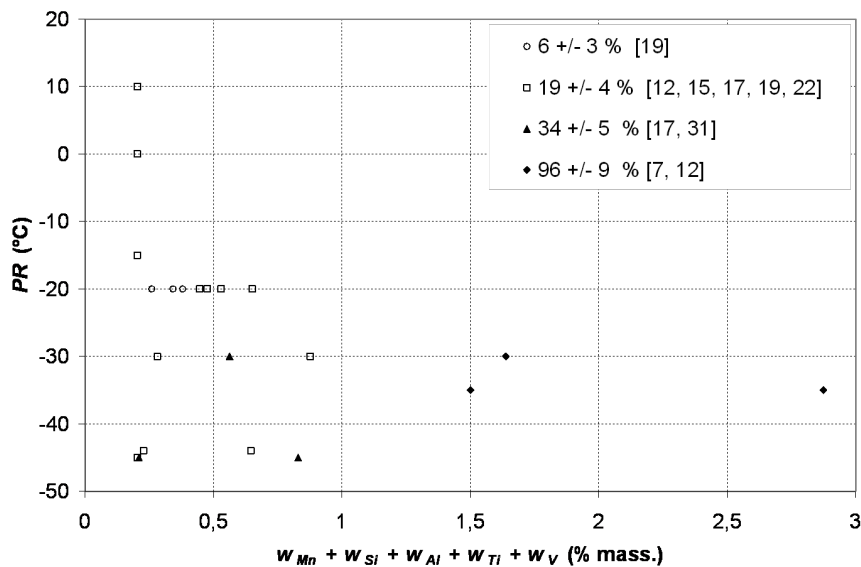


Figure 1.6 – Taux de couverture (en %) en fonction du point de rosée et de la somme des fractions massiques en manganèse, silicium, aluminium, titane et vanadium de l'acier

### Résultats supplémentaires sur l'oxydation interne

L'oxydation interne a été étudiée en mesurant des profils en profondeur des teneurs en éléments d'alliage, au moyen de la microscopie électronique en transmission de la tranche de l'acier [17], de la spectroscopie de décharge lumineuse [2, 3, 15, 22], de la spectroscopie de masse à ionisation secondaire [16, 23, 25], et de la spectroscopie de photoélectrons X [13, 19, 20, 25, 32].

On peut remarquer sur les graphes des figures 1.7 et 1.8 que la profondeur du front d'oxydation dépend fortement des conditions du recuit (température de recuit, durée du maintien à température, point de rosée). En effet, sur la figure 1.7 qui présente les résultats de Loison et al. [23] sur la profondeur du front d'oxydation obtenue pour différents cycles de recuit, l'oxydation interne est plus importante lorsque la durée du recuit augmente, lorsque la température de recuit augmente, et lorsque le point de rosée augmente. Cependant, l'effet du point de rosée sur la profondeur du front d'oxydation est plus complexe, même si, dans l'ensemble, l'oxydation interne semble favorisée par une augmentation du point de rosée, comme le montre la figure 1.8 (le flux d'oxygène entrant est alors plus important) [16, 20, 22, 23, 25].

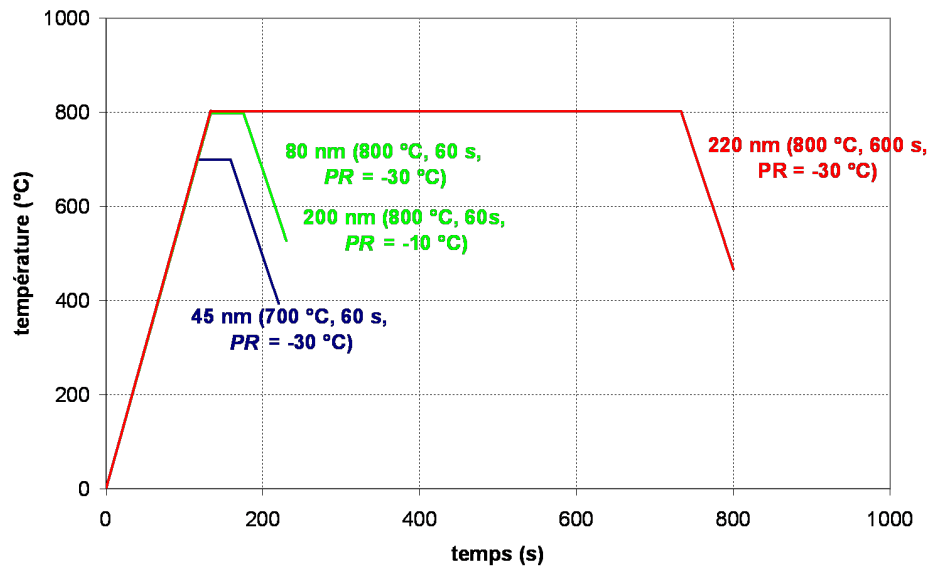


Figure 1.7 – Profondeurs d'oxydation obtenues dans différentes conditions de recuit (température, point de rosée, durée du recuit) [23]

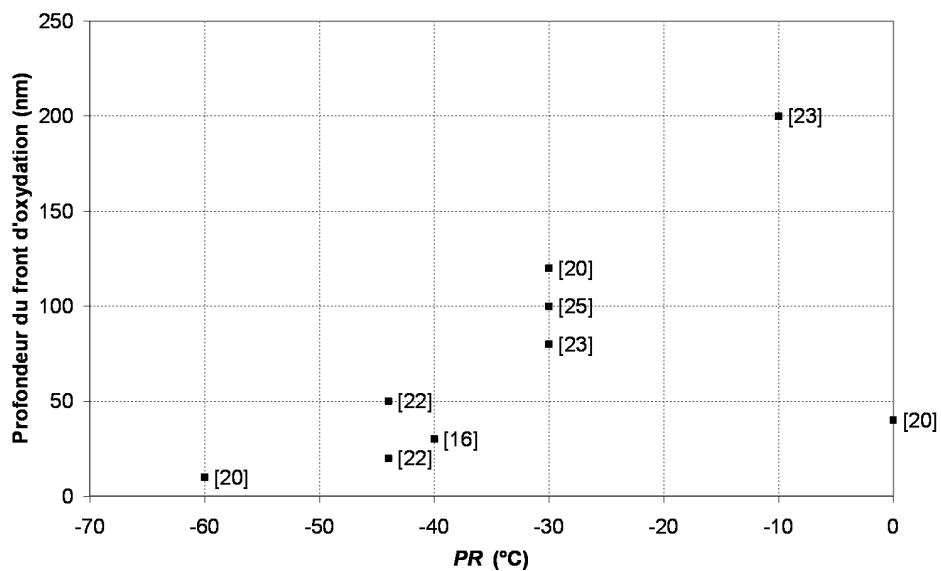


Figure 1.8 – Profondeurs d'oxydation obtenues à différents points de rosée [16,20,22,23,25]



### 1.1.4 Contexte de nos expériences

Les études menées sur l'oxydation sélective ne rendent pas compte de l'aspect cinétique de ce processus. Afin d'obtenir des données cinétiques et de mieux comprendre la germination et la croissance des particules d'oxydes lors du recuit continu, nos essais porteront sur des mesures de l'oxydation externe (nature des oxydes formés, caractéristiques géométriques des particules, taux de couverture, cinétique de croissance des particules) et interne (profondeur d'oxydation, étude diffusionnelle) au cours d'un cycle de recuit à 800 °C. Comme les phénomènes qui interviennent sont complexes et peu compris, nous focaliserons notre étude sur un acier ferritique, peu allié (teneurs massiques en silicium  $w_{Si} = 0,074$  %mass., en manganèse  $w_{Mn} = 0,45$  %mass., en aluminium  $w_{Al} = 0,05$  %mass., en bore  $w_B = 0,0005$  %mass., en titane  $w_{Ti} = 0,072$  %mass., en chrome  $w_{Cr} = 0,034$  %mass., en phosphore  $w_P = 0,034$  %mass.), et des alliages de laboratoire ternaires fer-manganèse-silicium et binaire fer-silicium avec des compositions plus simples voisines de celles de l'acier pour le manganèse et le silicium. Pour cela, nous conserverons les conditions d'un recuit industriel, avec une atmosphère N<sub>2</sub>-5 %vol. H<sub>2</sub>, un point de rosée de l'ordre de -40 °C et une vitesse de chauffe voisine de 6 °C.s<sup>-1</sup>.

Ce chapitre se poursuit maintenant par l'étude de la stabilité thermodynamique des oxydes potentiellement formés au cours d'un recuit. Puis, seront présentés les principaux modèles cinétiques de réactions d'oxydation.

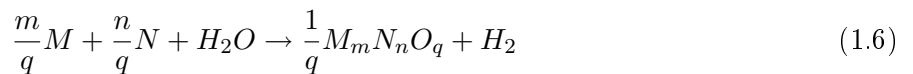
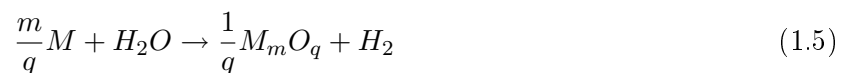
## 1.2 Stabilité thermodynamique des oxydes

Cette étude thermodynamique a pour objet de déterminer les oxydes susceptibles de se former dans les conditions de nos expériences. Nous aurons en effet besoin de connaître les oxydes potentiellement présents pour interpréter les clichés de diffraction des électrons.

### 1.2.1 Calcul des énergies de Gibbs des oxydes possibles

Les calculs d'énergies libres de Gibbs permettent de déterminer les oxydes stables thermodynamiquement qui peuvent se former en surface pendant le recuit continu. Les données thermodynamiques relatives aux éléments et aux oxydes sont extraites du livre de Barin et Knacke et de son supplément [41,42].

Si on considère les éléments d'alliage M et N, pouvant être oxydés par la présence de traces d'eau dans l'atmosphère du recuit, les équations d'oxydation pour former des oxydes simples (1.5) ou des oxydes complexes (1.6) sont [33] :



où  $m$ ,  $n$  et  $q$  sont les coefficients stœchiométriques de ces réactions d'oxydation.

La variation d'énergie de Gibbs  $\Delta G_{M_mN_nO_q}$  de ces réactions (avec  $n = 0$  pour l'équation 1.5) à la température  $T$  sont :

$$\Delta G_{M_mN_nO_q} = \Delta G_{M_mN_nO_q}^0 + RT \ln \left( \frac{p_{H_2} (a_{M_mN_nO_q})^{\frac{1}{q}}}{p_{H_2O} a_M^{\frac{m}{q}} a_N^{\frac{n}{q}}} \right) \quad (1.7)$$

$$\Delta G_{M_mN_nO_q}^0 = \frac{1}{q}G_{M_mN_nO_q} + G_{H_2} - \frac{m}{q}G_M - \frac{n}{q}G_N - G_{H_2O} \quad (1.8)$$

avec  $\Delta G_{M_mN_nO_q}^0$ , la variation d'énergie de Gibbs standard de formation de l'oxyde  $M_mN_nO_q$ ,  $p_{H_2}$ , la pression partielle d'hydrogène,  $a_{M_mN_nO_q}$ , l'activité de l'oxyde  $M_mN_nO_q$ ,  $p_{H_2O}$ , la pression partielle d'eau,  $a_M$  et  $a_N$ , les activités des métaux M et N, et  $G_{M_mN_nO_q}$ ,  $G_{H_2}$ ,  $G_M$ ,  $G_N$  et  $G_{H_2O}$ , les énergies de Gibbs standard de formation de  $M_mN_nO_q$ , H<sub>2</sub>, M, N et H<sub>2</sub>O.

On considère qu'il n'y a pas d'interaction entre les solutés et que les activités des éléments d'alliage sont égales à leurs fractions molaires  $x_M$  dans l'acier (c'est-à-dire que leur coefficient d'activité est égal à 1). Cette dernière hypothèse est grossière surtout dans le cas du silicium, de l'aluminium et du bore, qui ont des propriétés très différentes de la base métallique en fer, mais elle nous permet de connaître approximativement les domaines de stabilité de l'élément et de ses oxydes. De plus, on suppose que les oxydes sont purs et que leur activité est égale à 1. L'équation 1.7 devient :

$$\Delta G_{M_m N_n O_q} = \Delta G_{M_m N_n O_q}^0 + RT \ln \left( \frac{p_{H_2}^{\frac{m}{q}} x_N^{\frac{n}{q}}}{p_{H_2O} x_M^{\frac{m}{q}} x_N^{\frac{n}{q}}} \right) \quad (1.9)$$

avec  $x_M$  et  $x_N$ , les fractions molaires de M et N.

Le calcul de  $\Delta G_{M_m N_n O_q}$  nécessite de connaître  $p_{H_2O}$  et  $p_{H_2}$ . Le mélange initial N<sub>2</sub>-5 %vol. H<sub>2</sub> (avant l'ajout d'eau dans le circuit de gaz) a un point de rosée  $PR$  de l'ordre de -70 °C, soit  $p_{H_2O} = 0,5$  Pa d'après le tableau 1.2. Cette valeur est très inférieure à  $p_{H_2}$  et  $p_{N_2}$ . On a donc :

$$\frac{p_{H_2}}{p_{N_2} + p_{H_2}} = 0,05 \quad (1.10)$$

où  $p_{N_2}$  est la pression partielle d'azote N<sub>2</sub>. On considère ainsi que le rapport entre les pressions partielles de N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> est constant et tel que  $\frac{p_{N_2}}{p_{H_2}} = 19$ .

En accord avec nos conditions expérimentales, on ajoute de l'eau dans le gaz pour obtenir un point de rosée -40 °C dans l'atmosphère du four et on considère que la pression totale est d'une atmosphère, soit :

$$p_{N_2} + p_{H_2} + p_{H_2O} = 10^5 \text{ Pa}, \quad (1.11)$$

À bas point de rosée, la pression partielle d'hydrogène  $p_{H_2}$  est très supérieure à la pression partielle d'eau  $p_{H_2O}$ , et en utilisant les équations 1.10 et 1.11, la pression partielle en hydrogène  $p_{H_2}$  est égale à 5000 Pa. Lorsque le point de rosée augmente ( $PR > -10$  °C), la pression partielle d'eau n'est pas négligeable (tableau 1.2 page 9) et intervient dans le calcul de la pression partielle d'hydrogène (équation 1.11). La pression d'oxygène en équilibre avec l'eau est négligeable : pour un point de rosée de -40 °C, la pression partielle d'oxygène est de  $5,3 \cdot 10^{-19}$  Pa à une température de 800 °C.

Le domaine de stabilité de l'oxyde  $M_m N_n O_q$  correspond à  $\Delta G_{M_m N_n O_q} \leq 0$ . Les domaines de stabilité thermodynamique des oxydes seront tracés dans le plan  $PR-T$  ou  $PR-w_M$ , avec  $w_M$ , la teneur massique en M. On retrouve la valeur du point de rosée  $PR$  à partir de la pression partielle d'eau  $p_{H_2O}$  grâce à l'équation 1.1 définie précédemment. En considérant un alliage binaire Fe-M ou un alliage ternaire Fe-M-N, la relation entre  $x_M$  la fraction molaire de M et  $w_M$  la teneur massique en M, lorsque la teneur de M (de M et de N pour un ternaire) est très faible dans la matrice en fer, est telle que :

$$x_M = \frac{w_M M_{Fe}}{M_M} \quad (1.12)$$

avec  $M_{Fe}$  et  $M_M$ , les masses molaires du fer ( $M_{Fe} = 55,85$  g.mol<sup>-1</sup>) et de l'élément M en g.mol<sup>-1</sup> ( $M_{Mn} = 54,94$  g.mol<sup>-1</sup>,  $M_{Si} = 28,09$  g.mol<sup>-1</sup>,  $M_{Al} = 26,96$  g.mol<sup>-1</sup>,  $M_B = 10,81$  g.mol<sup>-1</sup>,  $M_{Ti} = 47,88$  g.mol<sup>-1</sup> et  $M_{Cr} = 52,00$  g.mol<sup>-1</sup>) (Si la teneur en M n'est pas négligeable dans le fer, le calcul rigoureux de  $x_M$  est alors  $x_M = \frac{w_M}{w_M + M_M \left( \frac{100 - w_M}{M_{Fe}} \right)}$ ). La fraction molaire  $x_M$  de M dans

un alliage ternaire Fe-M-N s'exprime sous la forme :

$$x_M = \frac{w_M}{w_M + M_M \left( \frac{100 - w_M - w_N}{M_{Fe}} + \frac{w_N}{M_N} \right)} \quad (1.13)$$

Pour de faibles fractions en M et en N dans le fer, on retrouve l'expression 1.12 plus simple.

On peut déterminer les domaines de stabilité des éléments présents dans les alliages qui nous intéressent dans le cadre de cette étude, à savoir le fer, le silicium, le manganèse, l'aluminium, le bore, le titane, le chrome. Tous les calculs sont réalisés pour une atmosphère N<sub>2</sub>-5 %vol. H<sub>2</sub>. Sur chaque graphe, le point correspondant aux conditions expérimentales de notre étude est indiqué en rouge.

## 1.2.2 Stabilité du fer et de ses oxydes

En appliquant les équations 1.5 à 1.9 aux oxydes de fer  $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$  (wüstite),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , on peut tracer leurs domaines de stabilité en fonction du point de rosée de l'atmosphère du four et de la température de recuit dans le cas d'un mélange  $\text{N}_2$ -5 %vol.  $\text{H}_2$  (figure 1.9). Dans ce cas, la fraction molaire du fer est supposée égale à 1. Les domaines de stabilité de Fe,  $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sont indiqués sur cette figure, l'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ne se forme pas sur le domaine de température et de pression partielle en eau considéré<sup>1</sup>.

On remarque que dans le cas d'un recuit à 800 °C et à un point de rosée de -40 °C, correspondant à nos conditions expérimentales, les oxydes de fer formés après le laminage à froid, sont réduits, comme l'ont montré les études SPX réalisées précédemment [10, 11, 19–21, 24, 25, 27, 30, 32].

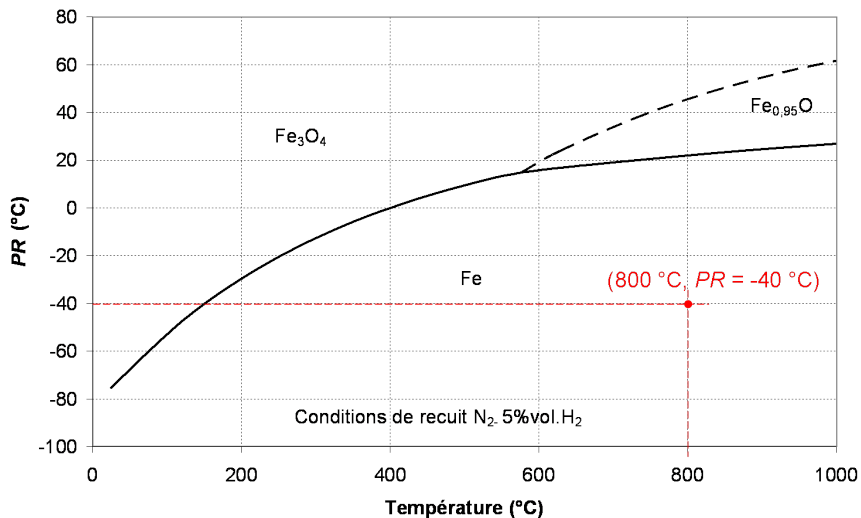


Figure 1.9 – Stabilité du fer et de ses oxydes (atmosphère  $\text{N}_2$ -5 %vol.  $\text{H}_2$ )

## 1.2.3 Alliages binaires Fe-M

Dans les cas de la silice et des oxydes mixtes de silicium et de fer, des oxydes de manganèse, d'aluminium, de bore, de titane et de chrome, les domaines de stabilité des oxydes sont calculés grâce aux équations 1.5 à 1.9 et représentés ensuite en fonction du point de rosée de l'atmosphère du four et de  $w_M$ , la fraction massique de l'élément M, dans les conditions d'un recuit à 800 °C sous un mélange gazeux  $\text{N}_2$ -5 %vol.  $\text{H}_2$ . Ces domaines de stabilité sont matérialisés par la frontière entre les éléments ou métaux M (en-dessous) et les oxydes au-dessus du trait plein noir (comme dans un diagramme d'Ellingham). Le fer reste métallique dans les conditions des figures 1.10 à 1.17.

### Stabilité de la silice et des oxydes mixtes de silicium et de fer

D'après la figure 1.10, les trois oxydes  $\text{SiO}_2$  (silice),  $\text{FeSiO}_3$  (silicate de fer) et  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (fayalite), sont stables à un point de rosée supérieur à -60 °C. Cependant, le calcul des énergies de Gibbs montrent que la silice est l'espèce la plus stable car  $\Delta G_{\text{SiO}_2} < \Delta G_{\text{FeSiO}_3} < \Delta G_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$ . Le silicium est donc toujours oxydé dans les conditions classiques d'un recuit continu ( $\text{SiO}_2$  est réduit lorsque le point de rosée est inférieur à -110 °C). Ces résultats sont en accord avec les résultats déjà publiés [2, 7, 10, 17, 20, 24, 27, 28].

1. On notera que l'équilibre  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$  n'est pas observable : la wüstite en équilibre avec la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a une composition en fer variable, toujours inférieure à 0,95.

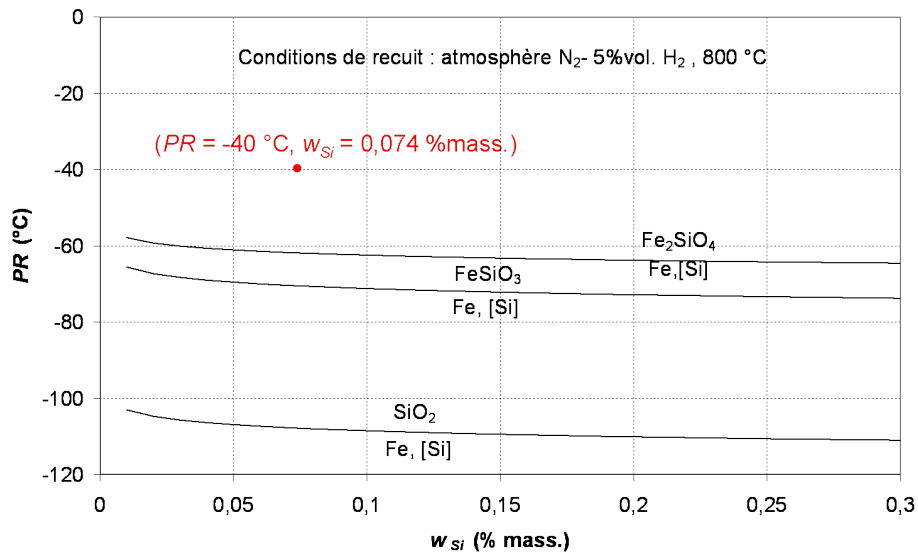


Figure 1.10 – Stabilité des oxydes de fer et de silicium (800 °C,  $N_2$ -5 %vol.  $H_2$ , binaire Fe-Si)

### Stabilité des oxydes de manganèse

On s'intéresse aux oxydes de manganèse  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  et  $MnO$ . D'après la figure 1.11, dans le domaine de points de rosée [-80, 0 °C] où le fer est métallique et pour des recuits dans  $N_2$ -5 %vol.  $H_2$ , l'oxyde le plus stable est  $MnO$ . Ce résultat est en accord avec les études précédentes [10, 13, 14, 20, 21, 23–25, 27, 28, 32].

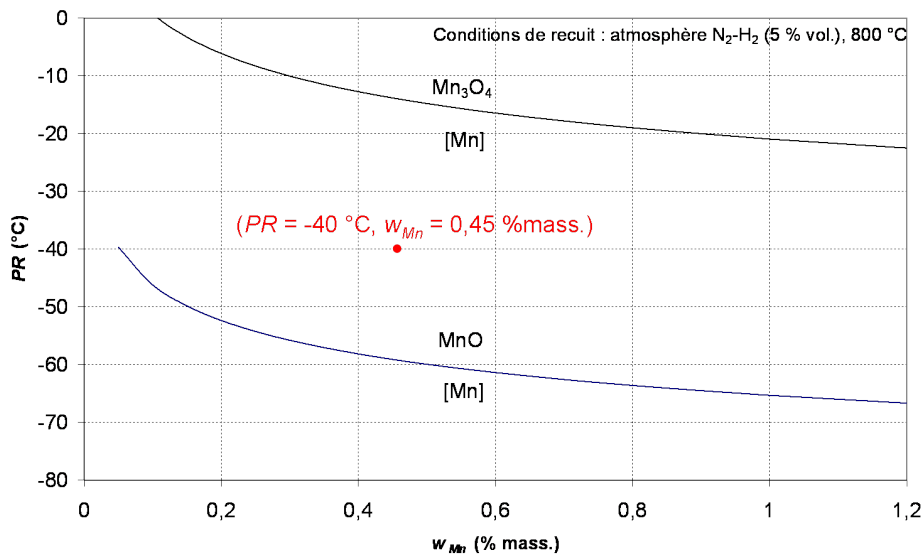


Figure 1.11 – Stabilité des oxydes de manganèse (800 °C,  $N_2$ -5 %vol.  $H_2$ , binaire Fe-Mn)

### Stabilité des oxydes d'aluminium

D'après la figure 1.12, l'aluminium est toujours oxydé dans les conditions classiques d'un recuit continu. Ceci est encore en accord avec les résultats déjà publiés [7, 14, 20].

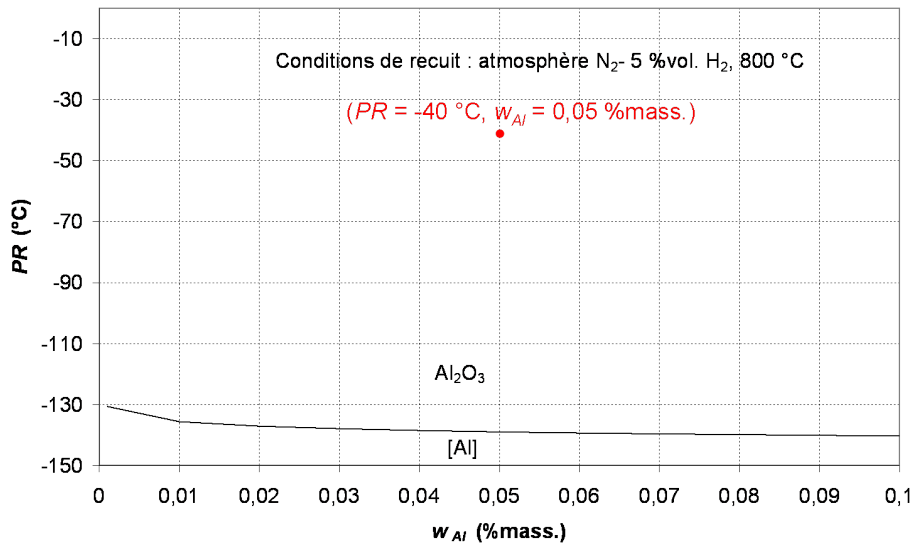


Figure 1.12 – Stabilité de l’oxyde d’aluminium (800 °C, N<sub>2</sub>-5 %vol. H<sub>2</sub>, binaire Fe-Al)

### Stabilité des oxydes de bore

D’après la figure 1.13, le bore est toujours oxydé dans les conditions classiques d’un recuit continu, comme l’ont publié certains expérimentateurs [6, 7, 13, 15, 17, 20, 35, 37].

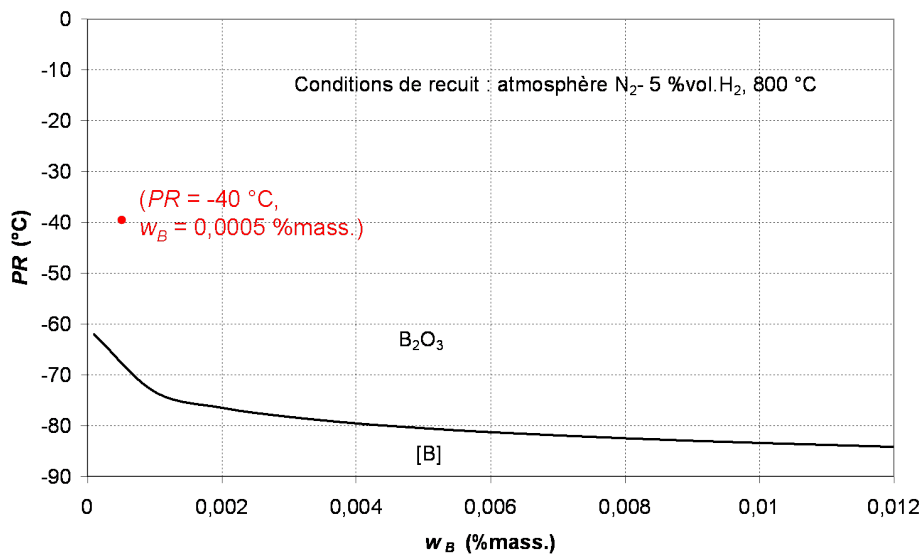


Figure 1.13 – Stabilité de l’oxyde de bore (800 °C, N<sub>2</sub>-5 %vol. H<sub>2</sub>, binaire Fe-B)

### Stabilité des oxydes de titane

On s’intéresse aux oxydes de titane TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> et TiO. D’après la figure 1.14, le titane est toujours oxydé dans les conditions classiques d’un recuit continu. Ce résultat est toujours en accord avec les études précédentes [19, 21]. Il semble que TiO et Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soient les plus stables dans nos conditions.

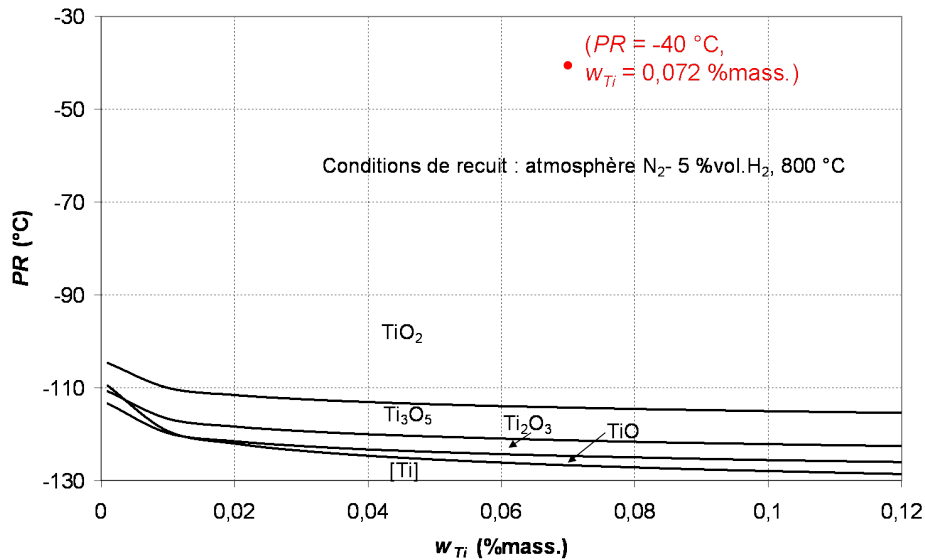


Figure 1.14 – Stabilité des oxydes de titane (800 °C, N<sub>2</sub>-5 %vol. H<sub>2</sub>, binaire Fe-Ti)

### Stabilité des oxydes de chrome

D'après la figure 1.15, les conditions expérimentales de notre étude (800 °C, N<sub>2</sub>-5 %vol. H<sub>2</sub>, et  $w_{Cr} = 0,034$  %mass.) sont très proches de l'équilibre Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Certains auteurs ont noté la présence de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en surface [10, 13, 17, 20].

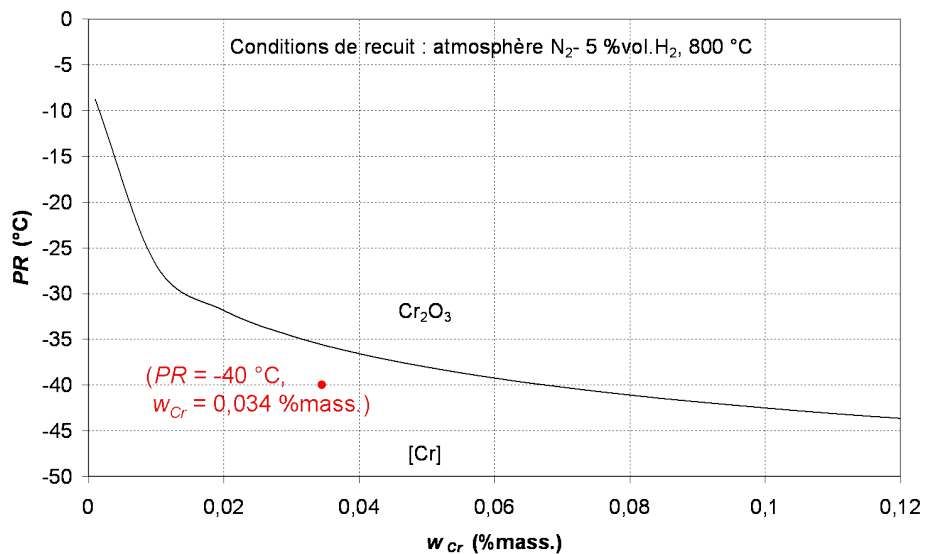


Figure 1.15 – Stabilité de l'oxyde de chrome (800 °C, N<sub>2</sub>-5 %vol. H<sub>2</sub>, binaire Fe-Cr)

## 1.2.4 Alliages ternaires Fe-M-N

### Stabilité des oxydes mixtes de manganèse et de silicium

Les domaines de stabilité des oxydes de manganèse et de silicium, MnSiO<sub>3</sub> (rhodonite) et Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (tephroïte) sont calculés grâce aux équations 1.5 à 1.9.

La figure 1.16 représente ces domaines en fonction du point de rosée et de la température de recuit, pour la composition d'acier utilisé dans cette étude ( $w_{Mn} = 0,45$  %mass. et  $w_{Si} = 0,074$  %mass.). On

remarque que  $\text{MnSiO}_3$  et  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  ont des propriétés thermodynamiques comparables ( $\Delta G_{\text{Mn}_2\text{SiO}_4}$  voisine de  $\Delta G_{\text{MnSiO}_3}$ ).

La figure 1.16 nous montre qu'à des points de rosée supérieurs à  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{MnSiO}_3$  et  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  sont thermodynamiquement stables à  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , dans nos conditions de composition d'acier. Ceci est cohérent avec les résultats observés précédemment [2, 7, 10, 17, 20, 28].  $\text{MnSiO}_3$  semble légèrement plus stable que  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ .

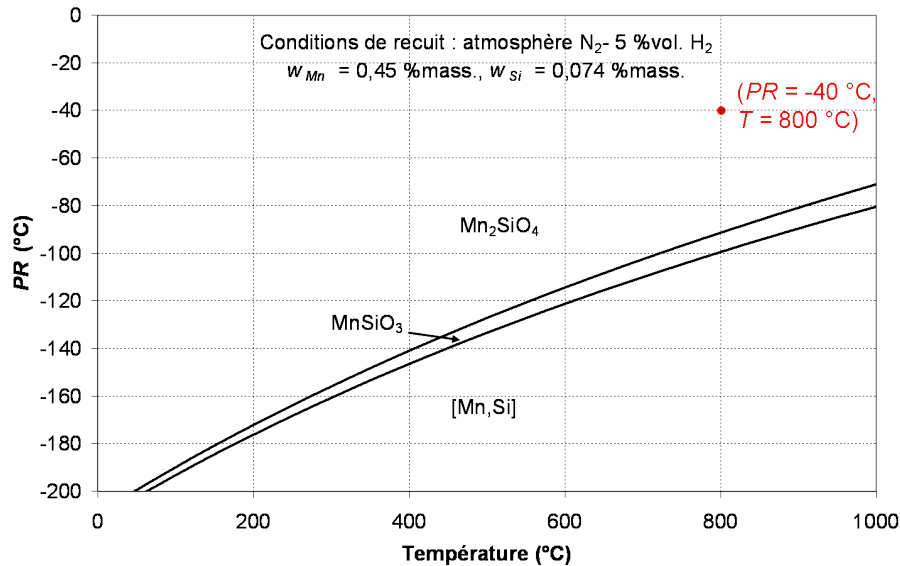


Figure 1.16 – Stabilité des oxydes mixtes de manganèse et de silicium, pour la composition d'acier ( $w_{\text{Mn}} = 0,45\text{ \%mass.}$  et  $w_{\text{Si}} = 0,074\text{ \%mass.}$ ) dans  $\text{N}_2\text{-}5\text{ \%vol. H}_2$  (ternaire Fe-Mn-Si)

### Stabilité de l'oxyde mixte de manganèse et d'aluminium

Le domaine de stabilité de l'oxyde de manganèse et d'aluminium  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  est déterminé grâce aux équations 1.5 à 1.9. La figure 1.17 représente ce domaine en fonction du point de rosée et de la température de recuit, pour la composition correspondant à la composition de l'acier de cette étude ( $w_{\text{Mn}} = 0,45\text{ \%mass.}$  et  $w_{\text{Al}} = 0,05\text{ \%mass.}$ ), dans  $\text{N}_2\text{-}5\text{ \%vol. H}_2$ .

La figure 1.17 montre que  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  est stable thermodynamiquement dès que le point de rosée dans le four dépasse  $-120\text{ }^\circ\text{C}$ , pour une température de recuit de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Ceci est en accord avec les études précédentes qui ont montré l'existence de particules de  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  à la surface de l'acier recuit [7, 14].

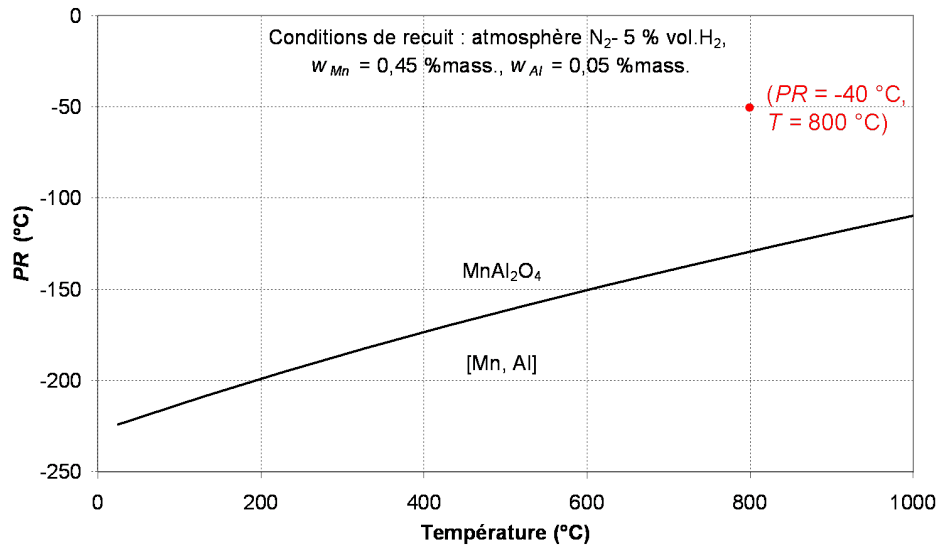


Figure 1.17 – Stabilité de l’oxyde de manganèse et d’aluminium  $MnAl_2O_4$ , pour la composition d’acier ( $w_{Mn} = 0,45$  %mass.,  $w_{Al} = 0,05$  %mass.) dans  $N_2$ -5 %vol.  $H_2$  (terneaire Fe-Mn-Al)

### 1.2.5 Récapitulation

Dans ce paragraphe, nous avons déterminé les oxydes qui pourraient se former dans nos conditions expérimentales ( $N_2$ -5 %  $H_2$ , 800 °C,  $PR = -40$  °C, acier dont la composition est  $w_{Mn} = 0,45$  %mass.,  $w_{Si} = 0,074$  %mass.,  $w_{Al} = 0,05$  %mass.,  $w_B = 0,0005$  %mass.,  $w_{Ti} = 0,072$  %mass.,  $w_{Cr} = 0,034$  %mass.,  $w_P = 0,034$  %mass.). Nous avons pour cela utilisé des calculs d’énergie de Gibbs de formation des oxydes pour des alliages binaires (Fe-Si, Fe-Mn, Fe-Al, Fe-B, Fe-Ti, Fe-Cr) ou ternaires (Fe-Mn-Si ou Fe-Mn-Al). Une hypothèse simplificatrice a consisté à prendre les activités des éléments d’addition égales à leur fraction molaire.

Avec ces calculs, nous avons montré que les oxydes de fer sont réduits dans les conditions de notre étude et que les oxydes les plus stables thermodynamiquement sont la silice (par rapport à  $FeSiO_3$  et  $Fe_2SiO_4$ ), l’oxyde de manganèse  $MnO$  (par rapport aux oxydes  $Mn_2O_3$  et  $Mn_3O_4$ ), les oxydes mixtes de manganèse et de silicium  $MnSiO_3$  et  $Mn_2SiO_4$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MnAl_2O_4$ , l’oxyde de bore  $B_2O_3$  et les oxydes de titane.

Ce sont les oxydes que nous chercherons en priorité sur nos échantillons. En ce qui concerne le phosphore, nous n’avons pas trouvé les énergies de Gibbs standard de formation des oxydes  $Mn_3(PO_4)_2$ ,  $PO_2$ ,  $MnPO_4$  et  $Mn_3P_6O_{18}$  observés par certains auteurs. Pour aller plus loin dans ce calcul, il serait intéressant de calculer précisément les activités des éléments en prenant en compte leurs coefficients d’activité.

## 1.3 Cinétique des réactions d’oxydation

Dans cette partie, nous décrirons dans un premier temps les différents mécanismes mis en jeu lors de l’oxydation sélective d’un alliage. Nous nous intéresserons ensuite aux modèles classiques de germination. Puis, nous étudierons la cinétique de l’oxydation interne décrite par le modèle de Wagner, et par des modèles de croissance interne classiques. Nous décrirons ensuite des modèles cinétiques pour l’oxydation externe, avec une extrapolation du modèle de Wagner à l’oxydation externe, et avec des modèles de croissance en surface. Ces modèles de croissance sont tirés parfois de la théorie de la précipitation (sans réaction d’oxydation), ou de l’oxydation en surface d’un métal pur. Enfin, nous nous intéresserons aux modèles classiques de coalescence, sous contrôle de la diffusion en volume avec



une théorie de la précipitation interne, et sous contrôle de la diffusion en surface du métal dans le cas de l'oxydation d'un métal pur.

### 1.3.1 Mécanismes de l'oxydation sélective

Le mécanisme d'oxydation de notre étude peut être décomposé en plusieurs processus [38, 43–46] :

- l'adsorption et la dissociation du dioxygène sur la surface, et la diffusion de l'oxygène dans la matrice vers le cœur de l'acier,
- la diffusion des éléments d'addition vers la surface,
- la précipitation des oxydes (oxydation) à l'intérieur de l'alliage et en surface (phénomènes de germination, croissance et coalescence).

La figure 1.18 décrit les différents mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation sélective d'un alliage binaire Fer-M sous une atmosphère contenant des traces d'eau. On suppose que l'équilibre du gaz à l'eau a lieu à l'interface.

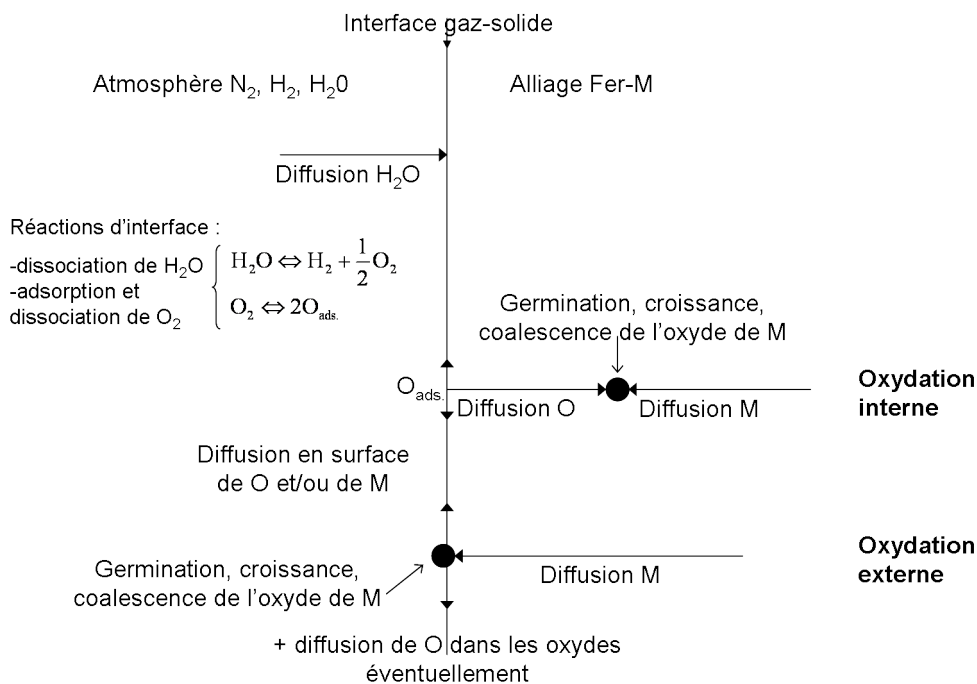


Figure 1.18 – Description des différents phénomènes (adsorption et dissociation du dioxygène, diffusion en surface et à l'intérieur de l'acier de l'oxygène et de l'élément d'alliage M, et germination, croissance et coalescence des précipités d'oxydes) mis en jeu lors de l'oxydation sélective d'un alliage Fer-M sous une atmosphère  $N_2-H_2-H_2O$

Plusieurs processus sont alors en compétition :

- l'adsorption, la dissociation du dioxygène en surface,
- la diffusion de l'oxygène en surface et vers l'intérieur de l'acier,
- la diffusion en surface et en volume (ségrégation vers la surface) des éléments d'alliage,
- la réaction d'oxydation (à l'interface métal-oxyde).

Cette réaction d'oxydation, qui donne lieu à des phénomènes cinétiques de germination, de croissance et de coalescence, peut avoir lieu soit sous la surface, dans l'acier (oxydation interne), soit en surface (oxydation externe).

Si on suppose que les mécanismes d'adsorption et de dissociation du dioxygène en surface, et sa diffusion sont très rapides, comme habituellement dans les modèles, les modèles de croissance sont alors sous contrôle de la diffusion en volume des éléments d'alliage, de la diffusion en surface du métal, ou de la réaction à l'interface. Les modèles de coalescence décrits dans ce chapitre sont limités par la diffusion en volume dans le cas où la coalescence a lieu dans la matrice, ou par la diffusion en surface de l'élément d'alliage.

Décrivons dans un premier temps le processus de germination.

### 1.3.2 Modèles classiques de germination

Les oxydes stables dans les conditions opératoires étudiées, sont susceptibles de former des germes dès lors qu'ils atteignent une taille critique.

#### Aspects thermodynamiques de la germination

La germination est homogène si l'apparition de germes se fait avec la même probabilité en tout point d'une phase initiale. La germination est hétérogène lorsqu'elle est favorisée par la présence de défauts, de dislocations et de joints de grains. Dans notre étude, c'est ce dernier mode de germination qui intervient. L'embryon, défini par l'association transitoire d'éléments susceptible de devenir un germe si elle tend à croître spontanément, n'est alors pas de forme sphérique comme en germination homogène, mais peut avoir différentes formes, fonctions de la désorientation des grains, des relations d'orientation entre le précipité et la phase mère, du nombre de joints de grains [47–50]. La figure 1.19 représente quelques unes de ces formes de précipités sur un joint de grain.

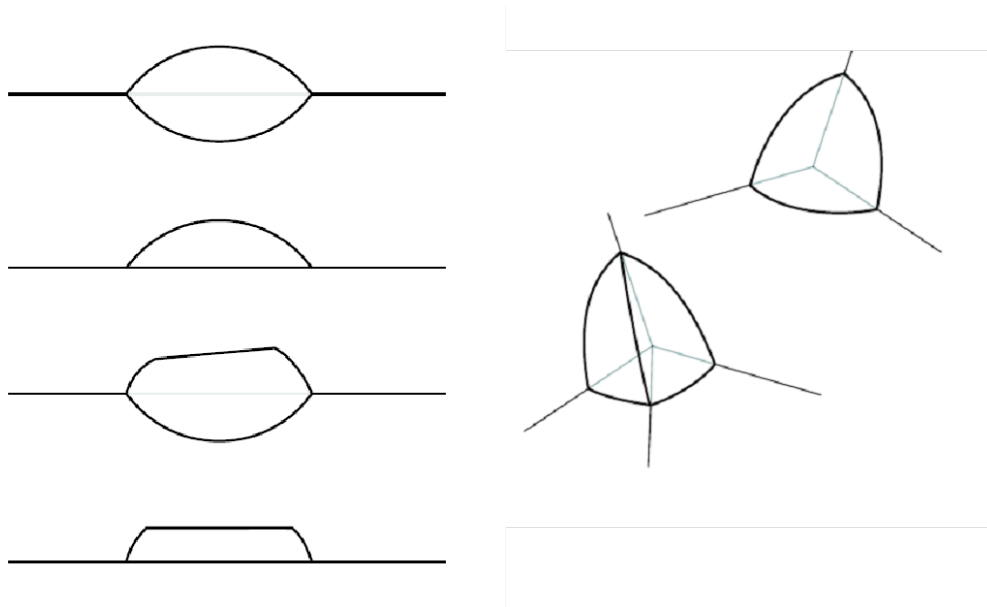


Figure 1.19 – Formes possibles d'un précipité sur un joint de grain [50, 51]

L'expression classique de l'énergie de Gibbs de germination hétérogène  $\Delta G_{germ.}$  (qui accompagne la formation d'un embryon) s'exprime alors sous la forme [49, 51] :

$$\Delta G_{germ.} = v(\Delta G_v + \Delta G_e) + s\Delta G_s \quad (1.14)$$

avec  $v$ , le volume de l'embryon en  $m^3$ ,  $s$ , la surface de l'embryon en  $m^2$ ,  $\Delta G_v$ , l'énergie de Gibbs volumique en  $J.m^{-3}$ ,  $\Delta G_e$ , l'énergie élastique liée à la création d'une nouvelle phase et à l'augmentation du volume de l'embryon, en  $J.m^{-3}$ , et  $\Delta G_s$ , l'énergie de Gibbs surfacique en  $J.m^{-2}$ .

Prenons l'exemple d'un germe formé sur une surface, comme représenté sur la figure 1.20. En introduisant l'angle de contact  $\theta$ , on peut appliquer la loi de Young [48, 50] :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{substrat\ ext} - \gamma_{substrat\ precipite}}{\gamma_{precipite\ ext}} \quad (1.15)$$

où  $\gamma_{substrat\ ext}$ ,  $\gamma_{substrat\ precipite}$  et  $\gamma_{precipite\ ext}$  sont les énergies des interfaces substrat-milieu extérieur, substrat-précipité et précipité-milieu extérieur.

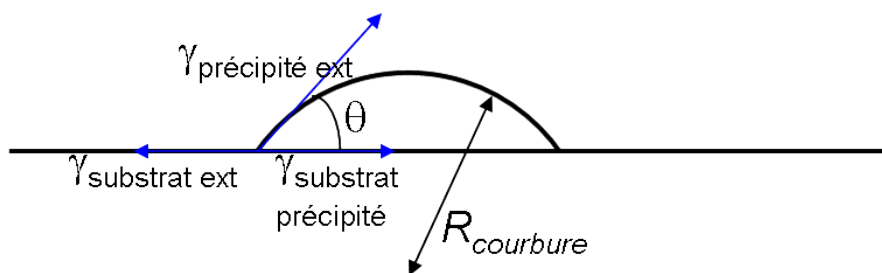
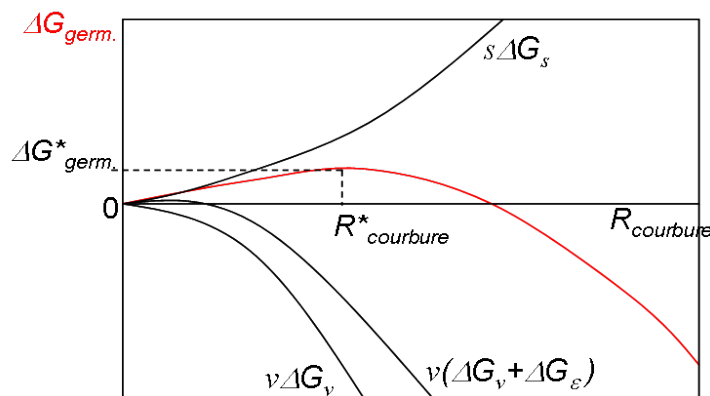


Figure 1.20 – Schéma d'un germe formé sur une surface solide [48]

La figure 1.21 représente l'allure des courbes des termes  $v\Delta G_v$ ,  $s\Delta G_s$  et  $v(\Delta G_v + \Delta G_\epsilon)$ , de l'équation 1.14 en fonction du rayon de courbure  $R_{courbure}$  de l'embryon, et met en évidence l'existence d'une barrière de germination critique au-delà de laquelle le germe se forme (caractérisée par  $\Delta G_{germ}^*$  et par un rayon de courbure critique  $R_{courbure}^*$ ). Lorsque le rayon de courbure de l'embryon est inférieur au rayon critique, il est instable et disparaît, tandis que s'il atteint ce rayon critique, il croît spontanément et devient un germe.

Figure 1.21 – Allures des courbes de  $\Delta G_{germ.}$  (en rouge),  $v\Delta G_v$ ,  $s\Delta G_s$  et  $v(\Delta G_v + \Delta G_\epsilon)$  en fonction de la taille de l'embryon [49]

Dans le cas d'un embryon de la forme d'une calotte sphérique (figure 1.20), le facteur de forme  $F(\theta)$ , fonction de l'angle de contact  $\theta$ ,  $F(\theta) = \frac{(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta)}{4}$ , intervient dans l'expression de  $\Delta G_{germ}^*$  et la variation d'énergie de Gibbs surfacique  $s\Delta G_s$  est fonction des énergies d'interface et des aires de ces interfaces, elles-mêmes fonction de  $\theta$ .

Cette théorie de précipitation est connue dans le cas du durcissement structural, pendant le revenu, d'alliages binaires aluminium-cuivre ou cuivre-magnésium par exemple [49].

### Aspects cinétiques de la germination

Le nombre de sites de germination  $N_s$  dans un volume donné ou sur une surface donnée, évolue au cours du temps  $t$  selon la loi [47,52] :

$$\frac{dN_s}{dt} = -k_0 N_s \quad (1.16)$$

avec,  $k_0$  une constante de vitesse si on suppose une réaction d'ordre 1. Si  $N_0$  est le nombre de sites potentiels présents dans ou sur un solide, le nombre de sites restants à l'instant  $t$  est alors :

$$N_s(t) = N_0 \exp(-k_0 t). \quad (1.17)$$

La vitesse de germination  $v_{germ}$ , correspondant à la quantité de germes formés dans ou sur le solide par unité de temps et de volume ou de surface, est de la forme :

$$v_{germ} = k_0 N_s = k_0 N_0 \exp(-k_0 t) \quad (1.18)$$

Dans le cas où la constante de vitesse est très petite (on est près de l'équilibre et l'énergie de Gibbs de formation de l'embryon critique  $\Delta G_{germ}^*$  est très grande), le nombre de sites de germination suit une loi quasiment linéaire,  $v_{germ} = k_0 N_0$ . Si on est loin de l'équilibre ( $k_0$  très grand), la germination est instantanée, et il est alors difficile de l'observer.

### 1.3.3 Cinétique de l'oxydation interne

L'oxydation interne est un phénomène observé lors de l'oxydation d'alliages composés d'une base métallique, comme le fer, et d'une faible quantité d'éléments d'alliages, comme l'indium, le bore, le chrome, le manganèse, le silicium, l'aluminium ou le zinc, plus oxydables que le fer. Lorsqu'un tel alliage est porté à haute température, des particules d'oxydes précipitent à un front de réaction qui évolue à l'intérieur de la matrice métallique [44, 53–60].

Les atomes d'oxygène diffusent dans la base métallique à partir de la surface externe (ou de l'interface du métal et de la couche d'oxyde externe). Le front de réaction progresse parallèlement à la surface externe, la diffusion vers l'intérieur de l'oxygène et la diffusion vers l'extérieur de l'élément d'alliage génèrent continûment des concentrations en oxygène et en élément d'alliage en excès par rapport aux concentrations correspondant au produit de solubilité de l'oxyde de l'élément d'alliage dans la matrice métallique. Ce phénomène d'oxydation étudié par Wagner est principalement sous contrôle diffusionnel (la cinétique de la réaction d'oxydation est très rapide). Dans ce modèle, c'est le comportement global de l'oxydation qui est étudié, en considérant une concentration moyenne dans la matrice.

Après la présentation de ce modèle de Wagner, nous étudierons la croissance des précipités internes formés, sous contrôle diffusionnel et sous contrôle de la réaction d'interface. Dans ce cas, c'est le comportement local, autour du précipité formé, qui est décrit.

#### 1.3.3.1 Présentation du modèle de Wagner

De nombreux procédés dans l'industrie métallurgique font intervenir simultanément diffusion et précipitation d'éléments chimiques. C'est le cas de l'oxydation interne d'une tôle d'acier pendant le recuit continu.

Le premier modèle pour l'oxydation interne a été proposé par Wagner [44]. Il contient une étude précise de la diffusion, à partir de la loi de Fick, et considère les hypothèses suivantes : la présence d'un élément oxydé, l'étude d'alliages binaires, l'absence d'un film d'oxyde externe, l'équilibre sur la surface  $O_2 \rightleftharpoons 2O_{ads.}$ , la formation d'un oxyde avec un très faible produit de solubilité et la germination et la croissance de cet oxyde rapides (contrôle diffusionnel). Son modèle est décrit en une dimension.

Wagner considère une oxydation interne isotherme pour un élément  $M$  facilement oxydable. Il se forme un unique précipité du type  $MO_\nu$ . Le produit de solubilité de ce précipité est supposé très faible ( $a_M a_O^\nu \approx 0$ ) afin que les deux éléments ne puissent pas coexister sous leur forme dissoute. La précipitation a lieu à un front de précipitation, dont la position est  $\xi(t)$ . Dans le domaine  $0 \leq x \leq \xi(t)$ , la fraction molaire d'oxygène dissous  $O$ , est non nulle tandis que la fraction molaire de l'élément non oxydé  $M$  est nulle (présence d'oxyde  $MO_\nu$ ). Dans le domaine  $x > \xi(t)$ , c'est l'inverse : la fraction molaire d'oxygène dissous est nulle et la fraction molaire de l'élément  $M$  est non nulle (absence d'oxyde).

La figure 1.22 illustre cette évolution de la fraction molaire d'oxygène dissous dans le domaine  $0 \leq x \leq \xi(t)$ , puis de la fraction molaire de  $M$  dans le domaine  $x > \xi(t)$ , en fonction de la distance  $x$  à la surface.

En considérant que l'oxygène à la surface du métal est en équilibre avec l'oxygène de l'atmosphère et que la précipitation des oxydes ne freine pas la diffusion de l'oxygène, les équations de diffusion à une dimension (loi de Fick avec faibles fractions molaires) sont alors :

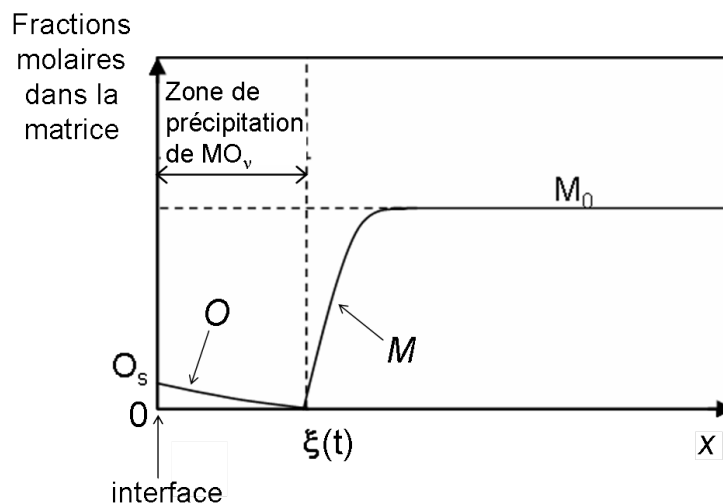


Figure 1.22 – Évolution de la fraction molaire d'oxygène dissous, dans le domaine  $0 \leq x \leq \xi(t)$ , puis de la fraction molaire de M dans le domaine  $x > \xi(t)$ , en fonction de la distance  $x$  à la surface

$$\frac{\partial O(x,t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 O(x,t)}{\partial x^2}, \quad \text{pour } 0 \leq x \leq \xi(t) \quad (1.19)$$

et,

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D_M \frac{\partial^2 M}{\partial x^2}, \quad \text{pour } x > \xi(t) \quad (1.20)$$

où  $x$  est la distance à la surface,  $O$ , la fraction molaire d'oxygène,  $M$ , la fraction molaire de M dans la matrice métallique,  $D_O$  et  $D_M$ , les coefficients de diffusion de l'oxygène et de M dans la matrice.

Les conditions initiales sont alors :

$$O(x,0) = 0, \quad \text{pour } x > 0; \quad M(x,0) = M_0, \quad \text{pour } x \geq 0 \quad (1.21)$$

où  $M_0$  est la fraction molaire de M dans le coeur de l'alliage.

Les conditions aux limites, au front de précipitation  $x = \xi(t)$ , en  $x = 0$  et en  $x \rightarrow \infty$ , sont alors :

$$O(\xi(t),t) = M(\xi(t),t) = 0, \quad -D_O \frac{\partial O(\xi(t)^-,t)}{\partial x} = \nu D_M \frac{\partial M(\xi(t)^+,t)}{\partial x}. \quad (1.22)$$

$$O(0,t) = O_s, \quad M(+\infty,t) = M_0, \quad \text{pour } t > 0 \quad (1.23)$$

où  $O_s$  est la fraction molaire d'oxygène à l'extrême surface.

La condition 1.22 rend compte de la stoechiométrie de l'oxyde  $MO_\nu$ . L'égalité suppose que les flux d'oxygène et de M sont entièrement consommés par précipitation.

De plus, en supposant que la cinétique du processus est gouvernée par la diffusion (et non par la formation des particules d'oxydes par exemple), la profondeur  $\xi$  d'oxydation interne est alors une fonction parabolique du temps,

$$\xi = 2\beta(D_O t)^{1/2} \quad (1.24)$$

et la vitesse du front de réaction est,

$$\frac{d\xi}{dt} = \beta \left( \frac{D_O}{t} \right)^{1/2} \quad (1.25)$$

avec  $\beta$  un paramètre sans dimension.

Les solutions analytiques du système d'équations avec les conditions 1.21 et 1.23, sont :

$$O(x, t) = O_s \left( 1 - \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_O t}}\right)}{\operatorname{erf}(\beta)} \right), \quad \text{pour } 0 \leq x \leq \xi(t) \quad (1.26)$$

$$M(x, t) = M_0 \left( 1 - \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_M t}}\right)}{\operatorname{erfc}(\beta\phi^{1/2})} \right), \quad \text{pour } x > \xi(t) \quad (1.27)$$

où  $\phi = \frac{D_O}{D_M}$ , erf est la fonction d'erreur telle que

$$\operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-z^2} dz \quad (1.28)$$

et erfc est la fonction d'erreur complémentaire,

$$\operatorname{erfc}(y) = 1 - \operatorname{erf}(y). \quad (1.29)$$

Des améliorations de ce premier modèle proposées par Huin prennent en compte, dans un premier temps [61], la présence d'une espèce modérément oxydable, faisant intervenir un produit de solubilité  $K$  qui n'est pas faible :

$$[M(x, t)]^m [O(x, t)]^q = K \quad (1.30)$$

vraie quels que soient  $x$  et  $t$ , puis dans un deuxième temps, de plusieurs espèces oxydables [62]. La solution est numérique et utilise la méthode des différences finies, et propose de prendre en compte la précipitation d'oxydes mixtes, de manganèse et de silicium par exemple.

Ce modèle a été appliqué à l'oxydation interne du manganèse, de l'aluminium, du silicium dans le fer [63–65], à d'autres systèmes Ag-In, Cu-Be, Ni-Cr, Nb-Zr et Cu-Zn-Al [54], Ag-Cd [53], Ni-Co [59], et à la précipitation de MnS dans des alliages Fe-Mn [66]. Des auteurs ont ensuite proposé des améliorations de ce modèle en prenant en compte un produit de solubilité non négligeable [67], l'oxydation de deux espèces [23, 61, 62, 68–70], et différentes géométries [56–58].

### 1.3.3.2 Croissance d'un précipité interne

Nous allons maintenant nous intéresser aux concentrations locales au niveau d'un précipité et aux modèles de croissance proposés pour un germe dans deux cas limites. Le premier modèle est sous régime diffusionnel, et le second est limité par la réaction à l'interface précipité-matrice.

**Régime diffusionnel** Si l'apport des atomes M par diffusion est le processus le plus lent, alors un gradient de concentration s'établit autour de la particule précipitée : celle-ci est entourée d'une zone appauvrie en M si le précipité est riche en élément M qui précipite. Soit  $c_p$  et  $c_b$  les concentrations en M du précipité p et de la matrice b à l'interface précipité-matrice (concentrations en nombre d'atomes par unité de volume). On considère un précipité sphérique de rayon  $r$ . Le profil des concentrations  $c$  en M est représenté sur la figure 1.23 [49, 60].

Le bilan de matière à l'interface, localisée à la distance  $R$  du centre de la particule, s'écrit :

$$4\pi R^2 (c_p - c_b) dR = 4\pi R^2 \left| -D_M \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_R \right| dt \quad (1.31)$$

dans le cas où la solution est diluée. Soit,

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_M}{c_p - c_b} \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_R. \quad (1.32)$$

Philibert [60] suppose que le champ de concentrations est invariant, c'est-à-dire que  $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$ , et donc l'équation de diffusion de Fick  $\operatorname{div}(D_M \nabla c) = 0$ , soit, si  $D_M$  ne dépend pas de la concentration,

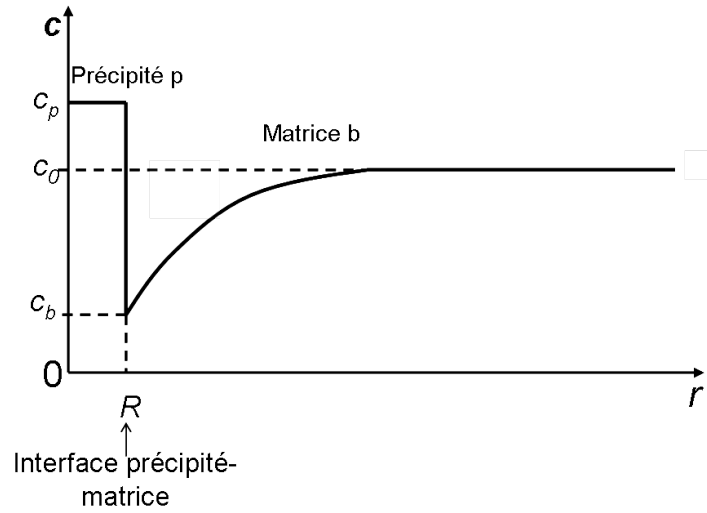


Figure 1.23 – Profils des concentrations en M du précipité p et de la base b à l'interface  $R$  [60]

$\nabla^2 c = 0$ . Dans le cas d'un précipité sphérique, cette dernière équation (en coordonnées sphériques) devient :

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dc}{dr} \right) = 0 \quad (1.33)$$

avec les conditions aux limites :

$$r = R \text{ (interface), } c = c_{b,min} \text{ (équilibre local)} \quad (1.34)$$

$$r = R_\infty, c = c_0. \quad (1.35)$$

L'intégration du système d'équations 1.33 à 1.35 aboutit à l'expression :

$$\frac{dc}{dr} = \frac{1}{r^2} \frac{c_0 - c_{b,min}}{\frac{1}{R} - \frac{1}{R_\infty}} \quad (1.36)$$

Si  $R_\infty \gg R$ , à l'interface  $r = R$ , on a :

$$\left( \frac{dc}{dr} \right)_R = \frac{c_0 - c_{b,min}}{R} \quad (1.37)$$

En utilisant cette valeur dans l'équation de bilan 1.32, et en considérant que  $c_b$  est égale à sa valeur d'équilibre  $c_{b,min}$ , on obtient :

$$\frac{dR}{dt} = D_M \frac{c_0 - c_{b,min}}{c_p - c_{b,min}} \frac{1}{R} \quad (1.38)$$

soit, par intégration,

$$R(t) = \left( 2D_M \frac{c_0 - c_{b,min}}{c_p - c_{b,min}} t \right)^{1/2} \quad (1.39)$$

Pendant sa croissance, le rayon d'un précipité supposé sphérique suit une loi en  $t^{1/2}$ , son volume en  $t^{3/2}$  [49, 60].

**Contrôle cinétique par la réaction à l'interface** Si la vitesse de réaction est plus lente que la vitesse de diffusion, c'est-à-dire que l'agrégation des atomes de M se fait lentement comparativement à leur arrivée par diffusion, il se crée une sursaturation à l'interface :  $c_b > c_{b,min}$ . On peut admettre que le nombre d'atomes  $i$  de M qui se fixent sur le précipité par unité de temps vaut [60] :

$$\frac{di_M}{dt} = 4\pi R^2 k (c_b - c_{b,min}) \quad (1.40)$$

par analogie avec la cinétique d'une réaction de premier ordre de constante de vitesse  $k$  (en  $\text{m.s}^{-1}$ ). D'autre part :

$$\frac{di_M}{dt} = 4\pi R^2 D_M \left( \frac{dc}{dr} \right)_R = 4\pi R^2 D_M \left( \frac{c_0 - c_b}{R} \right) \quad (1.41)$$

En éliminant  $c_b$ , il vient :

$$\frac{di_M}{dt} = \frac{4\pi R^2 k D_M}{kR + D_M} (c_0 - c_{b,min}) = 4\pi R^2 (c_p - c_b) \frac{dR}{dt} \quad (1.42)$$

Si  $c_p$  est très supérieur à  $c_b$ , on considère que  $c_p - c_b \approx c_p - c_{b,min}$ , et on obtient une équation analogue à l'équation 1.38 avec  $\frac{kD_M}{kR+D_M}$  au lieu de  $\frac{D_M}{R}$ .

Si  $kR \ll D_M$ ,

$$R(t) = k \frac{c_0 - c_{b,min}}{c_p - c_{b,min}} t \quad (1.43)$$

On obtient une loi de croissance linéaire [60, 71] ; dans ce cas, c'est la réaction d'interface qui contrôle la croissance du précipité.

Si  $kR \gg D_M$ , on retrouve l'équation 1.38 et c'est la diffusion qui limite la croissance.

### 1.3.4 Cinétique de l'oxydation externe

La cinétique de l'oxydation externe peut être limitée par l'adsorption du dioxygène et sa dissociation sur la surface, la réaction d'oxydation à l'interface, la diffusion des éléments d'alliage vers la surface et la diffusion en surface de l'oxygène ou des éléments d'alliage. Cette diffusion en surface est fonction de l'orientation des plans cristallins en surface, de la présence de facettes, de la mobilité des atomes et sa vitesse grandit quand la température augmente.

Dans cette partie, nous supposons la réaction d'oxydation très rapide devant les processus de diffusion. Nous étudierons les phénomènes d'oxydation externe, sous contrôle cinétique par la diffusion en volume des éléments d'alliage, dans des cas proches des conditions de l'oxydation sélective de notre étude, et sous contrôle de la diffusion en surface de l'oxygène ou des éléments d'alliage.

#### 1.3.4.1 Contrôle cinétique par diffusion en volume

Wagner a modélisé l'oxydation interne dans le cas d'un alliage binaire, où l'oxydation sélective est déterminée par la diffusion des espèces actives. La position du front de précipitation  $\xi(t)$  (distance à la surface) dépend alors du flux d'oxygène entrant et du flux d'espèces qui ségrègent vers la surface [44] (figure 1.22). On peut admettre que l'oxydation externe est un cas particulier du mode d'oxydation interne, dans le cas où la diffusion de l'oxygène est bloquée par les précipités d'oxydes initialement formés à l'intérieur de la matrice (près de la surface) [44, 54]. Ce raisonnement repose sur une fraction volumique d'oxydes internes précipités critique, au-delà de laquelle l'oxydation externe de l'élément d'alliage se produit.

Pour cela, dans son modèle, Wagner considère le cas limite  $\beta \ll 1$  (équation 1.24) et  $\beta\phi^{1/2} \ll 1$ . Pour  $D_O \gg D_M$ , il vient  $\frac{O_s}{M_0} \ll \frac{D_M}{D_O} \ll 1$ . Grâce aux équations 1.22, 1.26 et 1.27 et à la définition de  $\phi$  ( $\phi = \frac{D_O}{D_M}$ ),  $\beta$  s'exprime alors :

$$\beta \approx \frac{\pi^{1/2} \phi^{1/2} O_s}{2\nu M_0} \quad (1.44)$$

avec  $\nu$ , la valence des atomes M.

De plus, il introduit  $g$  la fraction molaire d'oxydes  $\text{MO}_\nu$  formés à l'intérieur de la matrice métallique. Si  $V$  est le volume molaire de l'alliage de base, alors  $g/V$  est la concentration molaire de l'oxyde par unité de volume. En considérant que le front de précipitation d'aire  $A$  avance d'une distance  $d\xi$ , le nombre de moles d'oxyde précipité, qui est par définition  $(g/V)Ad\xi$ , doit être égal au nombre de moles de M qui arrivent au front par diffusion (dans la zone  $x > \xi$ ), soit :

$$\frac{g}{V} Ad\xi = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left( \frac{D_M A}{V} \left( \frac{\partial M}{\partial x} \right)_{x=\xi+\epsilon} \right) dt \quad (1.45)$$



Grâce aux équations 1.24 et 1.25, et en dérivant l'équation 1.27 pour obtenir  $\frac{\partial M}{\partial x}$ , on obtient l'expression :

$$g\beta = \frac{M_0}{\pi^{1/2}} \left( \frac{D_M}{D_O} \right)^{1/2} \frac{\exp(-\beta^2\phi)}{\operatorname{erfc}(\beta\phi^{1/2})} \quad (1.46)$$

On obtient alors un coefficient d'enrichissement  $\alpha$ ,  $\alpha = \frac{g}{M_0}$  défini par Rapp [54], tel que :

$$\alpha = \frac{g}{M_0} = \frac{2\nu M_0 D_M}{\pi O_s D_O} \quad (1.47)$$

La fraction volumique d'oxyde précipité à l'intérieur de la base métallique  $g_v$  est calculée à partir de  $g$ , grâce à la formule  $g_v = g \frac{V_{MO\nu}}{V}$ , où  $V_{MO\nu}$  est le volume molaire de l'oxyde  $MO\nu$ . D'après cette théorie, l'oxydation externe d'un élément M dans l'alliage Fe-M dans le cas d'un traitement isotherme à pression d'oxygène (ou d'eau) constante survient si la fraction volumique d'oxydes formés est supérieure à une fraction volumique critique  $g_v^*$ , qui conduit à l'obstruction de tous les chemins de diffusion de l'oxygène entrant (hypothèse d'oxydation externe) ( $g_v^* = 0,30$  d'après l'approximation de Rapp [54], reprise par Whittle et al. [59], Maigne et al. [16], Birks et Meier [71], et Krupp et al. [72]). Au-dessus de cette valeur critique, c'est l'oxydation externe qui a lieu spontanément. Grâce à l'équation 1.47, on peut exprimer cette frontière entre l'oxydation interne et externe à partir de la fraction molaire en élément M initiale critique,  $M_0^*$  [16, 44, 54] :

$$M_0^* = \left( \frac{\pi g_v^* V O_s D_O}{2\nu V_{MO\nu} D_M} \right)^{1/2} \quad (1.48)$$

À partir de la fraction molaire en M initiale, on peut donc prévoir si l'oxydation va être préférentiellement interne ou externe. Nous appliquerons ce modèle à nos conditions expérimentales dans le chapitre 5.

Dans le cas d'un alliage Fe- 3%mass.Si, De Ruyg et al. [39] ont étudié expérimentalement la ségrégation de Si vers la surface (sans réaction d'oxydation). Ils retrouvent le type de croissance parabolique, classique dans les modèles de ségrégation de surface sous régime diffusif, sous la forme <sup>2</sup> [39, 57, 73] :

$$c_M^{surface} = 2c_M^0 \left( \frac{D_M t}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (1.49)$$

où  $c_M^{surface}$  est la concentration en élément M qui ségrège par unité d'aire,  $c_M^{bulk}$  est la concentration en M dans la matrice (par unité de volume), et  $D_M$ , le coefficient de diffusion de M dans la matrice.

### 1.3.4.2 Contrôle cinétique par diffusion en surface de l'oxygène ou des éléments d'alliage

**Diffusion de l'oxygène en surface** Dans son ouvrage *High Temperature Corrosion*, Kofstad [56] expose le principe de l'oxydation initiale contrôlée par l'adsorption de l'oxygène. Quand la surface du métal saturée avec des atomes d'oxygène est encore exposée à de l'oxygène, des germes d'oxydes des éléments d'alliage stables thermodynamiquement se forment en surface. La germination et la croissance des germes sont une fonction de l'orientation cristallographique du métal support, de la température et de la pression partielle d'oxygène. À haute température, Kofstad précise que la germination d'oxydes à une pression partielle faible en oxygène (en eau) est précédée par une période d'incubation. Les germes d'oxydes, dans la limite de détection de l'appareil d'observation, apparaissent soudainement et simultanément [45, 56, 74].

Si l'adsorption de l'oxygène est le paramètre cinétique limitant, alors l'oxygène adsorbé diffuse sur la surface jusqu'à atteindre le germe en croissance, et génère en même temps une zone d'appauvrissement en oxygène autour de chaque germe (dans laquelle aucun germe ne peut se former). La taille de ces zones d'appauvrissement, et donc la densité surfacique de précipités sont gouvernées par l'approvisionnement en oxygène adsorbé (pression partielle d'oxygène et température) et par la vitesse de migration en surface (température et orientation du substrat). On remarque une corrélation entre la densité surfacique de particules et leur taille, les particules larges sont souvent très espacées. De

2. Cette expression correspond à l'intégration de la formule  $(D_M \frac{\partial c}{\partial x})_{x=0} = \frac{D_M c_M^0}{\sqrt{\pi D_M t}}$  [57]

plus, il semble que la vitesse de croissance des particules soit uniforme et que le taux de couverture de la surface augmente linéairement avec le temps, à pression d'oxygène fixée [45, 56, 71, 74].

**Diffusion de l'élément d'alliage M en surface** Rhead [75] s'intéresse à la diffusion de surface et à la croissance de particules d'oxydes sur des surfaces métalliques. Son étude repose sur différentes hypothèses, à savoir les dimensions des germes sont très petites par rapport aux distances qui les séparent, de façon à ce que la croissance de ces germes ne soit pas influencée par ses voisins. Il considère des germes de section circulaire avec une hauteur constante dans les premiers stades de germination (la forme des particules dépend normalement des énergies de surface de l'oxyde, de la surface qui l'entoure, et de l'interface métal-oxyde). Il admet également que la surface qui entoure les germes est une fine couche dans laquelle il y a un gradient radial de concentration des atomes M qui diffusent. La concentration de ces atomes,  $c$  (par unité d'aire), doit satisfaire les conditions aux limites suivantes,  $c = C$  dans la particule,  $c = c_\infty$  loin de la particule, et  $c = c_s$  au bord de la particule ( $c_s < c_\infty$ ). Il suppose  $c_s$  constante et indépendante de la taille de la particule. Enfin, il considère que la diffusion de surface est le paramètre limitant de la croissance des particules, que l'élément M qui arrive au bord de la particule est immédiatement incorporé dans l'oxyde, et que l'interaction continue entre la surface et la phase gazeuse ne modifie pas les gradients de concentration de surface.

La vitesse d'augmentation du rayon  $R$  de la particule est alors proportionnelle au gradient de concentration aux bords de la particules, soit :

$$(C - c_s) \frac{dR}{dt} = D_s \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (1.50)$$

avec  $D_s$ , le coefficient de diffusion de M en surface. L'équation de diffusion est :  $\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = D_s \nabla^2 c$ . Pour un cylindre qui grandit radialement, qui correspond à la forme de particule idéale considérée par Rhead, et pour  $C - c_s \gg c_\infty - c_s$ , la solution est une loi parabolique du type :

$$R = 2\lambda(D_s t)^{1/2} \quad (1.51)$$

et

$$\frac{dA}{dt} = 4\pi\lambda^2 D_s \quad (1.52)$$

où  $A$  est l'aire de section circulaire de la particule et  $\lambda$  provient de :

$$\lambda^2 \ln(\lambda^2 \exp(c')) + \frac{c_\infty - c_s}{C - c_s} = 0 \quad (1.53)$$

avec  $c'$ , la constante d'Euler ( $c' = 0,5772$ ). D'après ces équations, l'aire de la particule augmente linéairement avec le temps, à une vitesse proportionnelle à  $D_s$ .

Rhead note que  $D_s$  peut varier avec l'orientation du plan cristallin parallèle à la surface du matériau.

**Applications** Bénard et al. [74] ont étudié la cinétique d'oxydation du fer et du cuivre en surface sur un monocristal d'orientation particulière. Ils notent que, lors de l'oxydation du cuivre à 550 °C à une pression partielle d'oxygène fixée, le taux de recouvrement de la surface par des particules d'oxydes augmente linéairement au cours du temps. La vitesse de croissance superficielle ( $\frac{dA}{dt}$ ) est donc indépendante du temps. De plus, ils observent que cette vitesse est également indépendante de la pression partielle d'oxygène, dans le domaine des faibles pressions partielles d'oxygène, puis, au-delà d'une pression d'oxygène critique (1,5 Pa), la vitesse de croissance superficielle des germes croît plus rapidement. La vitesse de croissance des particules, mesurée par Bénard, fonction de la température et de l'orientation de la surface, est de l'ordre de  $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . La valeur de  $C$  définie par Rhead correspond à environ  $10^3$  couches atomiques, calculée à partir de la valeur de la hauteur des particules. En considérant  $c_s$  très petite et  $c_\infty$  de l'ordre d'une monocouche, alors  $\frac{c_\infty - c_s}{C - c_s} \approx 10^{-3}$ . D'après les équations 1.52 et 1.53, il vient  $D_s \approx 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , en accord avec des mesures du coefficient de diffusion en surface déjà réalisées [75].

Philibert propose également une définition du coefficient de diffusion  $D_s$ , dans le cas de la diffusion en surface d'une espèce adsorbée ou ségrégée. Elle est de la forme [60] :

$$D_s = \frac{\Gamma a^2}{4} \quad (1.54)$$

où  $\Gamma$  est le nombre total de sauts par unité de temps et  $a$ , la longueur de saut.

### 1.3.5 Modèles classiques de coalescence

La coalescence (ou maturation d'Ostwald) désigne le processus qui, pour une population de précipités, aboutit à une évolution des effectifs par tailles : les plus petites particules se dissolvent, les plus grosses croissent [60]. L'énergie motrice est la variation d'énergie interfaciale, liée au changement de forme de la particule.

Dans un premier temps, la coalescence des précipités a lieu dans la matrice et est limitée par la diffusion en volume. Le second modèle de coalescence qui est décrit, est régi par la diffusion en surface de M et correspond à la suite du modèle de croissance de Rhead [75] (paragraphe 1.3.4.2).

#### 1.3.5.1 Contrôle cinétique par diffusion en volume, coalescence dans la matrice

L'évolution de forme ou de taille conduit à une diminution de l'énergie d'interface par unité de volume (coalescence de précipités dans une matrice).

Le raisonnement passe par l'expression des potentiels chimiques du soluté en fonction de la courbure de l'interface. On se place dans le cas de la précipitation d'un composé  $M_mN_n$  dans une matrice B. En supposant l'équilibre au voisinage de l'interface, le potentiel chimique  $\mu$  du soluté M est le même dans le précipité, et dans la matrice, et est donné par la relation de Gibbs-Thomson :

$$\mu(R) - \mu(\infty) = \frac{2\Omega\gamma}{R} \quad (1.55)$$

avec  $\mu(\infty)$  correspond au potentiel chimique de M pour une interface plane ( $R \rightarrow \infty$ ),  $\gamma$ , l'énergie interfaciale précipité-matrice,  $\Omega$ , le volume atomique du précipité ( $\Omega = \frac{V_{M_mN_n}}{N_A}$ , où  $V_{M_mN_n}$  est le volume molaire du précipité  $M_mN_n$  et  $N_A$ , la constante d'Avogadro ( $N_A = 6,0221415 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )). Le potentiel chimique est d'autant plus élevé que le rayon  $R$  est petit. Si la matrice est peu alliée, la loi de Henry permet d'exprimer simplement les fractions molaires de soluté M qui précipite dans la matrice au voisinage de l'interface :

$$\ln \left( \frac{M_R}{M_\infty} \right) = \frac{2\Omega\gamma}{k_B T R} \quad (1.56)$$

avec  $M_R$ , la fraction molaire de soluté M dans la matrice au voisinage de l'interface,  $M_\infty$ , la fraction molaire de soluté M dans la matrice pour une interface plane et  $k_B$ , la constante de Boltzmann ( $k_B = 1,3806503 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ).

En première approximation, Philibert [60] propose que chaque précipité évolue comme s'il était seul au sein d'une matrice dans laquelle la concentration de soluté est déterminée par une moyenne des concentrations.

C'est alors un problème de croissance d'un précipité dans des conditions de sursaturation faible et on obtient l'équation 1.38, avec  $c_{b,min}$ , la concentration à l'interface, telle que :

$$c_{b,min} = c_{b,\bar{min}} \exp \left( \frac{2\Omega\gamma}{k_B T R} \right) \approx c_{b,\bar{min}} \left( 1 + \frac{2\Omega\gamma}{k_B T R} \right) \quad (1.57)$$

avec  $c_{b,\bar{min}}$ , la concentration d'équilibre au voisinage d'une interface plane ( $R \rightarrow \infty$ ). On peut exprimer  $c_0$ , la concentration loin du précipité par une relation formellement analogue,  $c_0 = c_{b,\bar{min}} \exp \left( \frac{2\Omega\gamma}{k_B T R^*} \right)$ , où  $R^*$  est le rayon critique de coalescence.

Le coefficient de diffusion  $D$  dans ce cas, correspond à une diffusion couplée des éléments M, N et B. Les flux de  $M_mN_n$  et de B doivent vérifier le bilan sur les volumes pour permettre la migration de

l'interface. En admettant que le composé se dissout stœchiométriquement dans la matrice, on montre que  $D$  est une fonction des concentrations en M, N et B, des coefficients d'autodiffusion de M, N et B, de la variation de volume quand la molécule  $M_mN_n$  passe du précipité à la matrice, du volume molaire de B, et des coefficients stœchiométriques  $m$  et  $n$ .

Si on néglige  $c_{b,min}$  par rapport à  $c_p$ , au dénominateur de l'équation 1.38, alors :

$$\frac{dR}{dt} = D \frac{c_{b,\bar{min}}}{c_p} \frac{2\Omega\gamma}{k_B T R} \left( \frac{1}{R^*} - \frac{1}{R} \right) \quad (1.58)$$

Cette expression montre que la particule croît si  $R > R^*$ , et se dissout si  $R < R^*$ .

Sous contrôle cinétique diffusionnel, et en prenant en compte la conservation du volume des  $i$  précipités, on peut introduire  $\langle R \rangle$ , le rayon arithmétique moyen,  $\langle R \rangle = \frac{1}{i} \sum R_j$  et on montre que la distribution des rayons des précipités est [60] :

$$\frac{dR_j}{dt} = D \frac{c_{b,\bar{min}}}{c_p} \frac{2\Omega\gamma}{k_B T R_j} \left( \frac{1}{\langle R \rangle} - \frac{1}{R_j} \right) \quad (1.59)$$

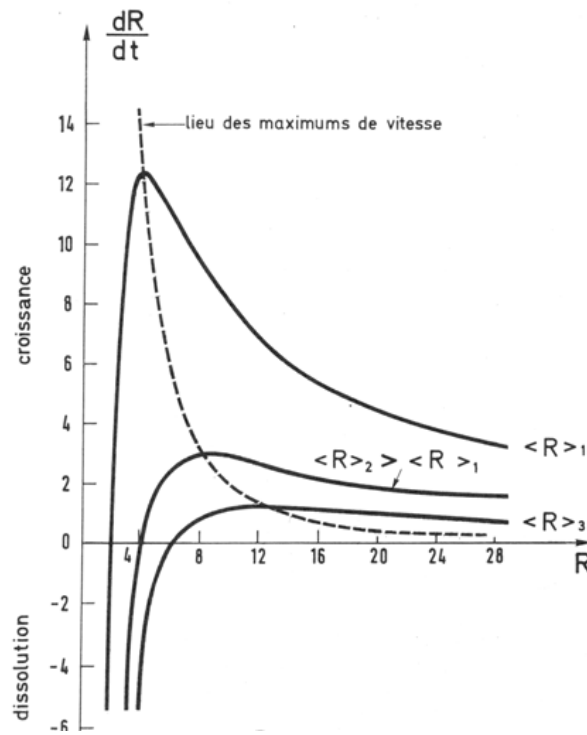


Figure 1.24 – Cinétique de coalescence de particules sphériques,  $\langle R \rangle_1 < \langle R \rangle_2 < \langle R \rangle_3$  [60]

La figure 1.24 représente la cinétique de coalescence de particules sphériques [60]. Les courbes passent par un maximum pour  $R = 2\langle R \rangle$ , donc les particules ayant ce rayon grandissent le plus vite. On observe également que, plus le rayon moyen est grand, plus la vitesse de croissance est faible. La vitesse maximale est telle que (avec  $R = 2\langle R \rangle$ ) :

$$\frac{dR}{dt}_{max} = D \frac{c_{b,\bar{min}}}{c_p} \frac{2\Omega\gamma}{k_B T R^2} \quad (1.60)$$

soit par intégration :

$$R^3 - R_0^3 = \frac{6D}{k_B T} \frac{c_{b,\bar{min}}}{c_p} \Omega\gamma t \quad (1.61)$$

On observe donc une croissance en  $t^{1/3}$  pour les particules qui croissent à la vitesse maximale.

On distingue plusieurs modèles cinétiques de coalescence, notamment l'approche de Greenwood, et la théorie de Lifshitz-Slyozov-Wagner LSW, qui aboutissent à une évolution du rayon en  $t^{1/3}$ , dans le cas de particules sphériques et d'une cinétique gouvernée par la diffusion [49,60]. Ces lois donnent l'histogramme de la distribution en taille des particules, et sont surtout valables dans le cas d'une fraction volumique précipitée faible. L'expression du rayon moyen par la théorie LSW ( $c_p \approx \frac{1}{\Omega}$ ), fonction du coefficient de diffusion  $D$  et de  $t$ , la durée du recuit, est de la forme :

$$\langle R(t) \rangle^3 - \langle R(0) \rangle^3 = \frac{8 D \gamma \Omega^2 c_{b,\min}}{9 k_B T} t \quad (1.62)$$

De même, le nombre de précipités par unité de volume est

$$\frac{i(t)}{i(0)} = \frac{k_B T}{4 D \gamma \Omega^2 c_{b,\min}} \frac{1}{t} \quad (1.63)$$

### 1.3.5.2 Contrôle cinétique par diffusion en surface de M

Pour une vitesse de germination fixée, plus les particules grandissent vite, plus elles doivent germer le plus loin possible d'une particule qui a déjà commencé à croître pour ne pas être dissoutes [75]. Malgré les interactions au sein d'un grand nombre de particules, il semble qu'une stabilisation soit atteinte quand les particules sont de la même taille et de densité surfacique uniforme. Pour comprendre cela, Rhead fait une analyse approximative de l'interaction entre deux particules. Il considère un modèle dans lequel les particules formées initialement par un processus de germination ont une section circulaire, avec un rayon critique  $r^*$ . Il suppose qu'une première particule se forme. Au bout d'un temps  $\tau$  apparaît une seconde particule à une distance  $d$  de la première particule. Comme pendant le temps  $\tau$ , la première particule grandit, les deux particules ont donc des rayons différents,  $r_1 = (r^{*2} + k_1 D_s \tau)^{1/2}$  et  $r_2 = r^*$ , avec  $k_1 = 4\lambda^2$  d'après l'équation 1.52.

Le flux de matière de M de la petite (2) à la grosse particule (1) s'exprime (si la petite particule se dissout) :

$$\frac{dQ_{21}}{dt} = \frac{D_s W N \gamma \Omega}{k_B T d} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (1.64)$$

avec  $k_B T$ , l'énergie thermique,  $\gamma$ , l'énergie de surface de la particule,  $\Omega$ , le volume atomique de l'oxyde et  $N$ , la concentration par unité de surface des atomes de la petite particule qui prennent part à la diffusion (on suppose que c'est la même que pour la croissance, soit  $N = C$ ),  $W$ , la longueur effective du chemin de diffusion, qui dépend de la taille de la particule formée la première.

Rhead suppose l'approximation suivante :  $W = k_2 (r^{*2} + k_1 D_s \tau)^{1/2}$ , où  $k_2$  est un facteur géométrique proche de l'unité. Si la seconde particule est isolée et grandit, le flux de matière est (d'après 1.52) :

$$\frac{dQ_2}{dt} = 4\pi C \lambda^2 D_s \quad (1.65)$$

Avec la condition d'égalité  $\frac{dQ_{21}}{dt} = \frac{dQ_2}{dt}$ , qui définit la limite entre les particules qui grandissent et celles qui se dissolvent, et en posant  $r_1 \gg r^*$ , on trouve la distance minimale entre deux particules en croissance :

$$d_{12} = k_3 (D_s \tau)^{1/2} \left( \frac{1}{r^*} - \frac{1}{(k_1 D_s \tau)^{1/2}} \right) \quad (1.66)$$

avec  $k_3 = \frac{k_2 \gamma \Omega}{2\pi k_B T \lambda}$ .

La distance minimale entre les particules est donc grande si le coefficient  $D_s$  est grand. De plus, à  $D_s$  fixé, de larges espaces ont pour conséquence des temps  $\tau$  longs, c'est-à-dire une faible vitesse de germination.

La figure 1.25 présente les résultats obtenus par les auteurs Blakely et al [76]. La figure 1.25a représente les variations de la densité de particules d'oxydes de fer en fonction de l'orientation pour la ferrite à 850 °C ( $1,3 \cdot 10^{-2}$  Pa) et la figure 1.25b représente les variations de la diffusion du fer en surface avec l'orientation lors d'un recuit sous vide à 880 °C ( $1,3 \cdot 10^{-3}$  Pa).

On remarque qu'il y a une importante dispersion de la densité surfacique de particules avec l'orientation de la surface (figure 1.25a), et que celle-ci semble corrélée avec la diffusion en surface observée

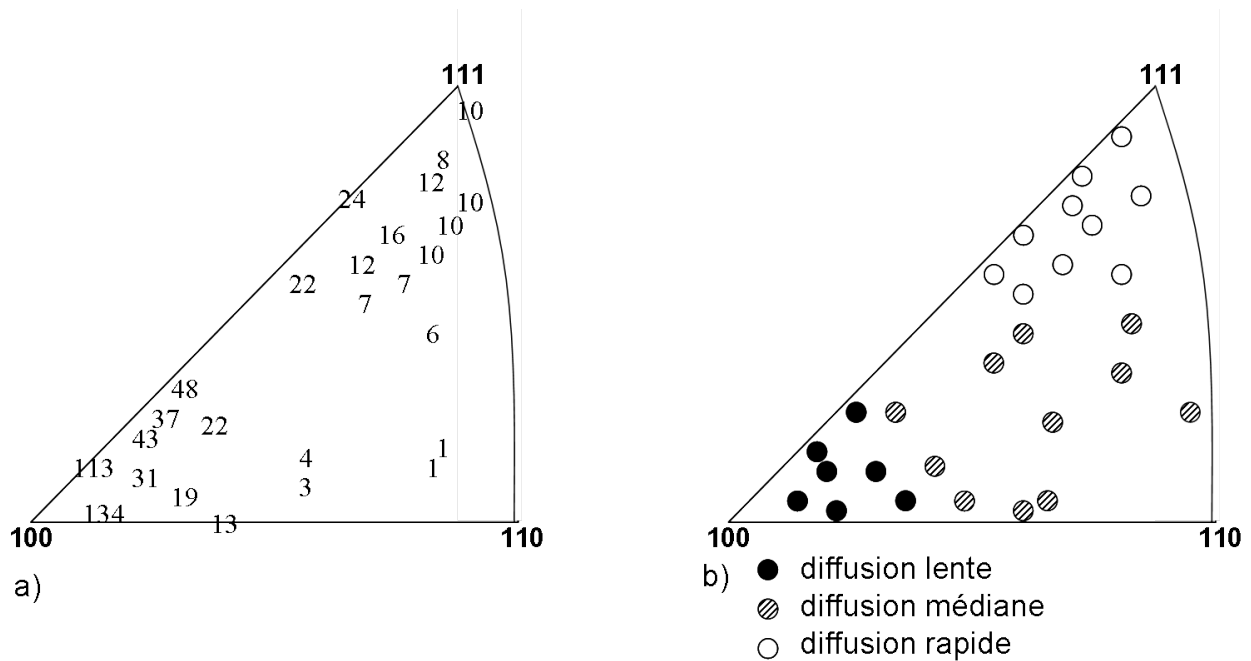


Figure 1.25 – a) Variations de la densité surfacique de particules d'oxydes de fer en fonction de l'orientation pour la ferrite à 850 °C (1,3.10<sup>-2</sup> Pa) et b) Variations de la diffusion en surface du fer α avec l'orientation à 880 °C (1,3.10<sup>-3</sup> Pa) [75, 76]

par Blakely et al. (figure 1.25b). Plus la diffusion en surface du fer est lente, plus il y a d'oxydes (peu de coalescence). Bien que ces résultats expérimentaux aient été obtenus dans des conditions différentes, Rhead les a choisis pour faire cette comparaison.

### 1.3.6 Données expérimentales pour les alliages étudiés

En première approximation, on considère que l'alliage est une matrice de fer (fer très peu allié), la valeur du volume molaire de l'alliage  $V$ , est alors  $V = 7,092 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  [77].

L'expression de la fraction molaire de l'oxygène libre adsorbé à la surface,  $O_s$ , repose sur l'équilibre de l'atmosphère protectrice :



La constante d'équilibre  $K$  pour l'adsorption d'oxygène dans le fer cubique centré est donnée par [78] :

$$K = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} w_O} = 0,162 \exp\left(\frac{95722}{R_m T}\right) \quad (1.68)$$

avec  $w_O$ , la teneur massique d'oxygène en %.

Divers auteurs ont rapporté les expressions du coefficient de diffusion de O, Mn, Si, Al et B, dans le fer cubique centré [16, 39, 64, 78–81], dont les valeurs à 800 °C sont présentées dans le tableau 1.3. Les valeurs du volume molaire des principaux oxydes de notre étude sont présentées dans le tableau 1.4 [77].

|  |                             |
|--|-----------------------------|
| $D_O$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) [16, 78, 81]    | 1,2 à $7,5 \cdot 10^{-11}$  |
| $D_{Mn}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) [16, 79, 80] | 6,4 à $9,1 \cdot 10^{-16}$  |
| $D_{Si}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) [16, 39, 79] | 0,34 à $1,8 \cdot 10^{-15}$ |
| $D_{Al}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) [16, 79]     | 0,56 à $1,0 \cdot 10^{-15}$ |
| $D_B$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) [16]            | $8,8 \cdot 10^{-13}$        |

Tableau 1.3 – Coefficients de diffusion à 800 °C de O, Mn, Si, Al et B dans le fer cubique centré [16, 39, 64, 78–81]

| Oxyde                            | $V_{M_m N_n O_q}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) |
|----------------------------------|---|
| SiO <sub>2</sub>                 | 22,69   |
| MnO                              | 13,22   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 25,57   |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 28,30   |
| MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 42,39   |
| Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> | 46,39   |
| Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> | 48,61   |
| MnSiO <sub>3</sub>               | 35,16   |

Tableau 1.4 – Valeurs des volumes molaires des principaux oxydes possibles [77]

## 1.4 Résumé

Afin d’obtenir des données cinétiques et de mieux comprendre la germination et la croissance des particules d’oxydes lors du recuit continu, nos essais porteront sur des mesures de l’oxydation externe (nature des oxydes formés, caractéristiques géométriques des particules, taux de couverture, cinétique de croissance des particules) et interne (profondeur d’oxydation, étude diffusionnelle) au cours d’un cycle de recuit à 800 °C et compléteront les études déjà menées sur l’oxydation sélective. Nous focaliserons notre étude sur un acier ferritique, peu allié (teneurs massiques en silicium  $w_{Si} = 0,074$  %mass., en manganèse  $w_{Mn} = 0,45$  %mass., en aluminium  $w_{Al} = 0,05$  %mass., en bore  $w_B = 0,0005$  %mass., en titane  $w_{Ti} = 0,072$  %mass., en chrome  $w_{Cr} = 0,034$  %mass., en phosphore  $w_P = 0,034$  %mass.), et des alliages de laboratoire ternaires fer-manganèse-silicium et binaire fer-silicium avec des compositions plus simples voisines de celles de l’acier pour le manganèse et le silicium. Nous conserverons les conditions d’un recuit industriel, avec une atmosphère N<sub>2</sub>-5 %vol. H<sub>2</sub>, un point de rosée de l’ordre de -40 °C et une vitesse de chauffe voisine de 6 °C.s<sup>-1</sup>.

D’après les calculs d’énergie de Gibbs de formation des oxydes à partir du fer d’alliages binaires (Fe-Si, Fe-Mn, Fe-Al, Fe-B, Fe-Ti, Fe-Cr) ou ternaires (Fe-Si-Mn ou Fe-Mn-Al) réalisés dans ce chapitre, nous avons déterminé les oxydes qui pourraient se former dans nos conditions expérimentales : les oxydes de fer sont réduits et les oxydes les plus stables thermodynamiquement sont la silice (par rapport à FeSiO<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), l’oxyde de manganèse MnO (par rapport aux oxydes Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), les oxydes mixtes de manganèse et de silicium MnSiO<sub>3</sub> et Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, l’oxyde de bore B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et les oxydes de titane.

Ce sont les oxydes que nous chercherons en priorité sur nos échantillons.

Enfin, nous avons répertorié différents modèles cinétiques de croissance de précipités, susceptibles d’être adaptés à notre étude. Nous étudierons donc la cinétique de l’oxydation interne en adaptant le modèle de Wagner pour modéliser les profils en profondeur des éléments d’alliage obtenus expérimentalement, et nous nous intéresserons aux modèles de croissance et de coalescence des précipités formés à la surface de l’acier, régies soit par la diffusion en volume, soit par la diffusion en surface de l’oxygène et des éléments d’alliage.





# Chapitre 2

## Matériaux et méthodes expérimentales

Pour étudier précisément les phénomènes en surface et en profondeur de l'acier, il est nécessaire d'établir un protocole systématique de préparation et de caractérisation des matériaux, afin de recueillir le maximum d'informations. Dans ce chapitre, nous décrirons dans un premier temps, les différents matériaux utilisés et leur préparation. Puis, c'est le traitement thermique, ou recuit, qui sera décrit. Enfin, nous nous intéresserons aux différentes techniques de caractérisation des matériaux opérées dans ce travail.

### 2.1 Description des matériaux et de leur préparation

#### 2.1.1 Matériaux étudiés

Pour l'étude des mécanismes de l'oxydation sélective, nous avons choisi quatre nuances d'alliages ferritiques, dont les compositions sont présentées dans le tableau 2.1 :

- un acier industriel sans interstitiels, au titane, *IFTi*, laminé à froid ;
- un alliage ternaire fer-manganèse-silicium, *Fe0,5Mn0,1Si*, élaboré en laboratoire, avec une composition en manganèse et en silicium voisine de celle de l'échantillon *IF Ti* ;
- un alliage binaire fer-silicium, *Fe0,1Si*, élaboré en laboratoire, avec une composition en silicium comparable à celle de l'acier *IF Ti* ;
- un alliage ternaire fer-manganèse-silicium, *Fe0,1Mn0,01Si*, élaboré en laboratoire, très peu allié en manganèse et en silicium.

| Fraction massique<br>( $10^{-3}$ %mass.) | C     | Si | Mn  | P   | S     | Cr  | Al   | B    | N     | Ti    | V     |
|--|-------|----|-----|-----|-------|-----|------|------|-------|-------|-------|
| <i>IFTi</i>                              | 5     | 74 | 450 | 34  | 12    | 34  | 49   | 0,5  | 4,7   | 72    | 3     |
| <i>Fe0,5Mn0,1Si</i>                      | < 1   | 94 | 492 | -   | < 0,5 | -   | -    | -    | < 0,5 | -     | -     |
| <i>Fe0,1Si</i>                           | ≈ 0,8 | 90 | 2,5 | 2,3 | 1,6   | 0,7 | 0,15 | 0,01 | ≈ 0,1 | 0,006 | 0,004 |
| <i>Fe0,1Mn0,01Si</i>                     | < 1   | 10 | 100 | -   | < 0,5 | -   | -    | -    | < 0,5 | -     | -     |

Tableau 2.1 – Composition des substrats en fraction massique exprimée en  $.10^{-3}$  %

Dans ce travail, l'acier *IFTi* est analysé en priorité. L'étude des alliages de laboratoire vient en complément pour vérifier certains points.

D'après les compositions très faibles en carbone de ces échantillons, inférieures à 0,005 % en masse, le diagramme fer-carbone représenté sur la figure 2.1 nous indique que nos alliages se situent dans le domaine de stabilité de la ferrite ou fer alpha  $\alpha$ , qui a une structure cubique centrée, jusqu'à la température de 911 °C.

L'acier *IFTi* (*Interstitial Free Titanium*) est produit industriellement (ArcelorMittal, Cockerill-Sambre). Il est peu allié, son élaboration est réalisée par des additions volontaires de phosphore, chrome, manganèse, silicium et bore dans la coulée, puis il est laminé à chaud pour réduire l'épaisseur des tôles, et à froid jusqu'à une épaisseur de 0,7 mm.

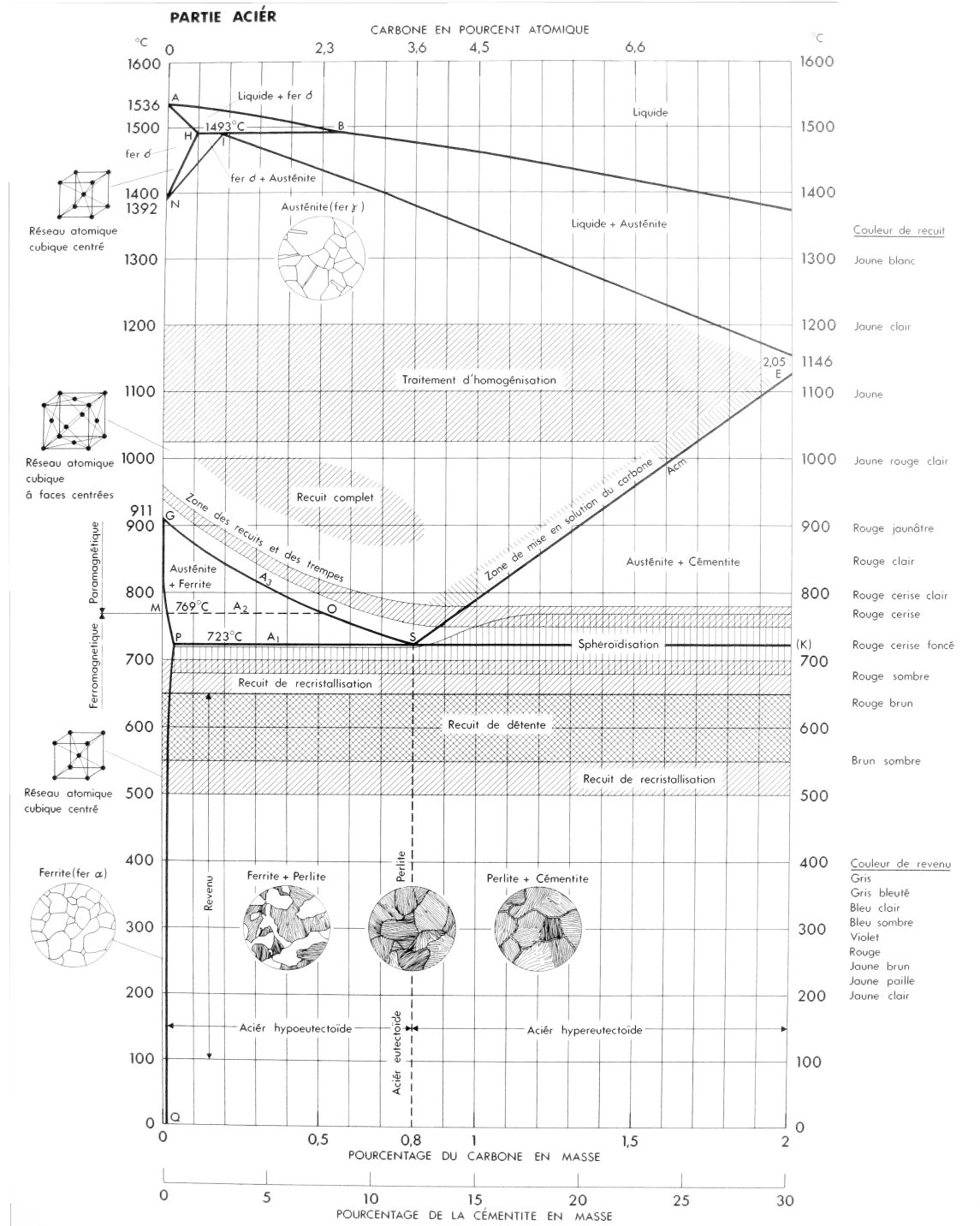


Figure 2.1 – Diagramme d'équilibre fer-carbone partiel [82,83]

Les deux alliages ternaires,  $Fe0,5Mn0,1Si$  et  $Fe0,1Mn0,01Si$ , ont été fabriqués à l'École des Mines de Saint Étienne. Leur élaboration consiste à fondre des lingots d'alliages ferritiques contenant du manganèse et du silicium (les matières premières sont du fer électrolytique (99,95 %mass.), du manganèse (99,9 %mass.) et du silicium (99,999 %mass.)) dans un four à induction sous différentes atmosphères contrôlées (Ar, Ar/50% H<sub>2</sub>, Ar très pur). Après un recuit de 45 minutes à 950 °C sous atmosphère d'argon, les lingots sont ensuite laminés à chaud jusqu'à une épaisseur d'environ 2 mm. L'alliage binaire  $Fe0,1Si$ , sous forme d'une feuille d'une épaisseur de 2 mm également, provient de la société Goodfellow. Les alliages sont découpés en carrés de deux centimètres de côté avant tout traitement.

## 2.1.2 Préparation des échantillons

### 2.1.2.1 Recuit préalable de recristallisation

Les échantillons de laboratoire,  $Fe0,5Mn0,1Si$ ,  $Fe0,1Mn0,01Si$  et  $Fe0,1Si$ , sont en partie recristallisés (plus ou moins, suivant les modes de préparation) : pour éviter l'influence de la recristallisation qui diffère d'une nuance à l'autre, nous avons choisi de tous les recuire. L'acier industriel provenant du laminage à froid est écroui. Pour rester plus représentatif des conditions industrielles, l'acier *IFTi* est utilisé sans recuit préalable, c'est-à-dire après le laminage à froid (structure déformée partout de la même façon). On a cependant également réalisé ce recuit préalable pour quelques échantillons de l'acier industriel *IFTi* afin d'observer l'effet d'une recristallisation préalable des échantillons sur les phénomènes d'oxydation.

Le recuit préalable commun à tous les échantillons de laboratoire étudiés, afin d'avoir une recristallisation quasi-totale et comparable pour chacun, est mis en oeuvre dans un four à résistance *E. T. R.*, horizontal. Un thermocouple mesure la température à l'intérieur du four. Lorsque la température de ce thermocouple atteint 930 °C, on introduit l'échantillon dans une nacelle, au centre du four. La durée du recuit est de 30 minutes dans une atmosphère d'hélium (*Air Liquide* avec moins de 3 ppm de  $H_2O$  et moins de 2 ppm de  $O_2$ ), circulant à un débit de 40 L.h<sup>-1</sup> dans les conditions normales de température et de pression (conditions normales : température de 0 °C, pression atmosphérique). L'échantillon est ensuite sorti du four, et refroidi jusqu'à température ambiante. Sont présentées en annexe A.1 des micrographies obtenues dans différentes conditions de recuit, ce qui a permis d'optimiser les conditions opératoires (température, durée du recuit).

Le diagramme fer-carbone de la figure 2.1 nous indique qu'à 930 °C, la température d'austénitisation est dépassée. Dans ces conditions, la structure stable est l'austénite, ou fer gamma  $\gamma$ , avec une structure cubique à faces centrées. Cependant, avec le lent refroidissement des échantillons suite à ce palier à 930 °C, elle va se transformer en ferrite, cubique centrée. Les mesures EBSD (*Electron Back Scattering Diffraction*) du microscope électronique à balayage viennent le confirmer, car la structure des échantillons après le recuit est du fer alpha.

La figure 2.2 représente des images EBSD<sup>1</sup> (cartes de l'indice de qualité) 1 mm × 1 mm, rendant compte de l'état de recristallisation de l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$  par la mise en évidence des variations d'angles de désorientation au sein d'un grain (traits en rouge ou vert, caractérisant les angles de désorientation inférieurs à 10°, assimilés à des sous-joints de grains) ou entre les grains (traits noirs sur l'image, correspondant à des angles de désorientation supérieurs à 10°, c'est-à-dire à un joint de grains).

La figure 2.2a montre la surface de l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$  avant recuit et la figure 2.2b, montre la surface du même alliage après ce recuit de recristallisation à 930 °C pendant trente minutes sous atmosphère d'hélium. Sur la surface de l'alliage non recuit, on remarque l'existence de grains de taille hétérogène, de quelques micromètres à une ou deux centaines de micromètres, ainsi que de nombreux sous-joints de grains (angles de désorientation inférieurs à 10°). Sur l'image b), représentant la surface de l'alliage recuit, on note la grande taille de certains grains (plusieurs centaines de micromètres), et leur forme polygonale.

La figure 2.3 représente les cartes de l'indice de qualité des alliages  $Fe0,1Mn0,01Si$  et  $Fe0,1Si$  recuits à 930 °C pendant trente minutes sous une atmosphère d'hélium. Les grains de l'alliage  $Fe0,1Mn0,01Si$  ont une taille de plusieurs centaines de micromètres (on y observe également les traces du polissage mécanique), supérieure à celle de l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$ , tandis que les dimensions des grains de l'alliage  $Fe0,1Si$  sont de quelques dizaines de micromètres. Les deux surfaces ne présentent que très peu de sous-joints de grains, ce qui est caractéristique de la bonne recristallisation des matériaux. À l'issue de ce recuit, les échantillons sont en grande partie recristallisés.

Après ce recuit, les échantillons sont couverts d'une couche épaisse d'oxydes de fer qu'il est nécessaire de supprimer par un polissage grossier ou d'ébauche.

1. Pour les observations EBSD, les échantillons sont polis mécaniquement et électrolytiquement

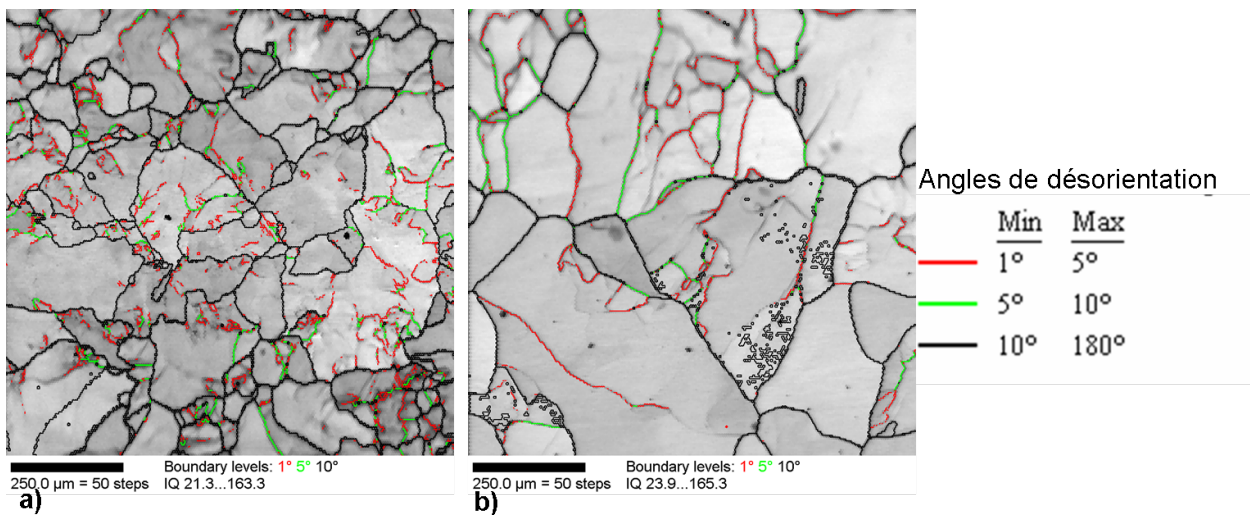


Figure 2.2 – Cartes 1 mm × 1 mm d'indices de qualité pour l'alliage  $Fe_{0,5}Mn_{0,1}Si$ , a) Échantillon brut sans recuit, b) Recuit (930 °C, 30 min, He)

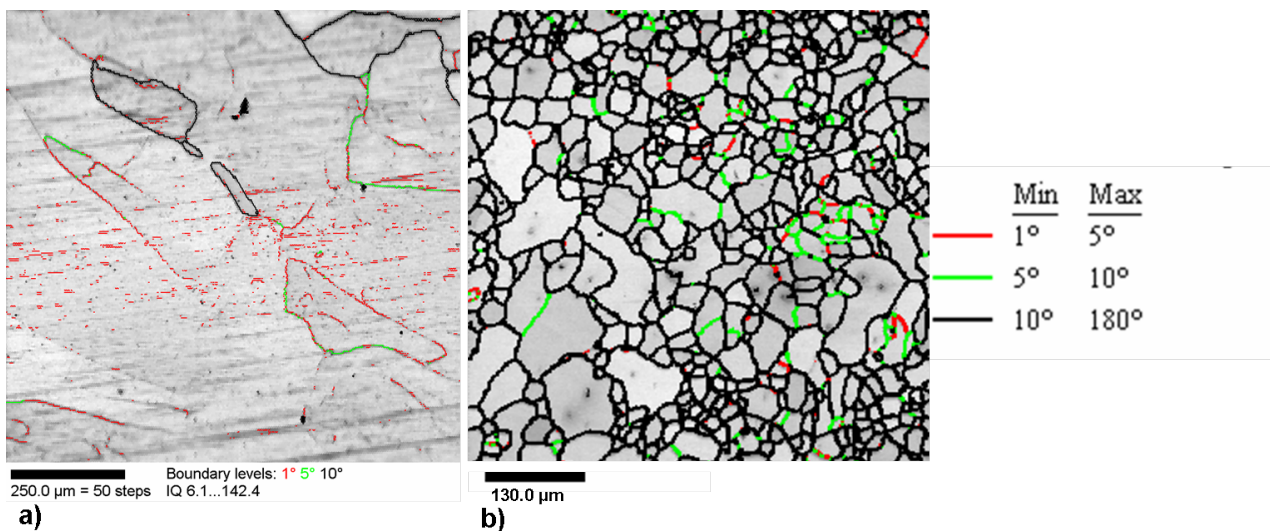


Figure 2.3 – Cartes d'indices de qualité a) pour l'alliage  $Fe_{0,1}Mn_{0,01}Si$  (1 mm × 1 mm) b) pour l'alliage  $Fe_{0,1}Si$  (610 μm × 610 μm), soumis à un recuit préalable de recristallisation à 930 °C pendant 30 minutes sous atmosphère d'hélium

### 2.1.2.2 Polissage mécanique, commun à tous les échantillons

Un polissage de finition (papier SiC, pâte diamantée, puis rinçage dans un bain d'éthanol dans un bac à ultrasons) donne à l'échantillon poli un aspect miroir. Le protocole de polissage est décrit en annexe **A2**. Sa rugosité moyenne  $R_a$  est alors de l'ordre de quelques nanomètres, valeur mesurée au moyen d'un microscope à force atomique. La figure 2.4 représente une micrographie 5 μm × 5 μm, obtenue sur la surface d'un échantillon d'acier  $IFTi$ , poli miroir, non recuit. On note la présence importante de rayures. La rugosité moyenne mesurée sur cette micrographie est de 3 nm (la rugosité maximale, somme du pic maximal et du creux maximal, est de 53 nm).

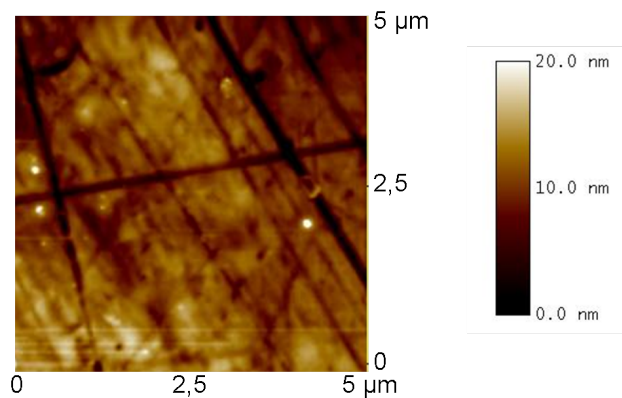


Figure 2.4 – Micrographie  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  de la surface d'un échantillon d'acier *IFTi* poli miroir

### 2.1.2.3 Polissage électrolytique

Afin de s'affranchir de l'effet de la couche écrouie par le polissage mécanique sur les phénomènes cinétiques d'oxydation, nous avons réalisé un polissage électrolytique supplémentaire sur certains échantillons déjà polis mécaniquement, au moyen de l'appareil *Electropol-5* de Struers. L'électrolyte choisi est la solution *A2* de Struers qui contient un mélange d'acide perchlorique, d'éthanol et de butoxyéthanol, classiquement utilisé pour le polissage électrolytique d'aciers. La surface polie est un rectangle de  $2\ \text{cm}^2$  ( $1\ \text{cm} \times 2\ \text{cm}$ ). Le protocole de polissage électrolytique est décrit en annexe A.3.

### 2.1.2.4 Homogénéité chimique des échantillons en surface

Comme décrit précédemment, après le recuit préalable de recristallisation, les échantillons sont couverts d'une couche épaisse d'oxydes de fer qu'il est nécessaire de supprimer (par un polissage sur un disque très rugueux). On peut ensuite mesurer l'homogénéité du matériau par des mesures élémentaires en profondeur au moyen de la spectroscopie de décharge lumineuse, et la comparer à celle de l'acier *IFTi* qui n'avait pas cette épaisse couche oxydée. Les figures 2.5 et 2.6 représentent l'évolution des signaux du fer, et des fractions massiques en manganèse et en silicium en fonction de la profondeur, pour l'acier *IFTi* poli non recuit et pour l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$  après le recuit préalable de recristallisation et l'élimination de la couche oxydée par polissage. On remarque que les allures des courbes pour les deux matériaux sont similaires. Les intensités des signaux du fer pour l'alliage ternaire semblent même atteindre leur stabilisation plus rapidement que pour l'acier *IFTi*. Il n'y a pas de différence notable dans le comportement du manganèse et du silicium, malgré la fraction massique légèrement plus élevée dans l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$  que dans l'acier.

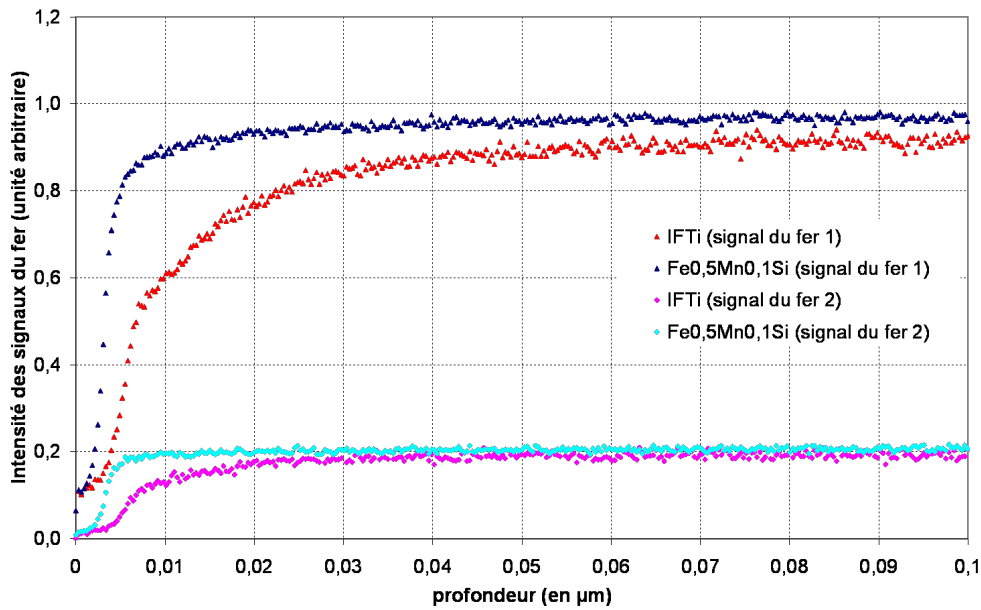


Figure 2.5 – Évolution de l'intensité des deux signaux du fer en fonction de la profondeur dans le matériau, pour l'acier *IFTi* poli non recuit, et pour l'alliage *Fe0,5Mn0,1Si* après le recuit préalable de recristallisation et le polissage sur une profondeur de  $0,1 \mu\text{m}$

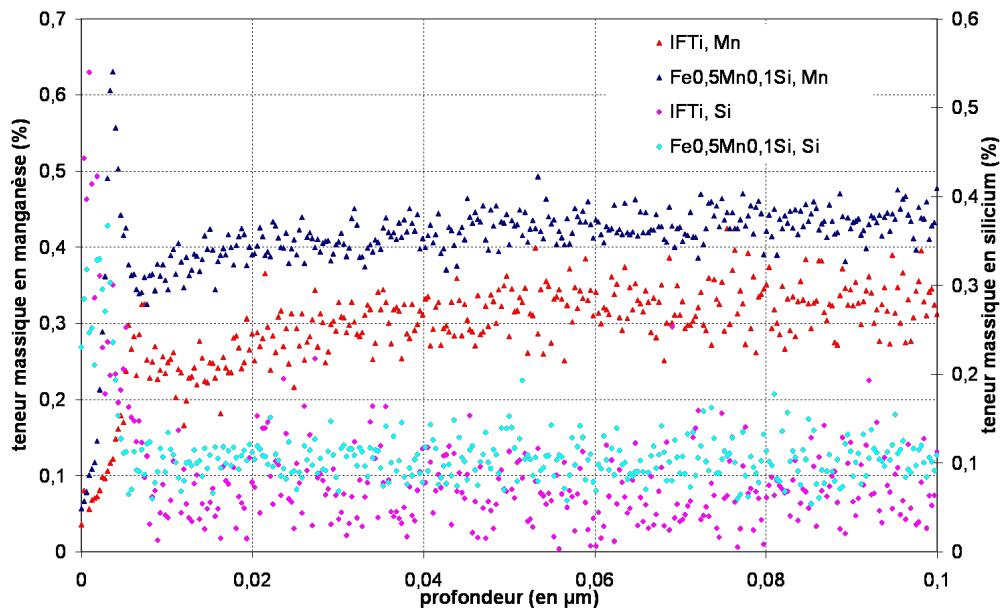


Figure 2.6 – Évolution de la fraction massique en manganèse (échelle de gauche) et en silicium (échelle de droite) en fonction de la profondeur dans le matériau, pour l'acier *IFTi* poli non recuit, et pour l'alliage *Fe0,5Mn0,1Si* après le recuit préalable de recristallisation et le polissage, sur une profondeur de  $0,1 \mu\text{m}$

### 2.1.3 Récapitulation : Aspect initial des échantillons avant recuit

Le tableau 2.2 décrit les conditions initiales de surface des différents matériaux avant recuit pour l'étude de l'oxydation sélective.

Les résultats obtenus pour l'oxydation externe sur des surfaces de l'acier *IFTi* et de l'alliage *Fe0,5Mn0,1Si*, polies mécaniquement et électrolytiquement, sont très proches. En conséquence, nous avons négligé l'effet de la couche écrouie dans notre étude.

| Matériau             | LAF | Recristallisé | Polissage mécanique | Polissage électrolytique | Remarque                                     |
|----------------------|-----|---------------|---------------------|--------------------------|--|
| <i>IFTi</i>          | •   |               | •                   |                          | majeure partie des essais                    |
| <i>IFTi</i>          |     | •             | •                   |                          | effet de la recristallisation (annexe D.1.2) |
| <i>IFTi</i>          | •   |               | •                   | •                        | effet de la couche écrouie                   |
| <i>Fe0,5Mn0,1Si</i>  |     | •             | •                   |                          | majeure partie des essais                    |
| <i>Fe0,5Mn0,1Si</i>  |     | •             | •                   | •                        | effet de la couche écrouie                   |
| <i>Fe0,1Mn0,01Si</i> |     | •             | •                   |                          |  |
| <i>Fe0,1Si</i>       |     | •             | •                   |                          |  |

Tableau 2.2 – Aspect initial des matériaux avant recuit (LAF : laminé à froid)

## 2.2 Recuit des échantillons

### 2.2.1 Description du montage

Le recuit de notre étude a lieu dans la chambre en quartz d'un four à lampes infrarouges tubulaire *Ulvac Sinku-Riko* (photographie 2.7), qui permet de réaliser des recuits courts sous atmosphère contrôlée, qui s'apparentent au recuit continu des lignes de galvanisation à chaud.

L'atmosphère dans le four est un mélange N<sub>2</sub>-5 %vol. H<sub>2</sub> (*Air Liquide* avec moins de 3 ppm de H<sub>2</sub>O et moins de 2 ppm de O<sub>2</sub>) et circule à un débit de 45 L.h<sup>-1</sup> dans les conditions normales de température et de pression. Pour nos essais, le point de rosée souhaité de l'atmosphère est de -40 °C (soit une pression partielle d'eau voisine de 19 Pa, ou d'oxygène de 5,3.10<sup>-19</sup> Pa) pendant le recuit, valeur comparable à celle des lignes classiques de galvanisation à chaud (figure 1.2). La pression partielle d'eau est réglée au moyen d'un générateur d'humidité (*Panametrics*) qui mélange un flux de gaz sec et un flux de gaz humide dans les bonnes proportions. Le point de rosée est mesuré tout au long de la chauffe à l'entrée et à la sortie du four par des capteurs d'humidité en oxyde d'aluminium (*Panametrics*) étalonnés.

### Homogénéité en température

**Sur la surface** Deux thermocouples sont soudés au dos de l'échantillon afin de suivre précisément l'évolution de la température (figure 2.8). Un premier thermocouple, dit thermocouple de régulation, contrôle la consigne et le chauffage du four. Un second thermocouple de mesure permet de connaître la température en un autre point de l'échantillon, et d'évaluer la différence de températures sur l'échantillon pendant le recuit. Différents tests ont été réalisés sur l'échantillon afin de déterminer la position idéale du thermocouple de régulation pour limiter la dispersion de température. Le porte-échantillon en alumine présente une encoche à son extrémité, et sa taille permet de placer l'échantillon



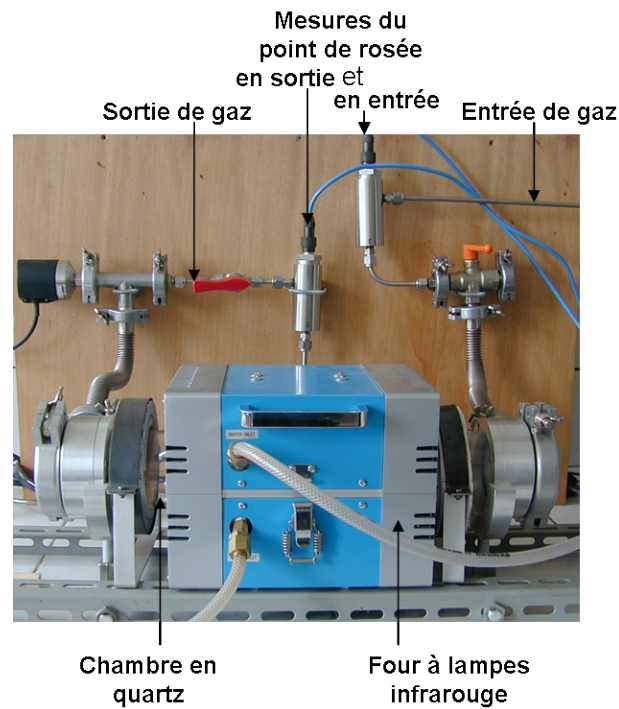


Figure 2.7 – Photographie du four à lampes, annotation des principales composantes

carré de 2 cm de côté au centre du four. L'intérieur du four est schématisé sur la figure 2.9.

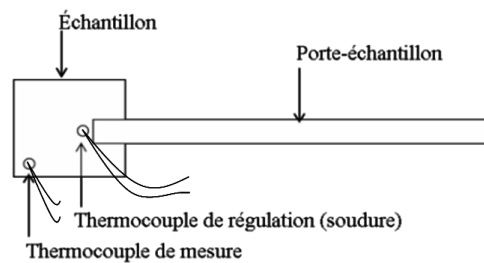


Figure 2.8 – Localisation des soudures des thermocouples de régulation et de mesure sur l'échantillon (vue de dessus)

Afin d'avoir une grande surface disponible pour la caractérisation et une bonne idée de la différence de températures au sein même de l'échantillon, nous avons choisi la configuration représentée sur la figure 2.8. La différence moyenne de températures entre le thermocouple de régulation placé à la base du porte-échantillon et le thermocouple de mesure placé à un coin de l'échantillon est de  $15,5 \pm 4,2$  °C. On considère que cette dispersion est acceptable dans le cadre de nos essais (incertitude sur la température de 2 % à 800 °C). La figure 2.10 représente les variations des températures des thermocouples de régulation et de mesure, et leur différence en fonction de la durée de l'expérience.



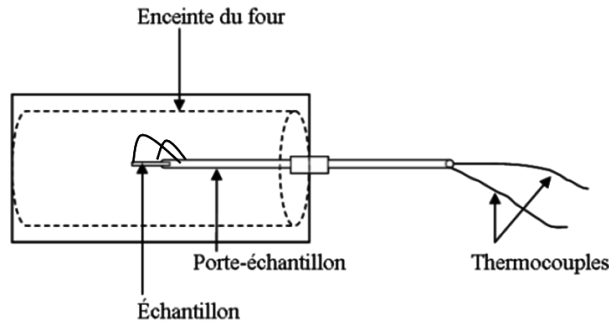
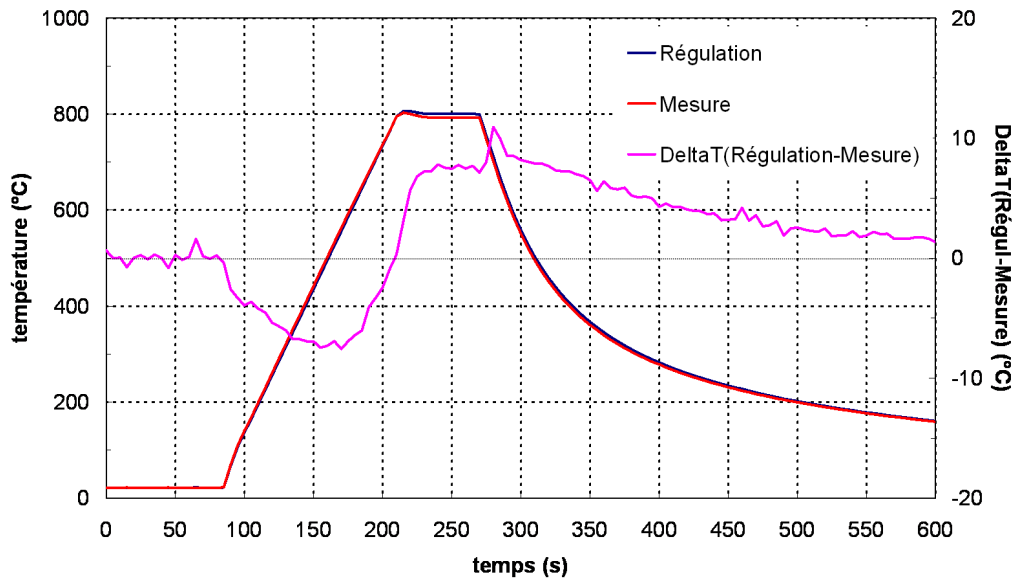


Figure 2.9 – Schéma de l'enceinte du four à lampes (vue de côté)

Figure 2.10 – Évolution des températures des thermocouples de régulation et de mesure, et de leur différence  $\Delta T$  en fonction de la durée de l'expérience

**Sur l'épaisseur** En transfert thermique, le nombre de Fourier  $Fo = \frac{\alpha t}{L^2}$  compare une longueur caractéristique de diffusion  $\sqrt{\alpha t}$ , où  $\alpha$  est la diffusivité thermique, exprimée en  $m^2 \cdot s^{-1}$ , et  $L$ , une dimension de conduction caractéristique du système,  $L = \frac{e}{2}$ , où  $e$  est l'épaisseur de l'échantillon (en m).

La diffusivité thermique  $\alpha$  s'exprime par  $\alpha = \frac{\lambda}{\rho c_{p,m}}$ , avec  $\lambda$ , la conductivité thermique du matériau (en  $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ),  $\rho$ , la masse volumique du matériau (en  $kg \cdot m^{-3}$ ) et  $c_{p,m}$ , sa capacité calorifique massique à pression constante (en  $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ). L'épaisseur de nos échantillons d'acier *IFTi* est de 0,7 mm ( $L = 0,35$  mm) et celle des alliages de laboratoire, de 2 mm ( $L = 1$  mm). Les valeurs de  $\lambda$ ,  $\rho$  et  $c_{p,m}$  à 800 °C, sont de l'ordre de 30  $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ , 7875  $kg \cdot m^{-3}$  et 670  $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$  respectivement [41,77], soit une diffusivité thermique  $\alpha$  de  $5,7 \cdot 10^{-6}$   $m^2 \cdot s^{-1}$ .

La longueur  $\sqrt{\alpha t}$  caractéristique de la diffusion thermique est de 2,4 mm pour une expérience d'une durée égale à une seconde. Cette valeur est supérieure aux longueurs caractéristiques de nos échantillons, et à la profondeur d'oxydation interne mesurée en SDL ( $\approx 2$   $\mu m$ ).

On peut considérer que la conduction de la chaleur dans le matériau est quasi-immédiate et que la température est constante dans l'épaisseur du matériau (ou au moins dans la couche qui est affectée par l'oxydation).

## 2.2.2 Campagnes d'essais

### 2.2.2.1 Acier industriel *IFTi*

Le cycle classique de température du four, représenté sur la figure 2.11, simule les conditions du recuit continu sur une ligne de galvanisation industrielle, et se déroule en trois phases (figure 1.3) :

- une chauffe jusqu'à 800 °C à une vitesse de 6,2 °C.s<sup>-1</sup>
- un palier d'une minute à 800 °C
- un refroidissement jusqu'à la température d'immersion dans le bain de galvanisation.

Le point de rosée de l'atmosphère N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> est de l'ordre de -40 °C (soit une pression partielle d'eau de 19 Pa ou d'oxygène de 5,3.10<sup>-19</sup> Pa).

Afin d'étudier la cinétique d'oxydation pendant le recuit, nous avons choisi de nous placer à différents moments du recuit, en réalisant des essais matérialisés par les puces rouges sur la figure 2.11. Nous avons complété ceux-ci par des essais avec des durées de maintien à 800 °C pendant 120 et 320 secondes. Chaque essai est suivi d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante à une vitesse de refroidissement initiale d'environ 7 °C.s<sup>-1</sup>. Ce refroidissement rapide agit comme une trempe pour les réactions d'oxydation sélective. À l'issue du recuit, la mise à l'air de l'échantillon génère une légère oxydation spontanée du fer en surface. En chaque point, nous avons réalisé entre deux et cinq essais sur des échantillons polis miroir et/ou polis électrolytiquement, pour vérifier la cohérence et la reproductibilité des résultats.

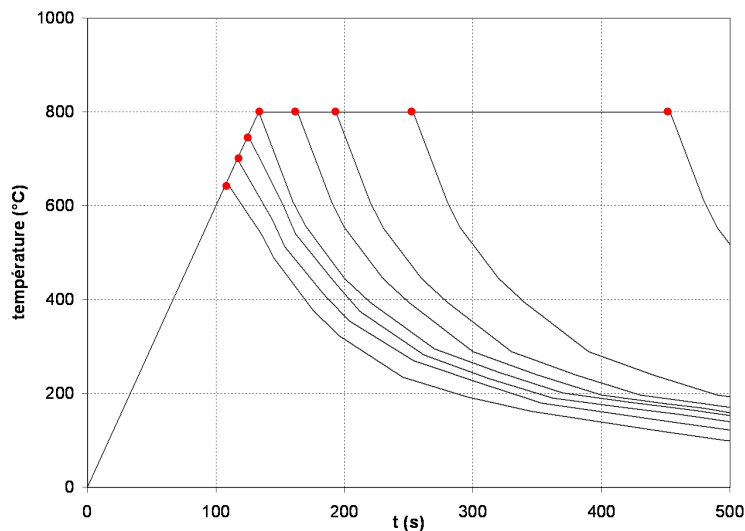


Figure 2.11 – Courbes de température des recuits réalisés sur l'acier *IFTi*

Les échantillons sont stockés dans un dessiccateur sous vide équipé d'un absorbant d'humidité.

### 2.2.2.2 Alliages de laboratoire

Après le recuit préalable de recristallisation décrit dans le paragraphe 2.1.2, les alliages de laboratoire *Fe0,5Mn0,1Si*, *Fe0,1Mn0,01Si* et *Fe0,1Si* ont été soumis à un recuit classique de galvanisation, avec un palier de 60 secondes, comme indiqué sur la figure 2.12. L'acier *Fe0,5Mn0,1Si* a également été soumis à un recuit à 800 °C, sans palier, pour obtenir des informations supplémentaires sur la croissance des oxydes sur cet échantillon modèle, apporter des précisions ou des compléments à l'étude cinétique d'oxydation des aciers industriels *IFTi*.

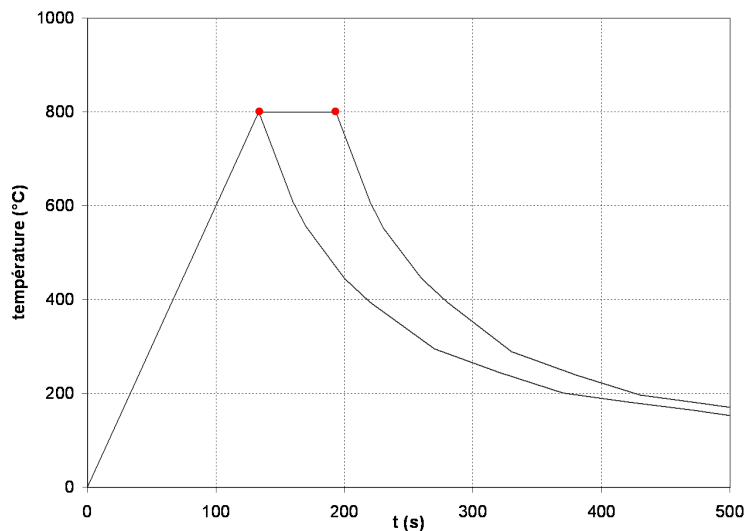


Figure 2.12 – Courbes de température lors d'un recuit dans le four à lampes, essais réalisés sur les alliages de laboratoire

### 2.2.3 Récapitulation : Conditions du recuit

Le tableau 2.3 décrit l'état de surface initial, le type du polissage, la température et la durée de recuit des essais réalisés sur chacun des matériaux.

| Matériau             | état de surface | polissage      | température (en °C)          | durée (en s)     |
|----------------------|-----------------|----------------|------------------------------|------------------|
| <i>IFTi</i>          | LAF             | mécanique      | 550, 600, 650, 700, 750, 800 | 0                |
| <i>IFTi</i>          | LAF             | mécanique      | 800                          | 30, 60, 120, 320 |
| <i>IFTi</i>          | recristallisé   | mécanique      | 800                          | 60               |
| <i>IFTi</i>          | LAF             | électrolytique | 800                          | 0, 60            |
| <i>Fe0,5Mn0,1Si</i>  | recristallisé   | mécanique      | 800                          | 0,60             |
| <i>Fe0,5Mn0,1Si</i>  | recristallisé   | électrolytique | 800                          | 0, 60            |
| <i>Fe0,1Mn0,01Si</i> | recristallisé   | mécanique      | 800                          | 60               |
| <i>Fe0,1Si</i>       | recristallisé   | mécanique      | 800                          | 60               |

Tableau 2.3 – Récapitulation de l'état de surface (LAF = laminé à froid), du type de polissage, et des conditions du recuit (température, durée)

## 2.3 Techniques de caractérisation mises en œuvre

Pour mieux comprendre les phénomènes d'oxydation sélective sur nos matériaux, nous avons choisi de mettre en œuvre plusieurs techniques de caractérisation (annexe B) :

- la caractérisation géométrique des particules par des techniques d'observation de surface, non destructives, rendant compte de l'oxydation externe, avec la microscopie électronique à balayage à effet de champ MEB(-FEG *Field emission gun*) et la microscopie à force atomique (MFA) ;
- la caractérisation chimique et élémentaire des particules, grâce à la diffraction des électrons dans le microscope électronique à transmission (MET), la spectroscopie X à énergie dispersive (EDS *Energy Dispersive spectroscopy*) du MEB et la spectroscopie des photoélectrons X (SPX) (en anglais, XPS *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) ou ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*)), qui fournissent des informations sur la nature de ces particules formées en surface ;

- la caractérisation macroscopique en profondeur, rendant compte des phénomènes d'oxydation interne, au moyen de la spectroscopie de décharge lumineuse (SDL) ;
- la caractérisation de la structure cristalline et de la texture des matériaux, grâce à la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD *Electron Back Scattered Diffraction*) du MEB et la diffraction des rayons X, pour des informations plus macroscopiques.

### 2.3.1 Caractérisation géométrique des surfaces

#### Dimensions latérales des particules

Les échantillons recuits sont tout d'abord caractérisés au moyen du microscope électronique à balayage à effet de champ MEB *LEO 1530*. Les micrographies réalisées permettent l'évaluation de la densité surfacique des oxydes de l'acier recuit, et de la distribution des diamètres équivalents et des diamètres de Féret des oxydes. Comme illustré sur la figure 2.13, le diamètre équivalent  $D_{eq}$  ( $= 2 \times R_{eq}$ ,  $R_{eq}$  étant le rayon équivalent) correspond au diamètre du cercle qui possède la même surface que la particule et les diamètres de Féret maximal  $D_{F,max}$  ou minimal  $D_{F,min}$  correspondent à la distance maximale ou minimale entre deux tangentes parallèles sur des côtés opposés de la particule.

L'analyse d'images a été réalisée sur des images de dimensions  $1,36 \mu\text{m} \times 2,15 \mu\text{m}$ . Les images de la figure 2.14 sont un exemple de cette analyse d'images représentant d'une part une micrographie MEB, d'autre part, l'image scannée des contours des particules d'oxydes dessinés à la main. Ce dessin des particules est ensuite analysé grâce au logiciel *Visilog 5.0*, qui calcule l'aire des particules, et leurs diamètres. Les principaux résultats pour cet exemple, comme le taux de couverture, rapport de l'aire recouverte par les particules sur l'aire de l'image sélectionnée, et les dimensions caractéristiques des particules sont indiqués dans le tableau 2.4.

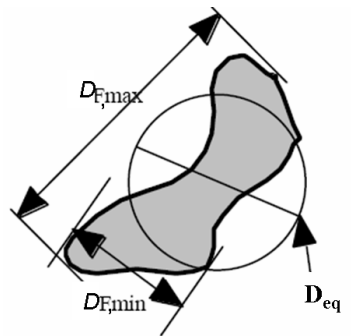


Figure 2.13 – Définition des diamètres de Féret maximal et minimal et du diamètre équivalent

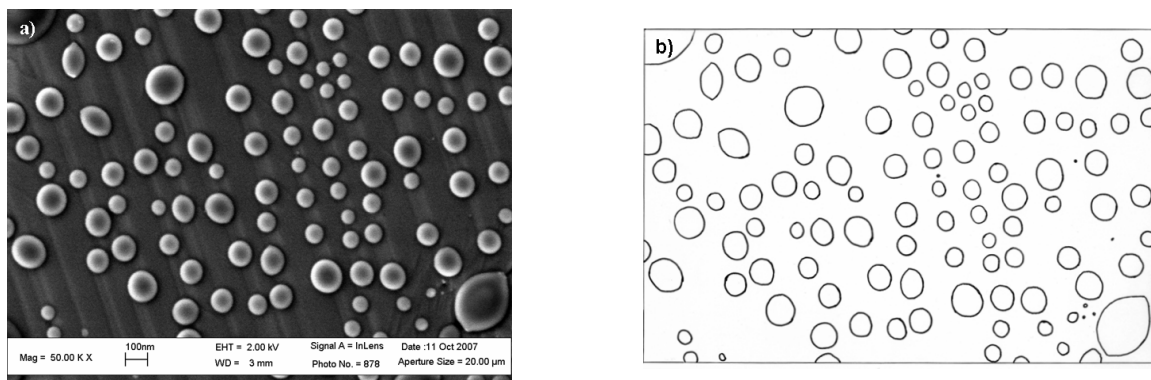


Figure 2.14 – a) Micrographie MEB et b) Image scannée correspondante des contours des particules dessinés à la main

| Densité surfacique                   | Taux de couverture | $D_{eq}$ moyen  | $D_{Feret,max}$ moyen |
|--------------------------------------|--------------------|-----------------|-----------------------|
| 28 précipités par $\mu\text{m}^{-2}$ | 26,9 %             | $102 \pm 44$ nm | $114 \pm 47$ nm       |

Tableau 2.4 – Principales caractéristiques des particules obtenues au moyen de l’analyse d’images de la figure 2.14

### Hauteur des particules

Afin de compléter l’étude géométrique des particules d’oxydes formées en surface des aciers, des mesures au microscope à force atomique MFA (*Atomic Force Microscope, Digital Instruments Nanoscope IIIa*) sont réalisées pour connaître la topographie des surfaces, notamment la hauteur des particules. Les mesures sont mises en œuvre en mode *tapping* (oscillation très rapide de la pointe sur la surface, sans contact avec elle), avec une pointe en nitrure de silicium (*TESP, Nanoprobe, Digital Instruments*) d’un rayon de courbure maximal de 15 nm. On peut utiliser les échantillons déjà observés au MEB (technique non destructive). La mesure fournit un fichier de hauteurs sur une surface, sous la forme d’une matrice.

Des fichiers de programmation, écrits en *Turbopascal* puis sur *Matlab*, permettent de traiter les données brutes obtenues au microscope à force atomique pour déterminer et localiser les maxima locaux. Pour cela, le programme utilise un paramètre limitant, la valeur de la hauteur minimale, au-dessous de laquelle les maxima locaux ne sont pas pris en compte. Cela évite ainsi de compter les rugosités de surface de l’échantillon comme des maxima locaux. Les calculs ont été réalisés sur les images MFA  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ .

Ces programmes permettent aussi de compter le nombre de particules présentes sur la surface et leur hauteur. La figure 2.15 présente un exemple de ce traitement de données avec la micrographie initiale issue du logiciel *Nanoscope* du microscope à force atomique (2.15a) et l’image Matlab traitée (2.15b). À partir du fichier de hauteurs obtenu par la mesure, il est donc possible d’obtenir la carte des maxima locaux (supérieurs à une hauteur minimale définie) représentés par des points noirs sur la figure 2.15b, et de connaître la forme des particules formées. Sur cet exemple, on compte 119 oxydes avec une hauteur maximale moyenne de  $36 \pm 9$  nm. De plus, le logiciel *Nanoscope* permet de réaliser des coupes de la surface comme représentées sur la figure 2.16 et de connaître la forme (de calotte sphérique par exemple) des particules.

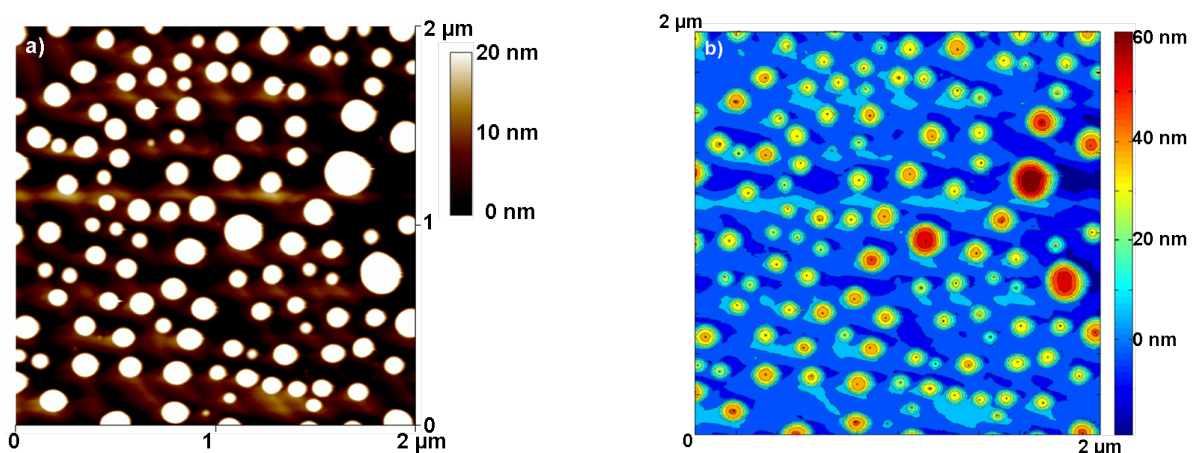


Figure 2.15 – a) Micrographie MFA de la surface d’un échantillon et b) Image Matlab des maxima locaux correspondante

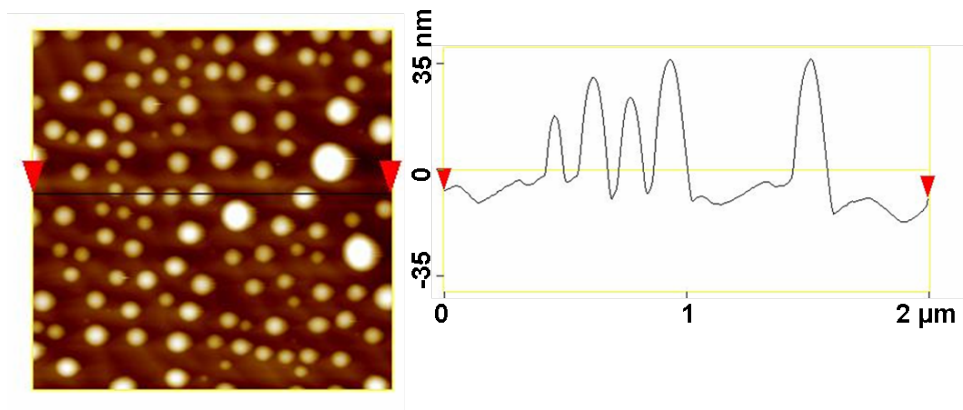


Figure 2.16 – Image MFA et coupe mettant en évidence la topographie de la surface

### 2.3.2 Caractérisation élémentaire et chimique des particules d'oxydes

La nature des éléments présents sur la surface de l'acier recuit a été déterminée au moyen de l'analyse élémentaire EDS du MEB. Ces analyses ont été opérées d'une part, directement sur le substrat oxydé, d'autre part, sur les répliques des surfaces.

Pour déterminer la nature chimique des oxydes, nous avons utilisé tout d'abord un microscope électronique à transmission *JEOL 1200 EX* avec une tension d'accélération des électrons de 120 kV.

Afin d'obtenir un objet suffisamment fin pour être observé au MET et de s'affranchir de l'effet de la matrice en fer pour l'étude des particules d'oxydes, nous avons choisi la technique de réplique extractive pour la préparation des échantillons.

#### Réplique

La réplique doit être une empreinte fidèle de la surface de l'échantillon à examiner, transparente aux électrons.

Dans notre cas, le protocole de réplique retenu pour l'observation des particules d'oxydes est la double réplique ou réplique positive, inspirée par le laboratoire CANadien de la technologie des matériaux (CANMET). Dans un premier temps, l'échantillon subit une attaque au *nital* 3 % (3 %mass. d'acide nitrique dans l'éthanol) pour faciliter le déchaussement des oxydes. Pour les aciers *IFTi* et les alliages de laboratoire, une durée d'attaque d'une minute permet une extraction très satisfaisante des oxydes.

Puis, on drapè la surface de l'échantillon à analyser avec un film d'acétate de cellulose, préalablement assoupli pendant quelques secondes dans de l'acétone. Lorsque l'acétone s'est évaporée, on retire le film sec avec précaution et on le fixe sur une plaque de verre propre, la face présentant les oxydes extraits vers l'extérieur.

Les plaques sont ensuite recouvertes d'un film fin de carbone au moyen d'un évaporateur sous vide (*LADD*). Le protocole détaillé de la technique de réplique est décrit en annexe B.3.

L'allure de la réplique à cette étape du protocole est représentée sur la figure 2.17. Le film de polymère est ensuite dissous pour obtenir le film de carbone et les oxydes uniquement.

#### Observations et mesures

Les observations au MET des répliques reposent sur les techniques conventionnelles de champ clair et champ sombre.

- les observations en « champ clair » (mode image) permettent d'obtenir une image des particules présentes sur la réplique.

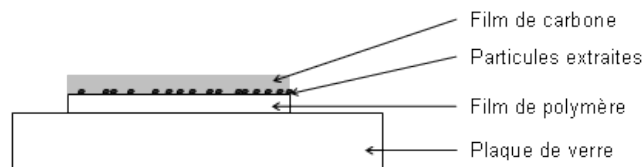
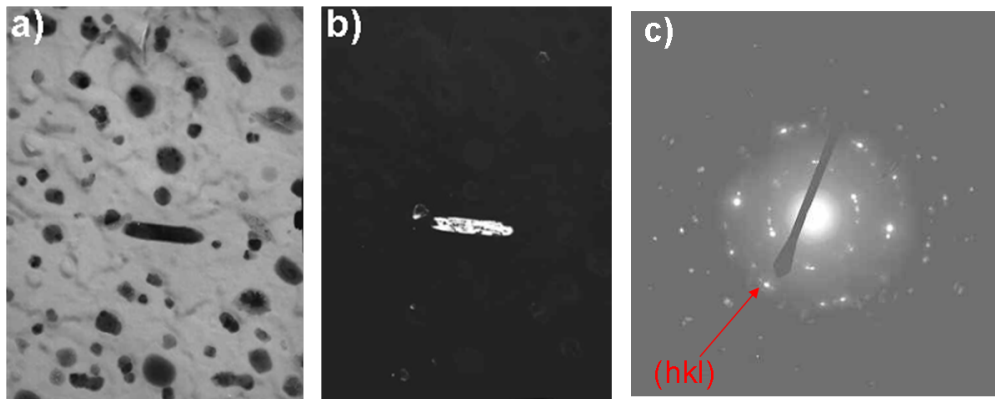


Figure 2.17 – Schéma de la réplique après dépôt de carbone

- les observations en « champ sombre » (mode diffraction) permettent de mettre en évidence des zones correspondant à une famille de plans  $\{hkl\}$  ( $h$ ,  $k$  et  $l$  sont les indices de Miller qui définissent un plan (annexe B.3)), en sélectionnant un spot de diffraction.

Les images de la figure 2.18a) et b) représentent ces deux types d'observation, en mode image, champ clair, et en mode diffraction, champ sombre, où la zone qui diffracte pour un plan  $(hkl)$  sélectionné, est éclairée. Cette dernière image est obtenue en sélectionnant sur un cliché de diffraction, comme par exemple sur celui de la figure 2.18c, un spot de diffraction, qui correspond à un plan  $(hkl)$ .

Figure 2.18 – a) Champ clair et b) Champ sombre d'une particule allongée monocristalline et c) Cliché de diffraction mettant en évidence un spot de diffraction correspondant à un plan  $(hkl)$ 

### Interprétation des clichés de diffraction

Le protocole d'interprétation des clichés de diffraction obtenus repose sur différents points :

1. L'élaboration de la liste des oxydes attendus sur la réplique des différents alliages ;  
D'après les études répertoriées dans la littérature (voir chapitre 1) et les éléments présents dans les alliages étudiés, on peut établir une liste préalable d'oxydes présents sur les répliques, qui contient notamment la silice (sous ses différentes formes cristallines), des oxydes simples de manganèse, d'aluminium, de bore, ou de fer, et des oxydes mixtes de manganèse et de silicium, de manganèse et d'aluminium, de fer et de silicium, de fer et d'aluminium.
2. Le calcul préalable des distances interréticulaires pour chaque type d'oxydes grâce à la base de données ICSD [84] (*Inorganic Crystal Structure Database*), et de leur projection sur l'écran (la diapositive) dans les conditions de fonctionnement du microscope ;

La base de données ICSD fournit des informations importantes sur chacun des oxydes, à savoir sa structure cristallographique, le groupe d'espace auquel il appartient, les paramètres de sa maille, la position des atomes dans le cristal, et quelques informations sur sa stabilité en fonction de la température. Les tableaux 2.6, 2.7 et 2.8 regroupent les principales propriétés cristallographiques

des oxydes cités précédemment. Le logiciel EMS (*Electron Microscopy Simulation*) développé par Pierre Stadelmann, permet ensuite de connaître les plans (hkl) qui diffractent à partir des caractéristiques cristallographiques obtenues dans la base de données [85].

Prenons l'exemple du quartz alpha qui a une structure rhomboédrique avec une symétrie hexagonale (tableau 2.6). Ses paramètres de maille  $a$  et  $c$  sont  $a = 0,491$  nm et  $c = 0,541$  nm. L'expression de la distance interréticulaire  $D_{(hkl)}$  pour une maille hexagonale est définie par  $\frac{1}{D_{(hkl)}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2+hk+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$ . Pour faciliter la lecture des clichés de diffraction réels (et la comparaison avec les valeurs de distances interréticulaires calculées), on peut effectuer le calcul de cette distance sur la diapositive en centimètres. On introduit alors les paramètres du microscope, la longueur d'onde de la radiation utilisée  $\lambda = 0,00335$  nm,  $k_i$ , le rayon de la sphère d'Ewald ( $k_i = \frac{1}{\lambda}$  en  $\text{m}^{-1}$ ), la longueur  $L$  de la focale,  $L = 0,8$  m. On calcule donc la distance  $R$  mesurée sur le support photo, grâce à une règle de Thalès, telle que  $R = \frac{L}{D_{(hkl)}k_i}$  (annexe B.3). Dans notre exemple, on obtient le tableau 2.5, qui correspond aux premiers plans (hkl) de diffraction. Grâce à ce calcul, on peut ainsi associer des distances mesurées sur le cliché de diffraction réel à des plans de diffraction caractéristiques d'un oxyde.

| h | k | l | $D_{(hkl)}$ (en m)    | $R$ (en cm) |
|---|---|---|-----------------------|-------------|
| 1 | 0 | 0 | $4,26 \cdot 10^{-10}$ | 0,63        |
| 1 | 0 | 1 | $3,35 \cdot 10^{-10}$ | 0,80        |
| 1 | 1 | 0 | $2,46 \cdot 10^{-10}$ | 1,09        |
| 1 | 0 | 2 | $2,28 \cdot 10^{-10}$ | 1,17        |
| 1 | 1 | 1 | $2,24 \cdot 10^{-10}$ | 1,18        |
| 2 | 0 | 0 | $2,13 \cdot 10^{-10}$ | 1,26        |
| 2 | 0 | 1 | $1,98 \cdot 10^{-10}$ | 1,35        |
| 1 | 1 | 2 | $1,82 \cdot 10^{-10}$ | 1,47        |
| 0 | 0 | 3 | $1,80 \cdot 10^{-10}$ | 1,49        |

Tableau 2.5 – Premiers plans (hkl) de diffraction de la silice alpha, et calculs des distances interréticulaires  $D_{(hkl)}$  et leur projection  $R$  sur l'écran (la diapositive)

3. La comparaison des paramètres obtenus sur les clichés de diffraction réels et sur les clichés de diffraction simulés grâce au logiciel EMS.

Le logiciel EMS permet en effet de réaliser la simulation de la diffraction des électrons en fonction de la direction d'incidence des électrons, et ainsi de comparer le cliché de diffraction réel et le cliché de diffraction théorique obtenu par simulation. Les figures 2.19 et 2.20 illustrent ce raisonnement en représentant un cliché de diffraction réel obtenu sur un alliage binaire fer-silicium, sur lequel les distances mesurées correspondent à des dimensions caractéristiques de plans de diffraction de la silice alpha (distances mesurées sur le cliché de diffraction réel : 0,6 cm (100), 1,0 cm (110), 1,7 cm (210)), et la simulation EMS de la diffraction électronique de la silice, sous forme de quartz, dans le plan d'incidence électronique [001]. Comme le cliché de diffraction réel et la simulation sont similaires, on peut conclure que la silice alpha est présente dans ce cas.

Pour confirmer les résultats obtenus au MET, lever les doutes sur certains clichés de diffraction difficiles à interpréter, et contrôler si des oxydes ont été dissous ou n'ont pas été extraits par la technique de réplique, les mesures SPX permettent d'obtenir des informations qualitatives, voire quantitatives, directement sur l'acier.

Les mesures SPX de nos échantillons ont été réalisées au moyen de l'appareil *PHI Quantera SXM* par la société Science et Surface S. A.. Le diamètre de l'aire analysée est de 200  $\mu\text{m}$ , et la profondeur d'analyse est de l'ordre de 3 nm. Chaque échantillon a été mesuré dans un premier temps, sans traitement préalable, et dans un second temps, après une abrasion ionique sous un faisceau d'ions argon  $\text{Ar}^+$  destinée à éliminer la couche de contamination carbonée de surface. La décomposition des spectres a été réalisée grâce au logiciel *Multipak (PHI)*, avec les formes de pics de type Gauss-Lorentz ou de type asymétrique.



| Oxyde $\text{SiO}_2$      | Structure cristallographique | Groupe d'espace | Stabilité à 1 atm           |
|---------------------------|------------------------------|-----------------|-----------------------------|
| <b>Quartz alpha</b>       | rhomboédrique axe hexagonal  | P3121           | stable jusqu'à 573 °C       |
| <b>Quartz béta</b>        | hexagonale                   | P6222           | stable entre 573 et 870 °C  |
| <b>Tridymite</b>          | hexagonale                   | P63/mmc         | stable au-dessus de 870 °C  |
| <b>Cristobalite alpha</b> | quadratique                  | P41212          | métastable jusqu'à 227 °C   |
| <b>Cristobalite beta</b>  | cubique                      | Fd3mS           | stable entre 227 et 1470 °C |

Tableau 2.6 – Liste de différents types de silice  $\text{SiO}_2$  d'après la base de données ICSD [84]

| Oxyde   | Structure cristallographique | Groupe d'espace | Stabilité à 1 atm           |
|---|------------------------------|-----------------|-----------------------------|
| <b>MnO</b>  | cubique                      | Fm3m            | stable au-dessus de -155 °C |
| <b><math>\text{Mn}_2\text{SiO}_4</math> tephroïte</b> | orthorhombique               | Pnma            | -                           |
| <b><math>\text{MnSiO}_3</math> rhodonite</b>          | triclinique                  | P-1             | stable jusqu'à 987 °C       |
| <b><math>\text{MnSiO}_3</math></b>                    | monoclinique                 | P121/C1         | stable entre 987 et 1140 °C |
| <b><math>\text{Fe}_2\text{MnO}_4</math></b>           | cubique                      | Fd3m            | -                           |

Tableau 2.7 – Liste de différents types d'oxydes de manganèse et d'oxydes mixtes de manganèse et de silicium, de manganèse et de fer, d'après la base de données ICSD [84]

| Oxyde   | Structure cristallographique | Groupe d'espace | Stabilité à 1 atm |
|---|------------------------------|-----------------|-------------------|
| <b>FeO</b>  | cubique                      | Fm3m            | -                 |
| <b><math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math></b>               | cubique                      | Fd3m            | -                 |
| <b><math>\text{FeSiO}_3</math></b>                      | orthorhombique               | Pbca            | -                 |
| <b><math>\text{Fe}_2\text{SiO}_4</math> fayalite</b>    | orthorhombique               | Pbnm            | -                 |
| <b><math>\text{Fe}_2\text{SiO}_4</math> ringwoodite</b> | cubique                      | Fd3m            | -                 |
| <b><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>               | rhomboédrique axe hexagonal  | R3c             | -                 |
| <b><math>\text{B}_2\text{O}_3</math></b>                | orthorhombique               | Cmc21           | -                 |

Tableau 2.8 – Liste de différents types d'oxydes de fer, d'oxydes d'aluminium, de bore, et d'oxydes mixtes potentiellement présents sur les répliques d'après la base de données ICSD [84]

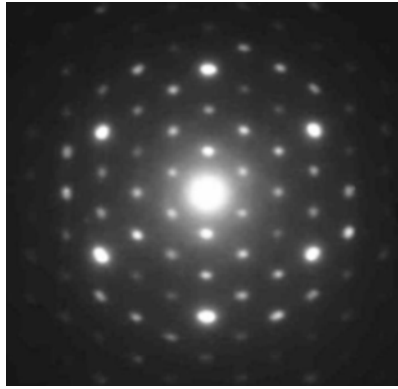


Figure 2.19 – Cliché de diffraction obtenu sur un alliage binaire fer-silicium

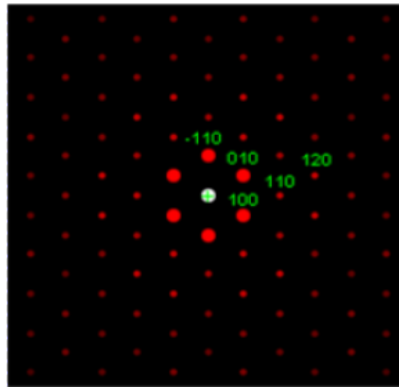


Figure 2.20 – Simulation de la diffraction dans le plan [001] de la silice alpha au moyen du logiciel EMS

### 2.3.3 Caractérisation de l'oxydation interne

La technique de spectroscopie de décharge lumineuse a permis l'étude en profondeur des matériaux étudiés.

Les données brutes du spectroscope, associé à un spectromètre d'émission optique, sont l'évolution de l'intensité de chaque élément en fonction du temps d'analyse. Pour accéder à une réponse quantitative comme dans certains précédents travaux [4,12], il est nécessaire d'effectuer une calibration préalable, afin de relier l'intensité de l'élément à sa fraction massique, et le temps d'analyse à la profondeur érodée.

Ces mesures ont été réalisées avec le spectromètre *LECO GDS 850 A*, au Pôle Fonderie de l'École Centrale de Lille. Les logiciels de pilotage de l'appareil utilisés sont *GDS (Glow Discharge Spectroscopy)* et *QDP (Quantified Depth Profile)*. Le diamètre de la zone de bombardement ionique est de 4 mm. Pour déterminer les conditions (tension, pression, durée de l'analyse) les plus adaptées aux alliages que nous voulions étudier, nous avons testé plusieurs conditions et mesuré les caractéristiques du cratère (homogénéité de l'érosion, rugosité, profondeur) au moyen du capteur optique sans contact *STIL CHR150-N* avec une sonde optique adaptée (*F3*). Les conditions de fonctionnement de l'appareil les plus adaptées aux matériaux étudiés sont une tension de 600 V et une pression de 9 torr pendant une durée d'analyse de 90 s.

Nous avons effectué une calibration préalable, afin d'aboutir à une mesure de la fraction massique des éléments. Les compositions certifiées des matériaux de référence sont décrites en annexe B.5. Les calibres ont été choisis pour couvrir le domaine des fractions massiques des éléments dans les échantillons à analyser, et ont des fractions massiques comprises entre 0,01 et 0,2 %mass. pour le silicium et entre 0,01 et 1 %mass. pour le manganèse.

Cette calibration permet de relier l'intensité du manganèse et du silicium, à leur fraction massique. Il est nécessaire de vérifier régulièrement cette calibration qui peut dériver légèrement entre plusieurs campagnes d'essais. Pour les autres éléments (aluminium, bore et fer), nous avons étudié les réponses qualitatives seules, c'est-à-dire l'intensité du signal.

Pour connaître la vitesse d'érosion, nous avons analysé les zones érodées, cylindriques, avec le capteur optique sans contact, sur une surface de  $6000 \times 6000 \mu\text{m}^2$  avec un pas de  $20 \mu\text{m}$ . La profondeur érodée est calculée avec le logiciel *Mountain Map*, sur sept profils régulièrement répartis sur le cratère. La vitesse d'érosion moyenne mesurée sur une dizaine de cratères obtenus à une durée d'analyse de 90 s est de  $1,84 \pm 0,44 \mu\text{m}.\text{min}^{-1}$ .

Pour chacun des essais d'oxydation sélective (puces rouges sur les figures 2.11 et 2.12), nous avons réalisé plusieurs analyses afin de vérifier la reproductibilité des mesures. La figure 2.21 représente l'évolution de la fraction massique en manganèse au cours de deux analyses réalisées dans les mêmes conditions opératoires, à l'extrême surface de l'échantillon, et dans le coeur du matériau. Les profils SDL obtenus sont reproductibles.

Ils ont permis de mettre en évidence un comportement à l'extrême surface et un comportement à plus grande échelle vers le coeur du matériau.

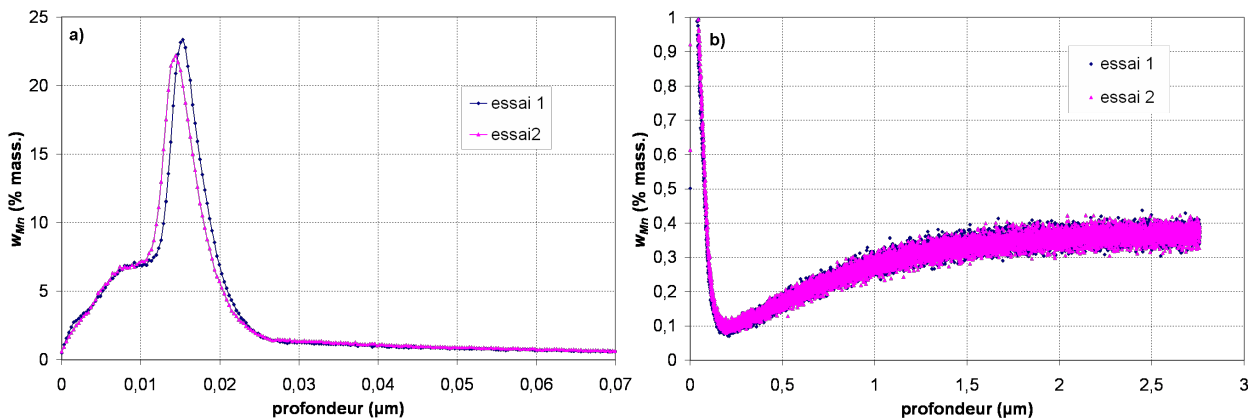


Figure 2.21 – Évolution de la fraction massique (en %mass.) de manganèse en fonction de la profondeur érodée dans un acier recuit a) à l'extrême surface de l'échantillon  $[0-0,07 \mu\text{m}]$  et b) vers le coeur du matériau  $[0-3 \mu\text{m}]$

### 2.3.4 Caractérisation de la texture des matériaux

#### Texture globale

La diffraction des rayons X permet de connaître la structure cristalline macroscopique des matériaux.

L'appareil utilisé pour ces mesures est un Siemens D5000, la surface analysée est de  $1 \text{ mm}^2$ . La très petite taille des particules d'oxydes, de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres, ne permet pas leur étude par diffraction des rayons X. En revanche, nous nous sommes intéressés à la texture (c'est-à-dire aux orientations préférentielles des plans cristallins du fer  $\alpha$ ) éventuelle des matériaux, notamment pour les aciers industriels *IFTi*, préalablement laminés à froid, qui conservent le souvenir de cet écrouissage par l'existence d'une texture en fibres (définie dans le chapitre 4). La diffraction des rayons X permet de connaître la texture macroscopique de ces échantillons. Cette technique fournit des informations macroscopiques sur l'ensemble du matériau, en surface et dans le coeur du matériau.

## Texture locale

La technique EBSD (*Electron Back Scattering Diffraction Nordif/TSL*) est installée sur le microscope électronique à balayage (*MEB-FEG Field Emission Gun Scanning Electron Microscope, LEO 1530*) et permet de caractériser l'orientation des grains, c'est-à-dire leur plan (hkl) parallèle au plan de la tôle et leur direction  $\langle uvw \rangle$  dans un repère bien choisi. À la différence de la diffraction des rayons X, elle analyse uniquement les grains de surface ; Dans notre cas, les zones analysées sont des surfaces carrées de quelques dizaines de micromètres de côté. La technique permet également de connaître l'état de déformation et de recristallisation du matériau, et la texture du matériau. Cette technique se base sur l'indexation des diagrammes de Kikuchi [86], et s'apparente à la microscopie électronique en transmission.

L'écroissage du matériau affecte la qualité des diagrammes de Kikuchi. Le logiciel *OIM<sup>TM</sup>* (*Orientation Imaging Microscopy*) fournit la carte des indices de qualité de l'image et permet ainsi de distinguer les grains recristallisés des grains écrouis et déformés mis en évidence par des désorientations au sein d'un même grain. La figure 2.22 représente la carte  $155 \mu\text{m} \times 155 \mu\text{m}$  de l'indice de qualité d'un acier recuit. Elle met en évidence l'existence de désorientations au sein du grain ou entre les grains. On remarque la présence de désorientations inférieures à  $15^\circ$  (traits rouges ou verts) dans certains grains, pouvant correspondre à des sous-joints de grains, tandis que les traits bleus caractérisent de fortes désorientations (supérieures à  $15^\circ$ ), c'est-à-dire des joints de grains. Lorsqu'on observe des désorientations au sein d'un même grain, on peut conclure que celui-ci n'est pas recristallisé.

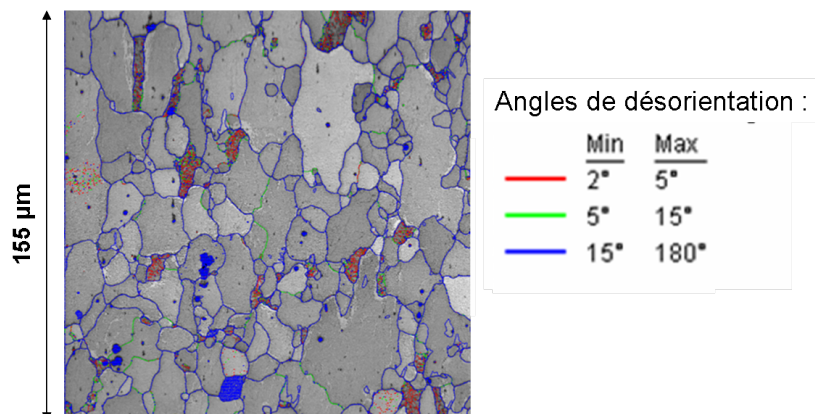


Figure 2.22 – Carte  $155 \mu\text{m} \times 155 \mu\text{m}$  de l'indice de qualité d'un acier partiellement recristallisé, les angles de désorientation sont dessinés en rouge, vert (angles inférieurs à  $15^\circ$ , faibles désorientations, sous-joints de grains), et bleu (angles supérieurs à  $15^\circ$ , fortes désorientations, joints de grains)

## 2.4 Protocole expérimental global de l'étude

La figure 2.23 reprend les étapes de préparation et d'analyse des échantillons industriels et des alliages de laboratoire pour l'étude de l'oxydation sélective lors du recuit de galvanisation.

La surface de l'acier *IFTi*, découpée en un carré de 2 cm de côté, est tout d'abord polie miroir mécaniquement puis éventuellement polie électrolytiquement pour éliminer la couche écrouie présente en surface après un polissage mécanique. Les résultats obtenus sur les surfaces polies mécaniquement et électrolytiquement étant proches, nous avons par la suite négligé l'influence de la couche écrouie sur l'oxydation externe. Puis, l'échantillon est recuit dans le four à lampes sous atmosphère contrôlée. Plusieurs échantillons (entre 2 et 4) sont traités dans les mêmes conditions afin d'être caractérisés et comparés. Il faut ajouter que les répliques pour le MET et la SDL sont des techniques destructives.

Pour les alliages de laboratoire, s'ajoute une étape de recuit préalable avant le polissage des échantillons. Ensuite, les échantillons suivent le même protocole expérimental.

Le tableau 2.9 regroupe les techniques de caractérisation utilisées pour chaque campagne d'essais.

Nous avons réalisé entre 10 et 20 micrographies MEB sur plusieurs échantillons (entre 2 et 4) ayant subi le même traitement thermique. Nous avons également effectué entre 5 et 10 cartographies au MFA par échantillon pour une même campagne d'essais. Deux impacts cylindriques distincts (diamètre 4 mm, profondeur 3  $\mu\text{m}$ ) vers le centre d'un même échantillon ont été opérés en SDL, et la reproductibilité de ces mesures a été vérifiée sur différents échantillons de la même campagne d'essais. Les mesures SPX ont été réalisées sur deux zones (diamètre 200  $\mu\text{m}$ ) d'un même échantillon.

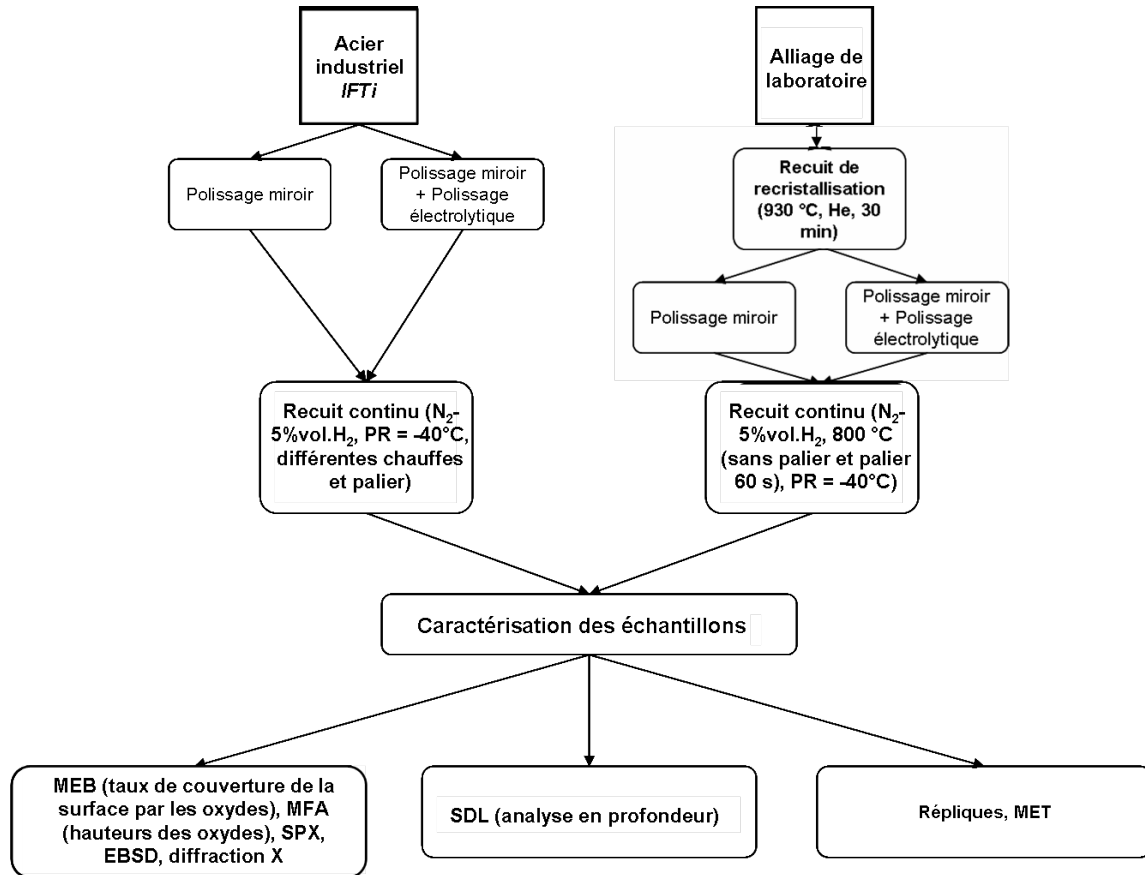


Figure 2.23 – Protocole expérimental d'étude des échantillons

| Matériau             | Conditions du recuit | MEB | MFA | MET | XPS | SDL | Diffraction X | EBSD |
|----------------------|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|---------------|------|
| <i>IFTi</i>          | 550 °C               |     |     |     |     | •   |               |      |
|                      | 600 °C               |     |     |     |     | •   |               |      |
|                      | 650 °C               | •   |     |     | •   | •   |               |      |
|                      | 700 °C               | •   |     |     | •   | •   |               |      |
|                      | 750 °C               | •   | •   | •   | •   | •   |               |      |
|                      | 800°C, sans palier   | •   | •   | •   | •   | •   |               | •    |
|                      | 800 °C, palier 30 s  | •   | •   |     | •   | •   |               |      |
|                      | 800 °C, palier 60 s  | •   | •   | •   | •   | •   | •             | •    |
| 800 °C, palier 120 s | •                    | •   |     | •   | •   |     |               |      |
| 800 °C, palier 320 s | •                    |     |     |     | •   |     |               |      |
| <i>Fe0,5Mn0,1Si</i>  | 800 °C, sans palier  | •   |     |     |     | •   |               |      |
|                      | 800 °C, 60 s         | •   | •   | •   | •   | •   | •             | •    |
| <i>Fe0,1Si</i>       | 800 °C, 60 s         | •   | •   | •   | •   | •   |               | •    |
| <i>Fe0,1Mn0,01Si</i> | 800 °C, 60 s         | •   | •   | •   |     | •   |               |      |

Tableau 2.9 – Techniques de caractérisation réalisées sur les différentes campagnes d'essais

Les deux prochains chapitres sont une description des résultats expérimentaux. Dans le troisième chapitre, nous présenterons un comportement global moyen dans le cas de l'acier *IFTi*. Dans le quatrième chapitre, nous ferons une étude locale de l'oxydation externe, en prenant en compte l'orientation des plans cristallins du fer

Les résultats sur les alliages de laboratoire sont décrits en annexe C. Ils viennent en complément pour éclairer les résultats sur l'acier *IFTi*.

## Chapitre 3

# Comportement moyen du phénomène d'oxydation : Résultats expérimentaux

Après un traitement thermique à 800 °C sous une atmosphère N<sub>2</sub>-5% H<sub>2</sub> en volume avec un point de rosée de -40 °C, la surface de l'acier obtenue est couverte de particules dispersées sur les grains et au niveau des joints de grains. Les techniques de caractérisation, décrites dans le chapitre 2, permettent d'étudier le comportement, en surface et en profondeur, des différents éléments d'alliage, au cours d'un recuit classique de galvanisation.

La première partie de ce chapitre décrit les caractéristiques de l'oxydation externe obtenues sur l'acier *IFTi*. Puis, c'est son oxydation interne qui sera analysée.

Les résultats obtenus sur les alliages de laboratoire sont présentés en annexe C.

### 3.1 Oxydation externe

#### 3.1.1 Caractéristiques géométriques des particules formées lors du recuit

Afin d'étudier la cinétique d'oxydation de l'acier au cours du recuit continu, nous avons réalisé des essais à différents moments du recuit, pendant la chauffe et sur le palier de température à 800 °C (de durée comprise entre 0 et 120 secondes) tout en conservant la même vitesse de chauffe de l'échantillon.

Sur la figure 3.1, est représentée une micrographie MEB (2,15 μm × 1,36 μm) de la surface des échantillons d'acier, chauffés à 650 °C. Après un recuit à 650 °C, la surface est composée de petits grains déformés, la structure n'est pas recristallisée. On observe la présence de quelques particules au niveau de joints de grains et de sous-joints de grains.

La figure 3.2 représente des micrographies MEB obtenues sur la surface de l'acier recuit à 700 °C à deux échelles (dimensions de l'image 3.2a) : 5,65 μm × 4,21 μm et b) : 2,15 μm × 1,36 μm), une cartographie MFA et la topographie de la surface correspondant à une partie de la section matérialisée par le trait rouge sur l'image MFA. Après un recuit à 700 °C, la taille des grains est plus grande qu'à 650 °C et la surface présente un facettage important, composé de nombreuses petites marches, sur lesquelles apparaissent des particules. Ces petites marches sont illustrées sur la figure 3.2c. La hauteur des particules présentes sur la surface et la hauteur des marches de la surface sont très proches, de l'ordre de quelques nanomètres. Les marches ont la forme de petits plateaux dont la pente se caractérise par une hauteur de 1 à 3 nanomètres et une longueur d'une cinquantaine de nanomètres (figure 3.2d). Les particules localisées aux joints de grains sont plus grosses que sur le grain, ce qui suggère que l'apport de matière est plus rapide au niveau des joints de grains que sur le grain. La germination des particules semble homogène sur chacun des grains. Cependant, elle n'intervient pas au même moment pour chaque grain, comme l'illustre la micrographie MEB de la figure 3.2b, où la germination est effective sur le grain de gauche où on observe de nombreuses petites particules, tandis qu'elle n'est pas visible sur le grain de droite. Ceci illustre la différence de comportement d'un grain à l'autre, que nous essaierons de comprendre par la suite (chapitre 4).

Les figures 3.3 à 3.7 représentent les résultats obtenus pour les essais réalisés sur un cycle de recuit continu classique, à 750 °C sans palier (figure 3.3), à 800 °C sans palier (figure 3.4), à 800 °C avec un palier de 30 secondes (figure 3.5), à 800 °C avec un palier de 60 secondes (figure 3.6) et

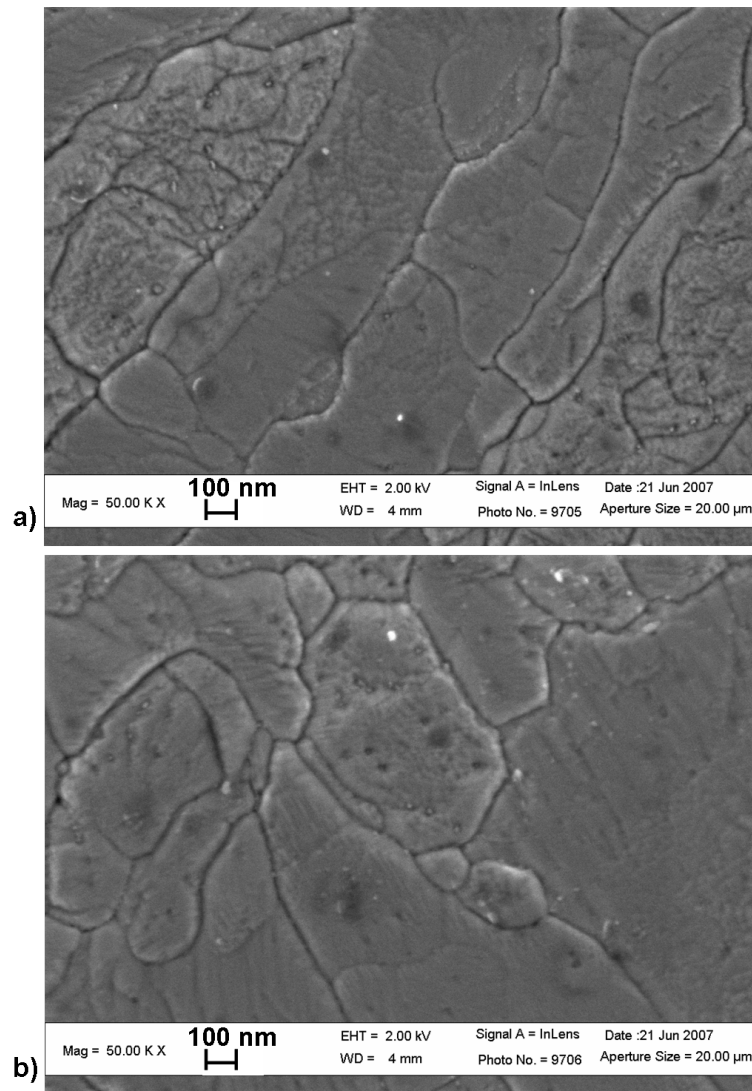


Figure 3.1 – Micrographies MEB ( $2,15 \mu\text{m} \times 1,36 \mu\text{m}$ ) réalisées sur l'acier industriel *IFTi* recuit à  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  sans palier

à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  avec un palier de 120 secondes (figure 3.7) : ces figures comportent deux micrographies MEB (dimensions de l'image a) :  $5,65 \mu\text{m} \times 4,21 \mu\text{m}$  et b) :  $2,15 \mu\text{m} \times 1,36 \mu\text{m}$ ), la distribution de diamètres équivalents de l'image MEB b) et une cartographie MFA. Sur ces images, on peut remarquer l'existence de particules sur le grain et sur les joints de grains, les particules précipitées sur les joints de grains étant plus grosses que les autres. La croissance des particules semble donc privilégiée aux joints de grains, ceux-ci agissant comme des courts-circuits de diffusion.

D'après la distribution des diamètres, la taille des particules formées en surface suit une distribution monomodale, voire bimodale pour les recuits plus longs (figures 3.6c et 3.7c). Dans le cas d'un échantillon chauffé à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ , le diamètre des particules est compris entre quelques nanomètres et quelques dizaines de nanomètres, avec une importante fraction de particules de tailles comprises entre 0 et 50 nanomètres. S'agissant des échantillons recuits à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , les tailles des particules et leur dispersion augmentent avec la durée du palier à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Cette dispersion (différence entre les valeurs maximale et minimale) est de l'ordre d'une centaine de nanomètres pour les surfaces recuites à  $750$  et  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  sans palier, de 200 nanomètres avec un palier de 30 secondes, et jusqu'à plus de 300 nanomètres pour un échantillon recuit à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 120 secondes. Pour un acier recuit à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 120 secondes, le diamètre d'une particule peut atteindre quelques centaines de nanomètres (350 nm).

Le tableau 3.1 présente les moyennes de densité surfacique des particules  $n_{particules}$ , de taux de couverture, de diamètre équivalent  $D_{eq}$  obtenues grâce à l'analyse des images MEB, et de hauteur



maximale des oxydes  $H_{max}$  obtenues grâce à l'analyse des images MFA, pour les cinq recuits. L'écart-type indiqué pour ces paramètres provient de la moyenne des paramètres de l'ensemble des précipités présents sur plusieurs images. Pour  $D_{eq,moy}$  et  $H_{max,moy}$ , l'écart-type correspond à l'écart-type associé à la moyenne des diamètres équivalents moyens et hauteurs maximales moyennes obtenue sur chaque image.

| Température (°C) (durée du palier)                | 750 (0 s)    | 800 (0 s)   | 800 (30 s)  | 800 (60 s)  | 800 (120 s)  |
|---|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| $n_{particules}$ (nombre par $\mu\text{m}^{-2}$ ) | $183 \pm 61$ | $81 \pm 43$ | $50 \pm 38$ | $43 \pm 17$ | $31 \pm 18$  |
| Taux de couverture (%)                            | $18 \pm 4$   | $21 \pm 2$  | $20 \pm 4$  | $27 \pm 4$  | $27 \pm 7$   |
| $D_{eq}$ ( $=2 \times R_{eq}$ ) (nm)              | $29 \pm 20$  | $51 \pm 26$ | $53 \pm 47$ | $81 \pm 38$ | $90 \pm 56$  |
| $D_{eq,moy}$ (nm)                                 | $31 \pm 7$   | $55 \pm 10$ | $63 \pm 19$ | $86 \pm 15$ | $102 \pm 30$ |
| $H_{max}$ (nm)                                    | $8 \pm 4$    | $20 \pm 8$  | $23 \pm 13$ | $38 \pm 14$ | $47 \pm 24$  |
| $H_{max,moy}$ (nm)                                | $8 \pm 1$    | $20 \pm 2$  | $28 \pm 11$ | $39 \pm 8$  | $53 \pm 13$  |
| N° figure   | 3.3          | 3.4         | 3.5         | 3.6         | 3.7          |

Tableau 3.1 – Tableau des valeurs moyennes obtenues pour l'acier *IFTi*

Sur la succession d'images MEB des figures 3.3a-b, 3.4a-b, 3.5a-b, 3.6a-b et 3.7a-b, on remarque qu'au cours du recuit, le nombre de particules diminue tandis que leur taille augmente. Cette observation est confirmée par les valeurs mesurées dans le tableau 3.1. En effet, après un recuit à 750 °C, les particules sont très nombreuses puisque leur nombre est de l'ordre de 180 particules par micromètre carré, alors que leur diamètre équivalent est de l'ordre de 30 nanomètres et leur hauteur maximale est voisine de 8 nanomètres. La différence de résultats entre 750 et 800 °C est importante puisque le nombre de particules présentes après un recuit à 800 °C est divisé par deux, alors que le diamètre équivalent et la hauteur maximale ont presque doublé. Même si l'évolution de ces paramètres est moins forte lorsque les conditions de recuit sont plus longues, la tendance est conservée. En effet, on observe la chute du nombre d'oxydes, qui est divisé par 4 entre un recuit à 800 °C sans palier et un palier de 120 secondes, l'augmentation du diamètre équivalent moyen des oxydes et de leur hauteur maximale qui doublent entre 0 et 120 secondes de recuit à 800 °C.

En ce qui concerne le taux de couverture, les valeurs oscillent entre 18 et 27 % de surface couverte par les oxydes. Le taux de couverture semble atteindre un niveau de saturation. Ce paramètre évolue peu dans les conditions de recuit étudiées. Les valeurs obtenues dans les conditions de notre étude ( $PR = -40$  °C,  $w_{Mn} + w_{Si} + w_{Al} + w_{Ti} + w_V \approx 0,65$  %mass.) sont en accord avec les résultats publiés et présentés sur la figure 1.6 dans le chapitre 1.

On remarque la présence de facettes (sous forme de petites marches) de quelques nanomètres de hauteur et d'une centaine de nanomètres de longueur sur la surface des aciers, qui sont des lieux préférentiels de présence des oxydes (alignement des précipités sur ces marches), et donc probablement des lieux préférentiels de germination.

La figure 3.8 représente l'image MFA de la figure 3.6d (acier *IFTi* recuit à 800 °C pendant 60 secondes), et la section d'analyse topographique étudiée, matérialisée par un trait rouge, et permettant de rendre compte des irrégularités sur deux échelles : b) topographie sur une largeur de 2  $\mu\text{m}$  et b') topographie sur une largeur de 480 nm. Ces profils mettent en évidence la forme des précipités, proche des calottes sphériques. Les facettes sont masquées par la présence des précipités qui ont une hauteur beaucoup plus grande.

L'incertitude sur les valeurs du diamètre équivalent  $D_{eq}$  et de la hauteur maximale  $H_{max}$  est élevée. Elle contient en effet deux contributions, qui sont d'une part, la dispersion expérimentale par image (liée à la distribution de tailles sur chaque image représentées sur les figures 3.3c à 3.7c pour  $D_{eq}$ ), d'autre part, la dispersion liée aux différences entre les images (superposition de différentes distributions de tailles).

En considérant les valeurs  $D_{eq,moy}$  et  $H_{max,moy}$  (qui sont les moyennes des diamètres équivalents moyens et des hauteurs maximales moyennes obtenues sur chaque image), on s'affranchit de la dispersion des diamètres et des hauteurs par image. L'écart-type sur les valeurs de  $D_{eq,moy}$  et  $H_{max,moy}$  est plus faible et rend compte des différences entre les images, liées à l'orientation des grains et à leur

état de recristallisation.

La dispersion sur les densités surfaciques de précipités est assez faible. Elle correspond sans doute à des différences sur le nombre de germes sur les grains au moment de la germination, qui semble être instantanée dans la gamme de températures [700-750 °C]. La croissance et le mûrissement des précipités sont ensuite fonction de la taille des précipités et de l'apport de matière possible au niveau de ces précipités (présence ou non de chemins de diffusion). Les différences de germination et d'apport de matière au niveau des précipités peuvent également expliquer l'importante incertitude qui existe sur une seule image pour  $D_{eq}$  et  $H_{max}$  (de même grain de même orientation).

Afin d'avoir un échantillonnage représentatif de la surface des alliages pour le comportement global moyen dans le chapitre **3**, on peut évaluer l'erreur  $E_m$  sur la moyenne obtenue à partir d'un nombre d'images  $n$ , en introduisant une loi statistique simple, telle que [87] :

$$E_m = Z \frac{s}{\sqrt{n}} \frac{\sqrt{N-n}}{\sqrt{N-1}} \quad (3.1)$$

avec  $Z$ , le coefficient de pondération selon un niveau de confiance (pour un niveau de confiance de 95 % (c'est-à-dire une probabilité de 95 % que la moyenne réelle  $m$  se trouve dans l'intervalle compris entre  $m - E_m$  et  $m + E_m$ ),  $Z = 1,96$ ),  $s$  est l'écart-type mesuré et  $N$ , la taille de la population. Lorsque la taille  $N$  de la population est supérieure à 20 fois le nombre d'échantillons  $n$  (dans notre étude,  $N$  correspond au nombre d'oxydes en surface (plusieurs centaines) obtenus sur les essais (entre 3 et 5) réalisés dans des conditions identiques, et  $n$  est de quelques dizaines d'images : on est dans ce cas), la loi devient :

$$E_m = Z \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (3.2)$$

Par exemple, pour le diamètre de particules  $D_{eq}$  mesuré de  $81 \pm 38$  nm sur 25 images, l'erreur sur la moyenne obtenue est de 15 nm avec une probabilité de 95 % que la moyenne se trouve dans l'intervalle [66-96 nm]. On considère donc que l'échantillonnage est représentatif, car  $E_m$  est inférieure à l'écart-type. On a vérifié que le nombre d'images choisi est représentatif pour chaque condition de recuit, et chaque type de mesure (diamètre des particules, hauteur de particules notamment).

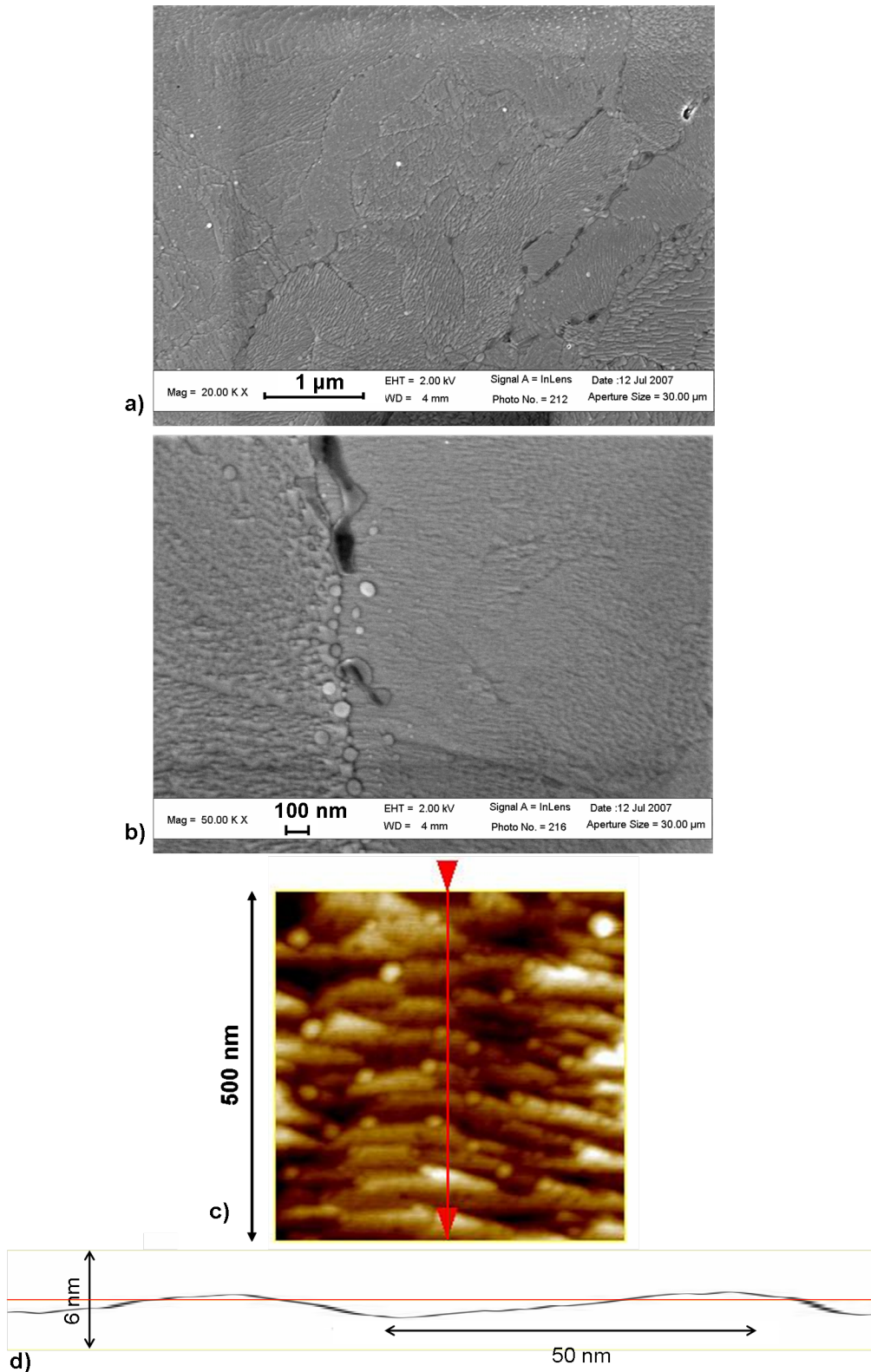


Figure 3.2 – Micrographies MEB obtenues sur l’acier industriel *IFTi* recuit à 700 °C sans palier, dimensions de l’image a) : 5,65 μm × 4,21 μm et b) : 2,15 μm × 1,36 μm, c) Image MFA de la surface, sur laquelle est indiquée la section d’analyse par un trait rouge et d) Topographie d’une partie de la section au niveau du trait rouge

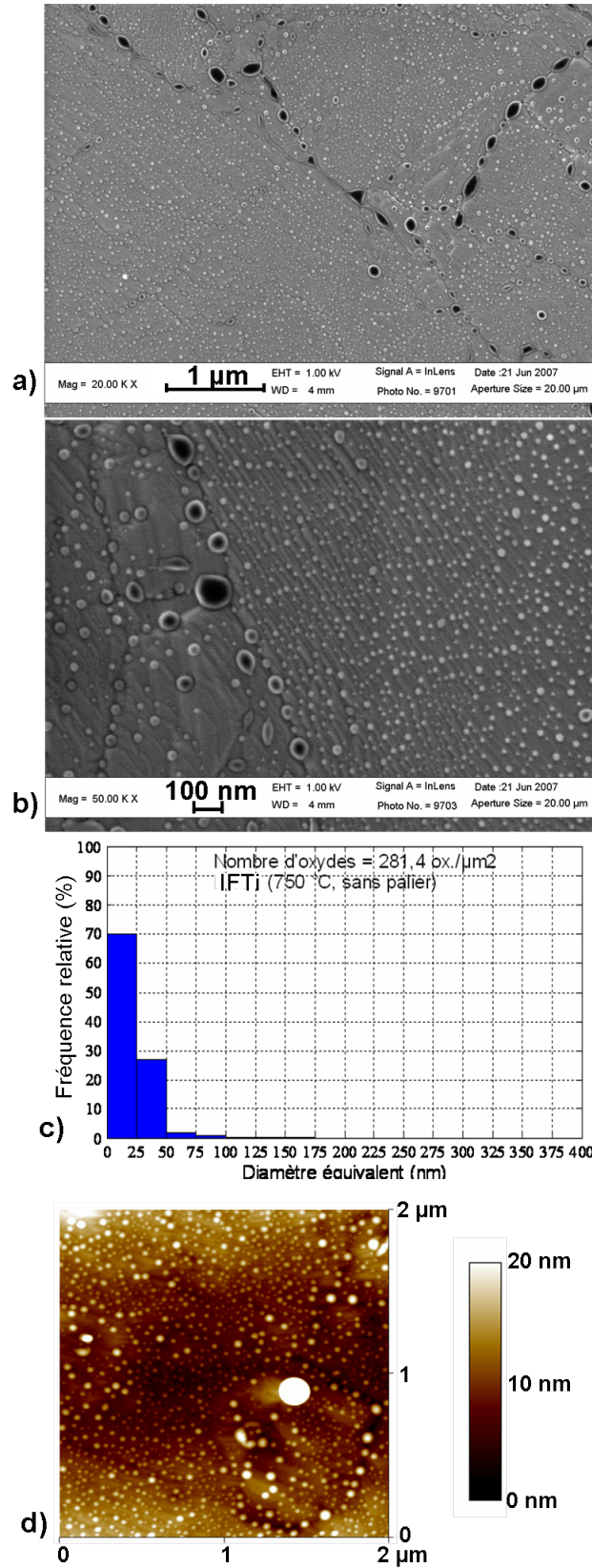


Figure 3.3 – Micrographies MEB (dimensions de l'image a) :  $5,65 \mu\text{m} \times 4,21 \mu\text{m}$  et b) :  $2,15 \mu\text{m} \times 1,36 \mu\text{m}$ ), c) Distribution de diamètres équivalents de l'image MEB b) et d) Micrographie MFA, de la surface d'un acier *IFTi* recuit à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  sans palier

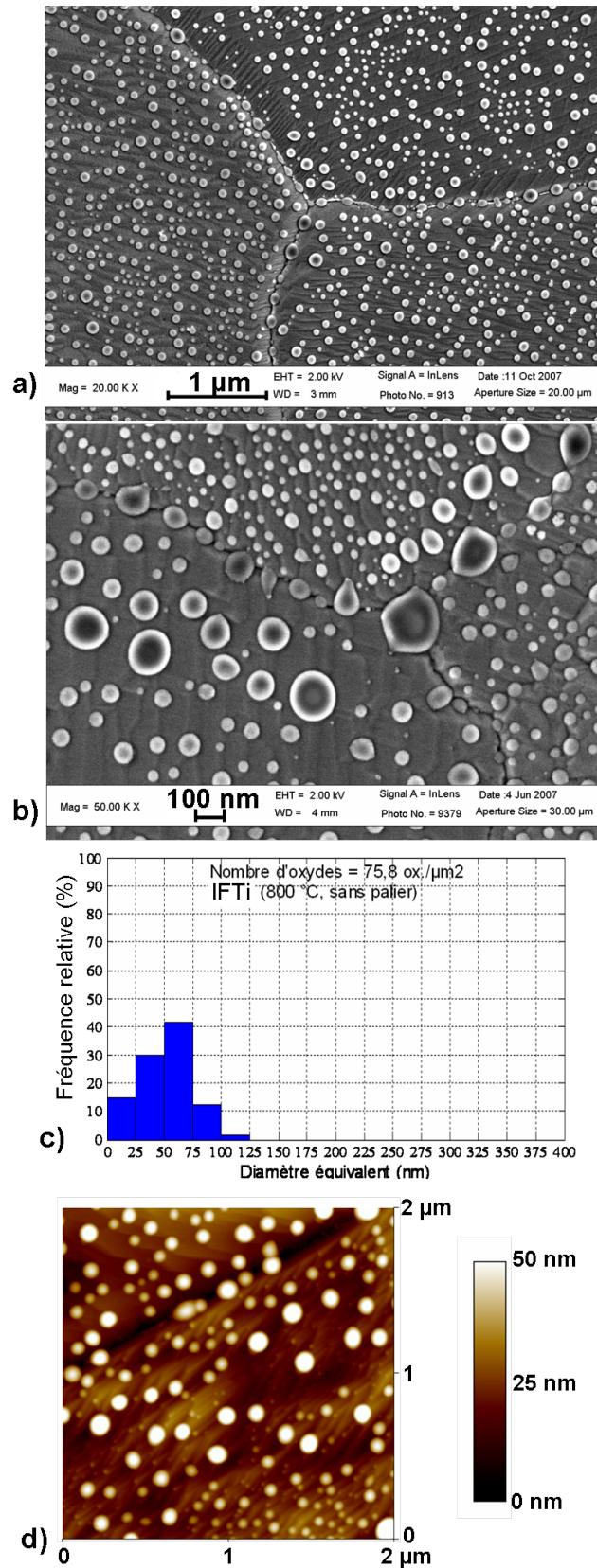


Figure 3.4 – Micrographies MEB (dimensions de l'image a) : 5,65 μm × 4,21 μm et b) : 2,15 μm × 1,36 μm), c) Distribution de diamètres équivalents de l'image MEB b) et d) Micrographie MFA, de la surface d'un acier *IFTi* recuit à 800 °C sans palier



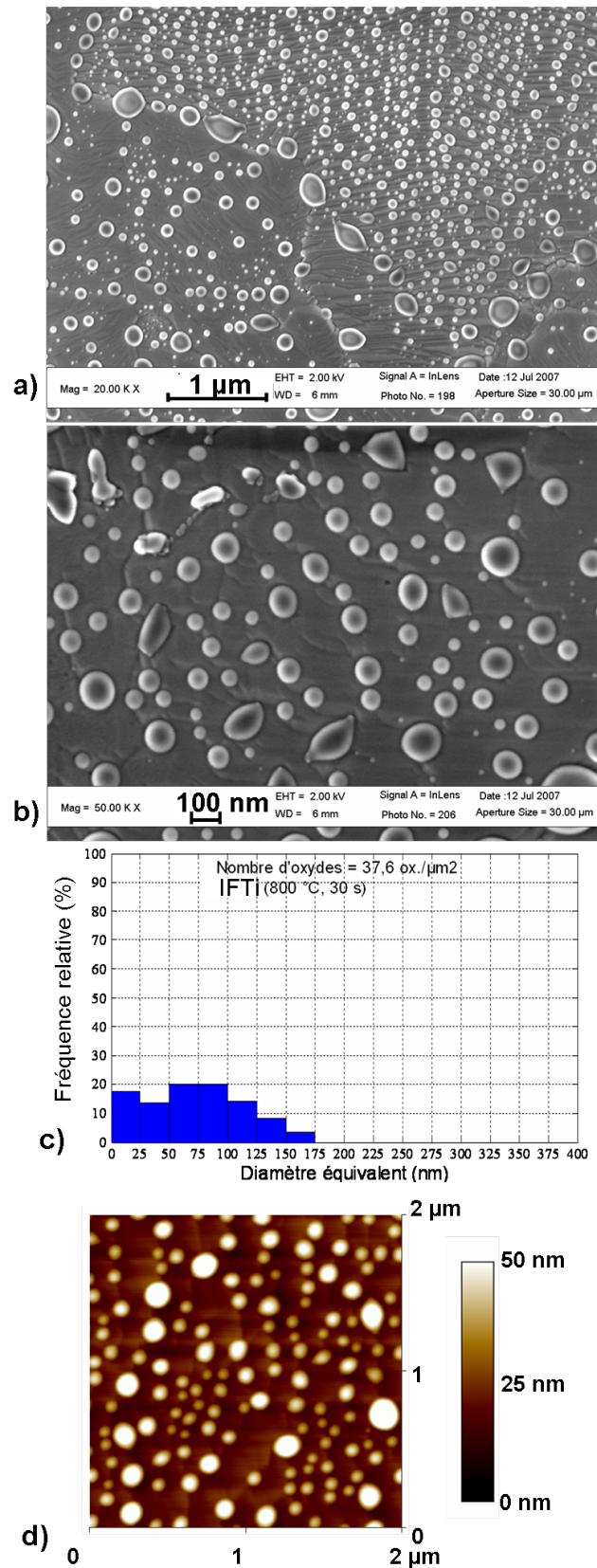


Figure 3.5 – Micrographies MEB (dimensions de l'image a) :  $5,65 \mu\text{m} \times 4,21 \mu\text{m}$  et b) :  $2,15 \mu\text{m} \times 1,36 \mu\text{m}$ ), c) Distribution de diamètres équivalents de l'image MEB b) et d) Micrographie MFA, de la surface d'un acier *IFTi* recuit à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  avec un palier de 30 secondes

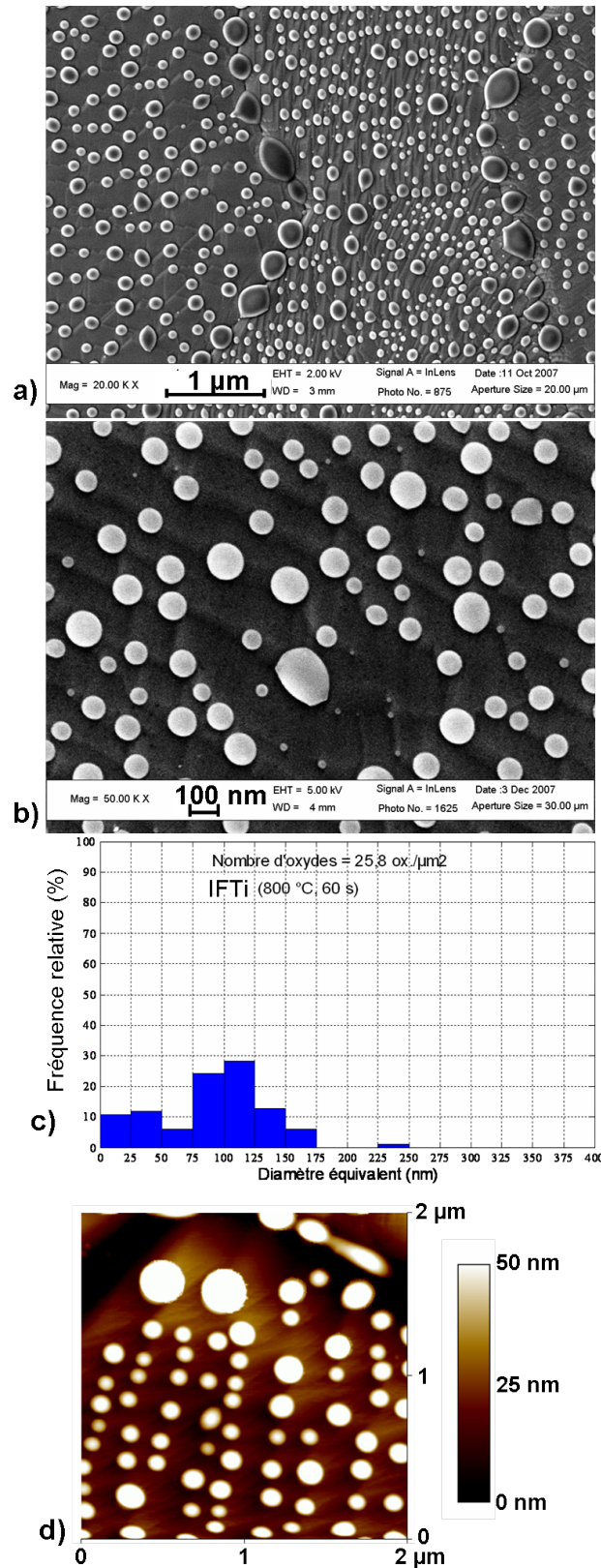


Figure 3.6 – Micrographies MEB (dimensions de l'image a) :  $5,65 \mu\text{m} \times 4,21 \mu\text{m}$  et b) :  $2,15 \mu\text{m} \times 1,36 \mu\text{m}$ ), c) Distribution de diamètres équivalents de l'image MEB b) et d) Micrographie MFA, de la surface d'un acier *IFTi* recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes

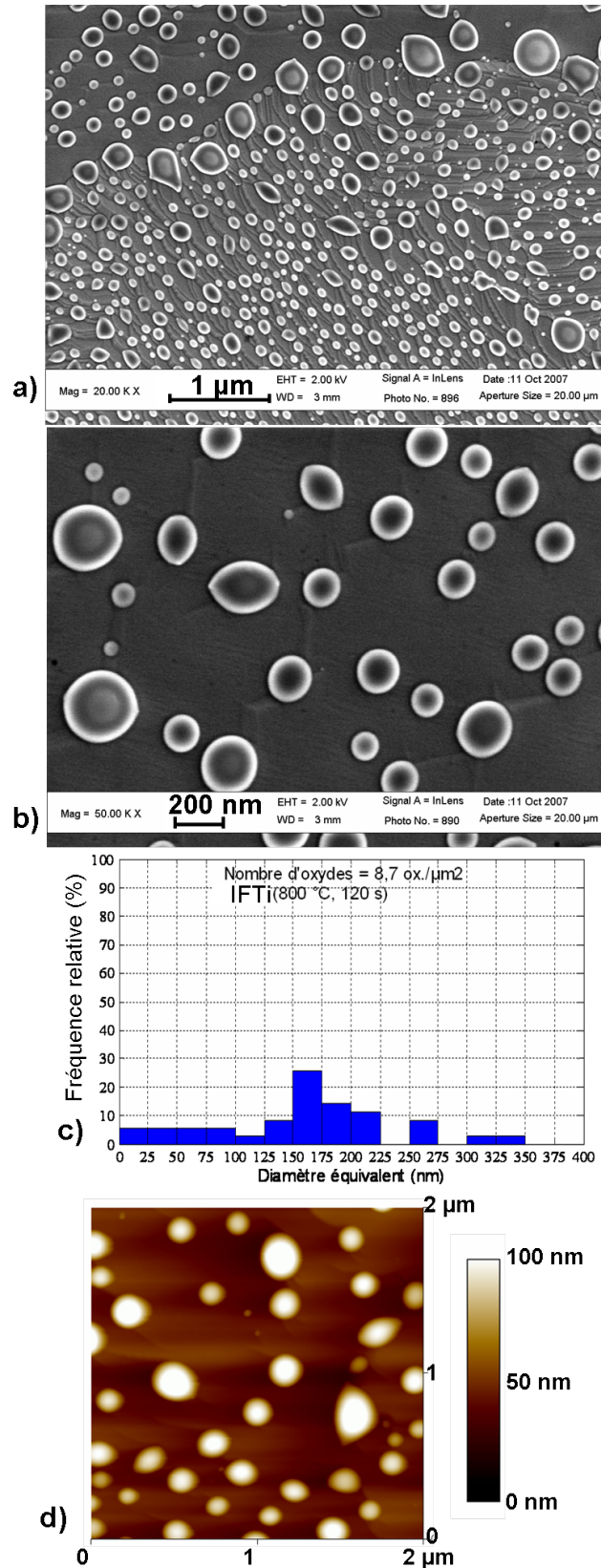


Figure 3.7 – Micrographies MEB (dimensions de l'image a) : 5,65 µm × 4,21 µm et b) : 2,15 µm × 1,36 µm), c) Distribution de diamètres équivalents de l'image MEB b) et d) Micrographie MFA, de la surface d'un acier *IFTi* recuit à 800 °C avec un palier de 120 secondes



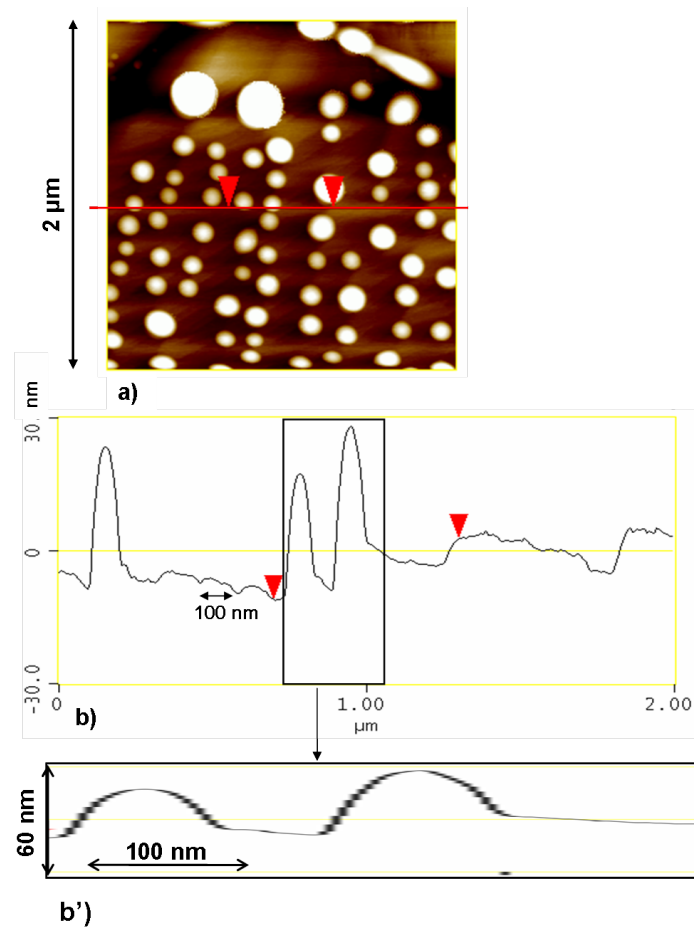


Figure 3.8 – a) Image MFA de la figure 3.6c sur laquelle est indiquée la section d'analyse par un trait rouge, et Topographie de la surface au niveau du trait rouge (b) sur une largeur de 2 μm et b') sur une largeur de 400 nm)

### 3.1.2 Étude élémentaire de l'extrême surface des échantillons [0-70 nm]

Dans cette partie, nous étudierons l'extrême surface des échantillons (les premiers 70 nanomètres) au moyen de la spectroscopie de décharge lumineuse SDL. Dans un premier temps, nous exposerons un exemple représentatif de l'allure des courbes des éléments, qui fait apparaître l'existence de trois domaines de profondeurs. Ensuite, nous nous intéresserons à l'effet des conditions du recuit sur ces profils.

#### 3.1.2.1 Comportement moyen à l'extrême surface des éléments Fe, Mn, Si, Al, B de l'acier *IFTi* après un recuit à 800 °C sans palier

Les premières dizaines de nanomètres (ordre de grandeur de la hauteur maximale des particules) des profils SDL fournissent des informations sur l'oxydation externe. Les profils SDL donnent les profils de concentration en fonction de la durée d'analyse qui est convertie en profondeur érodée en utilisant la vitesse d'érosion moyenne de  $1,84 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  (Chapitre 2.3.3). Cette valeur correspond à la vitesse moyenne d'érosion du fer, et ne tient pas compte de la vitesse d'érosion des particules. Dans cette étude, on formule l'hypothèse d'un comportement à l'érosion semblable pour chaque élément, qu'il soit dans l'oxyde ou dans la matrice, et d'une vitesse d'érosion uniforme pendant toute la durée de l'analyse.

La figure 3.9 représente ainsi les profils SDL des intensités des signaux des éléments en fonction de la profondeur (0 correspond à la surface) pour un échantillon d'acier *IFTi* recuit à 800 °C sans palier. Afin de mieux rendre compte de l'évolution des intensités des signaux des éléments, nous avons choisi deux échelles, car les intensités du fer, du manganèse et du bore (échelle de gauche) sont plus fortes que celles du silicium et de l'aluminium (échelle de droite). De plus, la figure 3.10 représente les mêmes profils SDL uniquement dans le cas des signaux du manganèse et de l'aluminium pour mettre en évidence les correspondances entre les pics.

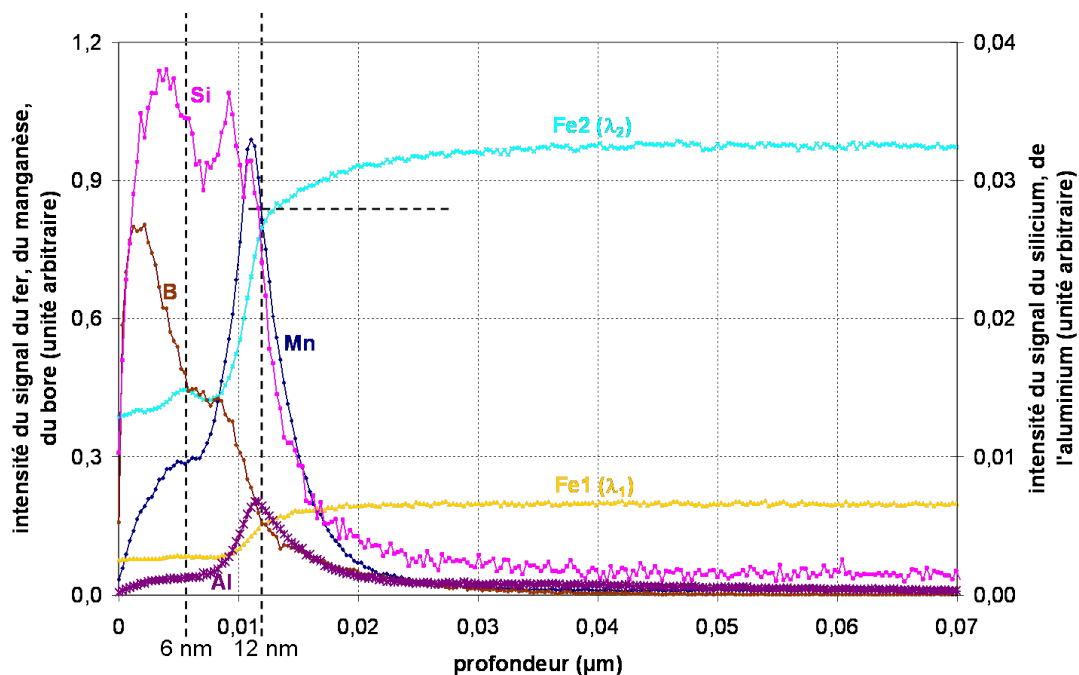


Figure 3.9 – Profils SDL des intensités des signaux du fer, du manganèse, du bore, du silicium et de l'aluminium d'un échantillon d'acier *IFTi* recuit à 800 °C sans palier

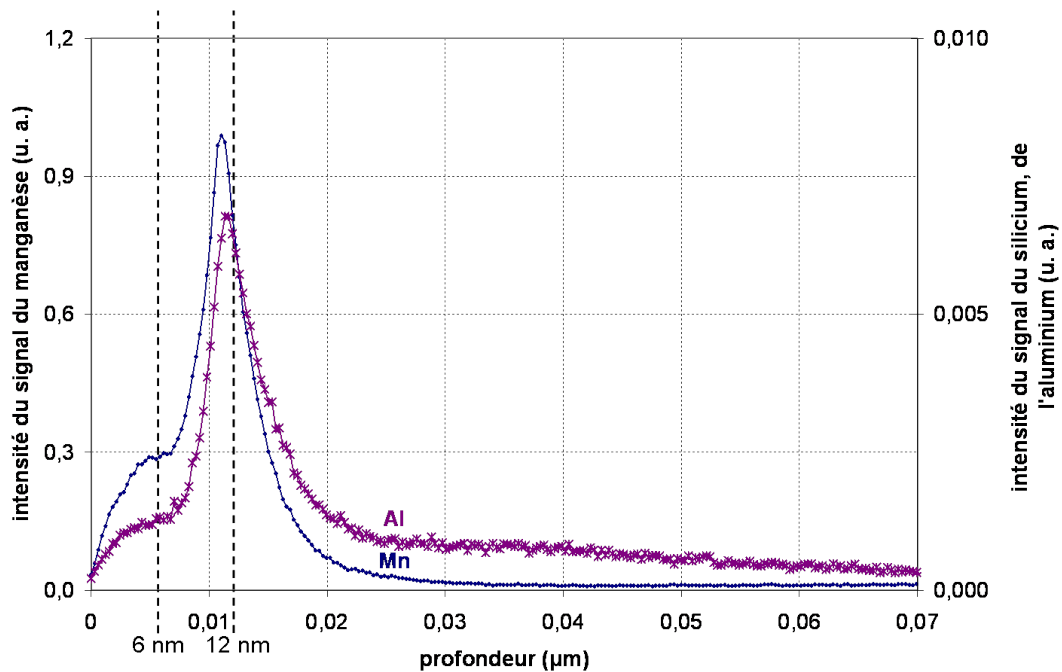


Figure 3.10 – Profils SDL des intensités des signaux du manganèse et de l'aluminium pour un échantillon d'acier *IFTi* recuit à 800 °C sans palier

La profondeur de 70 nanomètres est 3,3 fois plus grande que la hauteur maximale moyenne des précipités mesurée sur un acier recuit à 800 °C sans palier (tableau 3.1). Il est intéressant de noter que sur la figure 3.9, au-delà de 20 nanomètres, valeur qui correspond à la hauteur maximale moyenne des oxydes, l'intensité des signaux du fer se stabilise à une valeur constante.

On peut également remarquer l'allure bimodale du signal du silicium, avec l'existence de deux pics, une augmentation en deux temps pour le manganèse et l'aluminium, et un pic suivi d'une décroissance de l'intensité du signal du bore.

- On distingue donc trois tendances sur ces profils SDL jusqu'à la profondeur de l'ordre de 70 nm :
- le domaine [0-6 nm], où l'on observe une première croissance monotone des intensités des signaux du manganèse et de l'aluminium, tandis qu'apparaît un pic pour le bore et le silicium,
  - le domaine [6-12 nm], où apparaissent un deuxième temps de forte croissance pour le manganèse et l'aluminium, un second pic pour le silicium, et une décroissance de l'intensité du signal du bore,
  - le domaine [12-70 nm], où l'intensité des signaux du manganèse, du silicium, du bore et de l'aluminium décroissent pour atteindre des valeurs très faibles.

**Domaine [0-6 nm]** Dans cette première gamme de profondeurs, l'intensité du signal du fer (aux deux longueurs d'onde mesurées, Fe1 et Fe2) est à peu près constante et se stabilise à une valeur plus faible que dans le cœur de l'acier.

Dans cette zone, l'intensité du fer correspond à environ 40 % de l'intensité stabilisée du cœur de l'acier. Comme l'érosion se produit sur le fer et sur les particules, en comparant avec le taux de couverture de la surface par les oxydes (20 % pour un acier recuit à 800 °C sans palier), il semble qu'il y ait une érosion préférentielle des particules (sinon, l'intensité du fer serait proche de 80 % de l'intensité stabilisée du cœur de l'acier). Les oxydes, proéminents sur la surface, sont érodés préférentiellement par le plasma d'ions argon.

Les intensités des signaux du manganèse et de l'aluminium suivent une croissance monotone très similaire (figure 3.10). On remarque l'existence d'un pic de l'intensité du signal du silicium, légèrement décalé vers la surface de l'acier par rapport au manganèse et à l'aluminium.

On peut se demander si cette évolution relative concordante révèle la présence des oxydes mixtes de manganèse et de silicium ou de manganèse et d'aluminium. L'évolution du signal du silicium, non tout à fait en phase avec les signaux du manganèse et de l'aluminium, suggère la complexité du phénomène (présence probable d'oxydes simples et mixtes).

Le comportement du bore semble plus indépendant des autres éléments, ce qui peut justifier l'existence d'un oxyde simple tel que  $B_2O_3$ . Son intensité maximale est localisée à une distance très voisine de la surface.

**Domaine [6-12 nm]** Le relevé des valeurs des intensités des signaux à chaque borne de ce domaine pour les éléments fer, manganèse, silicium, aluminium et bore est reporté dans le tableau 3.2. Le rapport des intensités à ces deux positions est calculé en dernière ligne de ce tableau.

| profondeur (nm)   | Intensité des signaux des éléments (unité arbitraire) |       |       |       |                     |       |
|---|---|-------|-------|-------|---------------------|-------|
|   | Fe1   | Fe2   | Mn    | Si    | Al                  | B     |
| 6   | 0,085   | 0,443 | 0,290 | 0,034 | $1,3 \cdot 10^{-3}$ | 0,443 |
| 12  | 0,156   | 0,798 | 0,906 | 0,024 | $6,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,155 |
| <b>Rapport d'intensités</b><br>$\frac{I_{12nm}}{I_{6nm}}$ | 1,8   | 1,8   | 3,1   | 0,7   | 4,9                 | 0,3   |

Tableau 3.2 – Relevé des intensités des signaux des éléments fer, manganèse, silicium, aluminium et bore, aux profondeurs 6 et 12 nm

Dans ce second domaine, les deux signaux du fer, *Fe1* et *Fe2*, s'intensifient jusqu'à atteindre 80 % de leur valeur maximale à 12 nanomètres. Cette valeur correspond, dans cet exemple, à la surface sans les oxydes qui dépassent (taux de couverture de la surface par les oxydes de 20 %). Jusqu'à cette profondeur, l'érosion a eu lieu sur les particules qui sortent de la surface. La présence grandissante du fer dans cette zone suggère la diminution de l'oxydation externe des éléments comme le manganèse, le silicium, l'aluminium. Ceci concorde avec les résultats de hauteur maximale des oxydes (de l'ordre de 20 nanomètres sur ces échantillons), et suggère l'homogénéité du phénomène d'érosion de la surface.

Les teneurs en manganèse et en aluminium suivent encore une forte croissance dans cette gamme de profondeurs, puisqu'elle sont multipliées par 3,1 pour le manganèse et par 4,9 pour l'aluminium. L'intensité du signal du silicium demeure, elle, assez proche de sa valeur maximale, avec un pic, localisé au même niveau que les maxima du manganèse et de l'aluminium ( $\frac{I_{12nm}}{I_{6nm}}$  voisin de 0,7 pour Si). Il semble donc que l'allure des courbes du manganèse et de l'aluminium résulte à nouveau de l'enrichissement en un composé contenant les deux éléments, comme par exemple un oxyde mixte de manganèse et d'aluminium. L'allure du signal du silicium semble plus indépendante, malgré la coïncidence de son second pic avec les maxima des signaux du manganèse et de l'aluminium.

En ce qui concerne le signal du bore, il suit une décroissance monotone (divisé par deux), et a un comportement qui semble encore indépendant des autres éléments. Ceci suggère sa présence sous la forme de l'oxyde simple  $B_2O_3$ .

**Domaine [12-70 nm]** Dans ce troisième domaine, l'intensité de chacun des éléments, manganèse, silicium, aluminium et bore, diminue de façon monotone jusqu'à un minimum, tandis que l'intensité du signal du fer se stabilise à sa valeur maximale. On peut en déduire que les oxydes disparaissent à ces profondeurs, la teneur en éléments d'addition chute, et la composition en fer se stabilise, proche de sa composition dans le cœur de l'acier. On peut remarquer que la stabilisation du signal du fer s'opère dès une profondeur de 30 nanomètres. Si on considère une forme lenticulaire de particules, on peut supposer que la partie interne de ces particules est érodée entre 12 et 30 nanomètres.

### 3.1.2.2 Effet des conditions du recuit sur le profil du fer

La figure 3.11 représente les profils SDL des intensités du signal de fer ( $\lambda_2$ ) jusqu'à une profondeur de 70 nanomètres, pour les échantillons d'acier *IFTi* recuits à 800 °C sans palier et avec un palier de 30, 60 et 120 secondes.

On remarque que la longueur du premier palier augmente avec la durée du recuit, donc aussi avec la hauteur maximale moyenne des précipités (tableau 3.1).

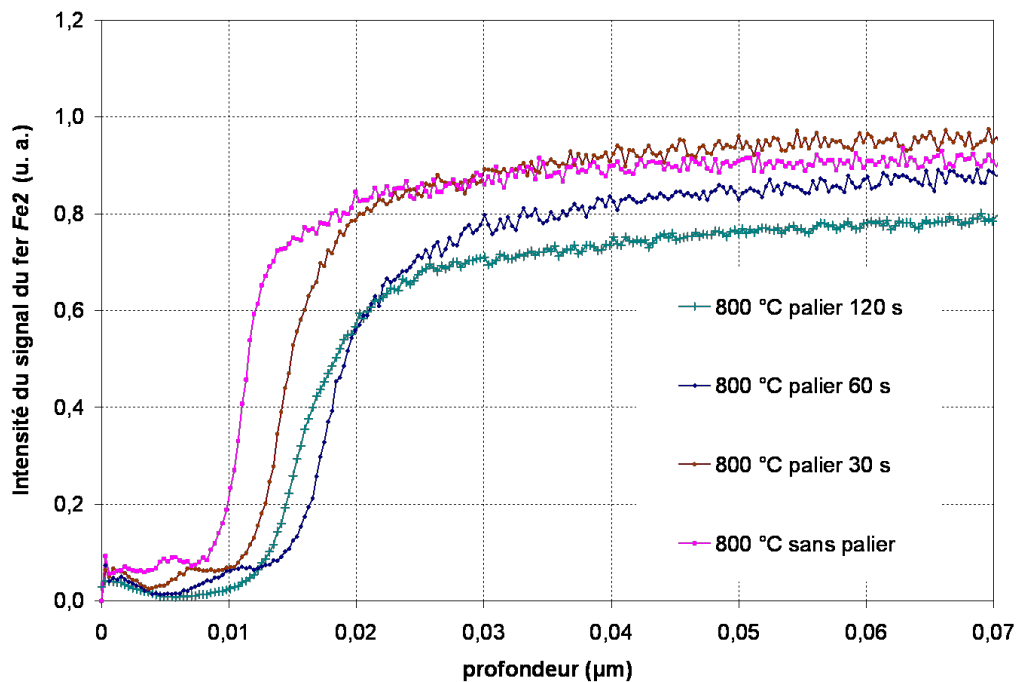


Figure 3.11 – Profils SDL de l'intensité du signal du fer pour les essais réalisés sur l'acier *IFTi* à 800 °C sans palier et avec un palier de 30, 60 et 120 secondes

### 3.1.2.3 Enrichissement surfacique en manganèse et en silicium au cours du recuit

Les figures 3.12, 3.13, 3.14 et 3.15 représentent les profils SDL des teneurs massiques en manganèse et en silicium jusqu'à une profondeur de 70 nanomètres, pour les échantillons d'acier *IFTi* recuits à des températures de 550, 600, 650, 700, 750 et 800 °C sans palier, et à 800 °C avec un palier de 30, 60 et 120 secondes. Les profils SDL d'un échantillon d'acier de référence, poli miroir et non recuit, sont également présentés sur ces figures. Sur l'échantillon témoin, non recuit, on observe une légère augmentation de la teneur en silicium à l'extrême surface, probablement liée à la grande stabilité des oxydes de silicium (silice ou  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), qui se forment spontanément en surface.

La figure 3.12 montre que, pour des échantillons chauffés jusqu'à 750 °C, la variation de teneur massique en manganèse présente un pic unique et régulier, mesuré dès 550 °C. La valeur du maximum de ce pic, sa largeur (c'est-à-dire la profondeur de l'acier érodée), augmentent avec la température du recuit (il peut s'agir d'une sursaturation ou de particules formées en surface). Sur les micrographies MEB réalisées sur ces surfaces, on n'observe pas ou peu de particules jusqu'à 700 °C. Dans ce même domaine de températures [550-750 °C], la figure 3.14 montre l'existence d'un enrichissement en silicium en surface pour chaque échantillon. Sur cette figure, on observe l'existence d'un pic unique jusqu'à 600 °C, puis à 650 °C, on observe un double pic, déjà mentionné pour la figure 3.9, le second pic coïncidant avec le pic du maximum du manganèse. À 550 et 600 °C, les comportements du manganèse et du silicium à l'extrême surface semblent indépendants, avec la présence d'un pic de silicium dès les premiers nanomètres, puis un pic de manganèse. Cependant, le signal détecté pour le silicium est très faible pour ces essais-là. L'apparition du deuxième pic du silicium dès 650 °C, au même niveau que le pic de manganèse, est l'indice d'un possible lien entre les deux éléments.

Dès 800 °C, on observe le même comportement que précédemment (figure 3.10), avec une augmentation de la teneur du manganèse en deux temps. La largeur du pic de manganèse augmente avec la température du recuit et la durée du palier, ce qui peut être lié à la hauteur des oxydes présents en surface, qui augmente elle aussi au cours du recuit (tableau 3.1). Les maxima des courbes correspondant

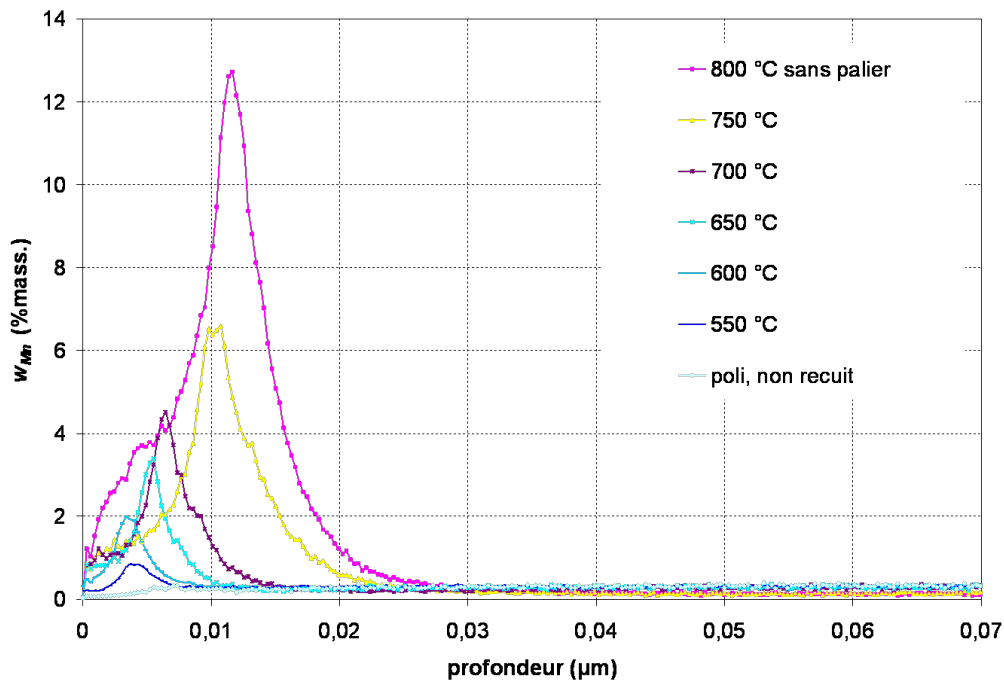


Figure 3.12 – Profils SDL de la teneur massique en manganèse pour les essais réalisés sur l'acier *IFTi* au cours de la chauffe entre 550 et 800 °C sans palier

aux recuits à 800 °C pendant 30, 60, 120 secondes atteignent des valeurs supérieures à 15 %mass., ce qui indique le fort enrichissement en manganèse en surface (plus de 30 fois la composition en manganèse initiale dans le cœur de l'acier (0,45 %mass.)).

En ce qui concerne le silicium pour les recuits à 800 °C (figure 3.15), la largeur du double pic

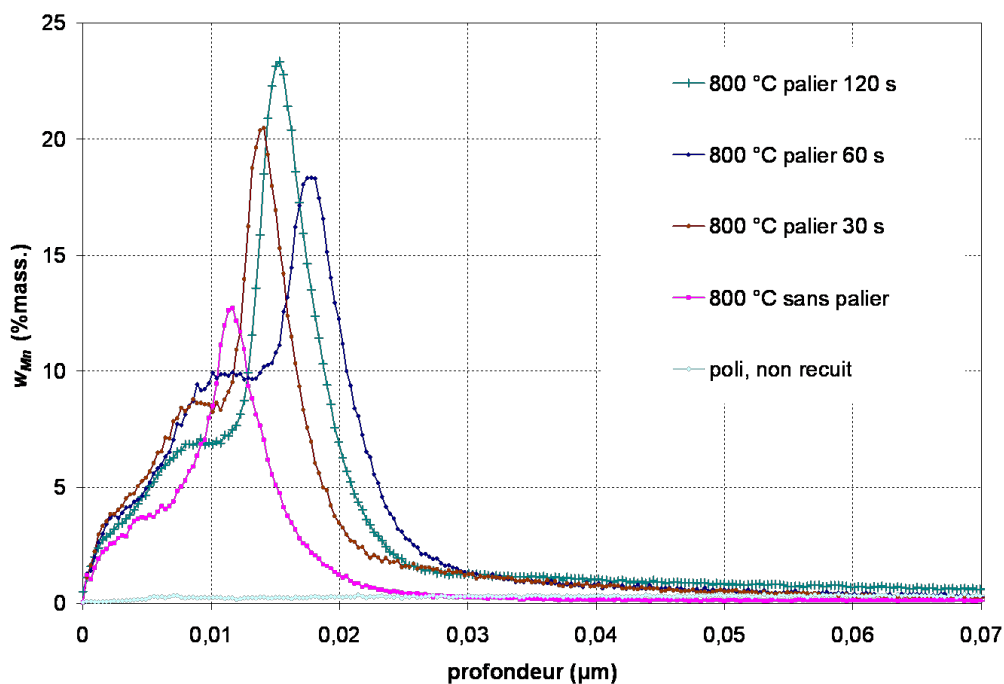


Figure 3.13 – Profils SDL de la teneur massique en manganèse pour les essais réalisés sur l'acier *IFTi* à 800 °C sans palier et avec un palier de 30, 60 et 120 secondes

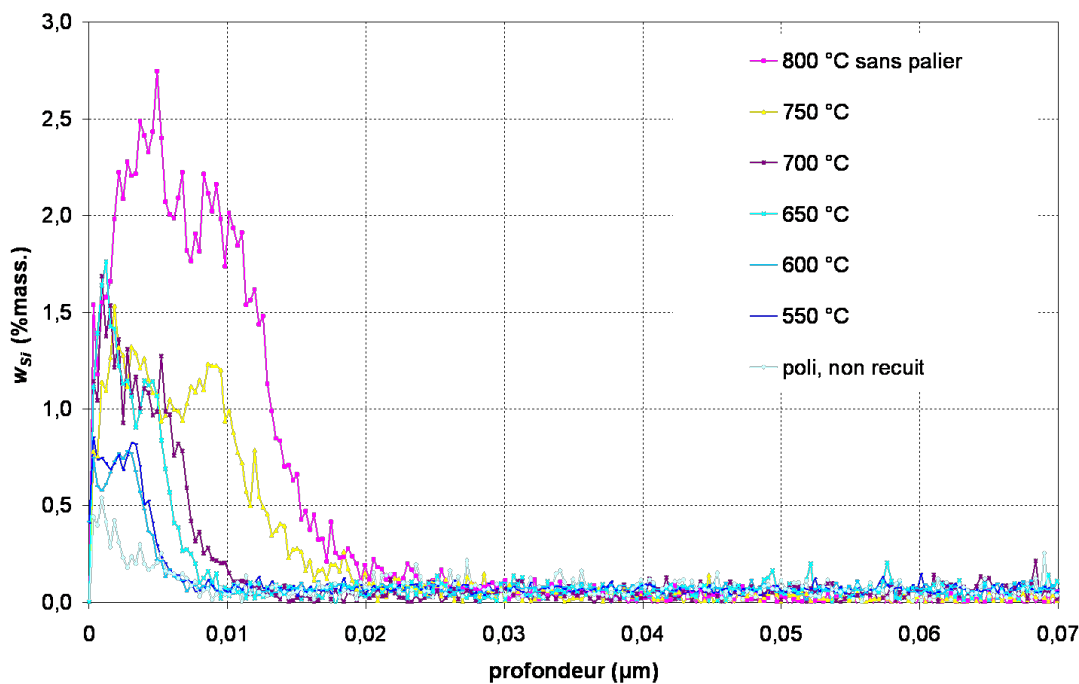


Figure 3.14 – Profils SDL de la teneur massique en silicium pour les essais réalisés sur l'acier *IFTi* au cours de la chauffe entre 550 et 800 °C sans palier

augmente avec la température et la durée du palier, ce qui suggère l'importance grandissante du phénomène d'oxydation en surface. La valeur des maxima des courbes des recuits à 800 °C est comprise entre 2 et 3 % massique. Ces valeurs correspondent à un enrichissement en silicium de 20 à 30 fois la valeur de la composition initiale dans le cœur de l'acier (0,074 %mass.).

Si on considère la masse molaire de chaque élément présent dans  $Mn_2SiO_4$  ( $M_{Mn} = 55 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M_{Si} = 28 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ ), cet oxyde contient 54 % en masse de manganèse, 14 % en masse de silicium et 32 % en masse d'oxygène. La teneur massique en manganèse dans cet oxyde est donc 3,9 fois plus importante que celle en silicium. Il peut être intéressant de comparer ce rapport aux résultats obtenus sur les figures 3.12, 3.13, 3.14 et 3.15.

D'après ces figures, la teneur massique en manganèse augmente plus rapidement que celle en silicium jusqu'à dépasser le rapport de 3,9 ( $\frac{w_{Mn}}{w_{Si}}$ ) dès 750 °C. On peut alors se demander si la correspondance du second pic de silicium et du pic de manganèse n'est pas liée à la présence d'un oxyde mixte de manganèse et de silicium.

### 3.1.2.4 Enrichissement surfacique en aluminium au cours du recuit

Les figures 3.16 et 3.17 représentent les profils SDL des intensités des signaux de l'aluminium et du bore jusqu'à une profondeur de 70 nanomètres, pour les échantillons d'acier *IFTi* recuits à une température de 800 °C sans palier, et de 800 °C avec un palier de 60 secondes.

Pour l'aluminium (figure 3.16), les échantillons recuits à 800 °C sans palier et avec un palier de 60 secondes ont une allure similaire, avec une croissance en deux temps. L'intensité du signal, au niveau de la fin de la première phase de croissance (0,006-0,008  $\mu\text{m}$ ), est multipliée par deux pour le recuit de 60 secondes. La valeur maximale de l'intensité pour ces deux essais est du même ordre de grandeur, avec un léger décalage dans le sens des profondeurs croissantes pour le recuit pendant 60 secondes. Sur la courbe (800 °C, 60 s), apparaît également une seconde composante très étalée et de faible amplitude.

De plus, la proximité des pics du manganèse et de l'aluminium suggère la possible correspondance entre les comportements de ces deux éléments, déjà mise en évidence sur la figure 3.10.

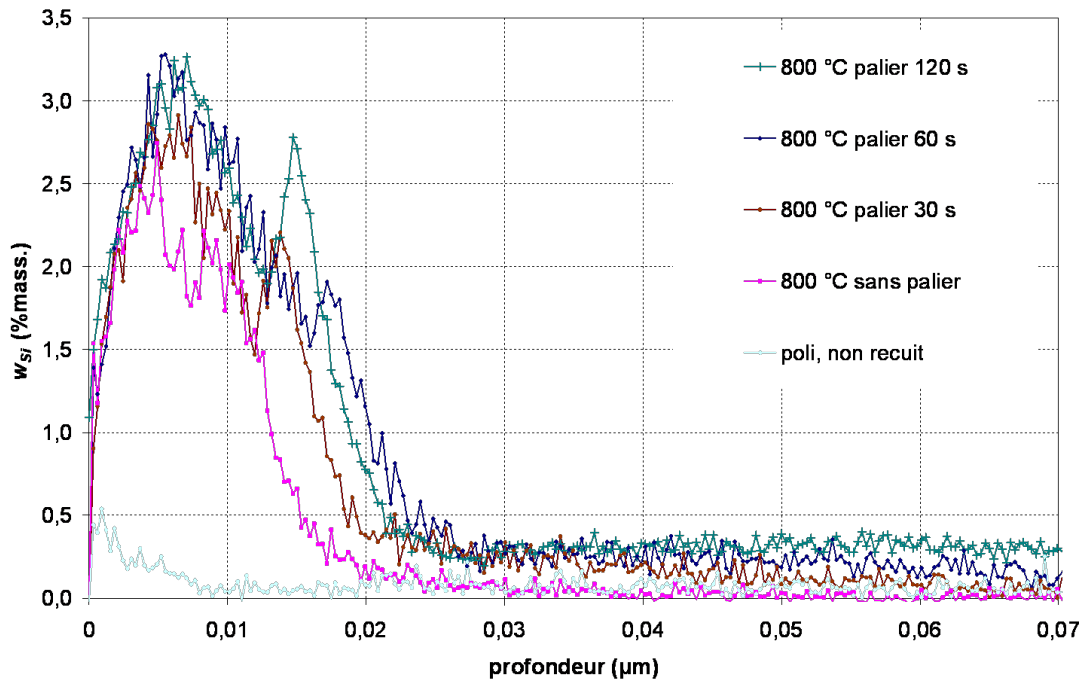


Figure 3.15 – Profils SDL de la teneur massique en silicium pour les essais réalisés sur l'acier *IFTi* à 800 °C sans palier et avec un palier de 30, 60 et 120 secondes

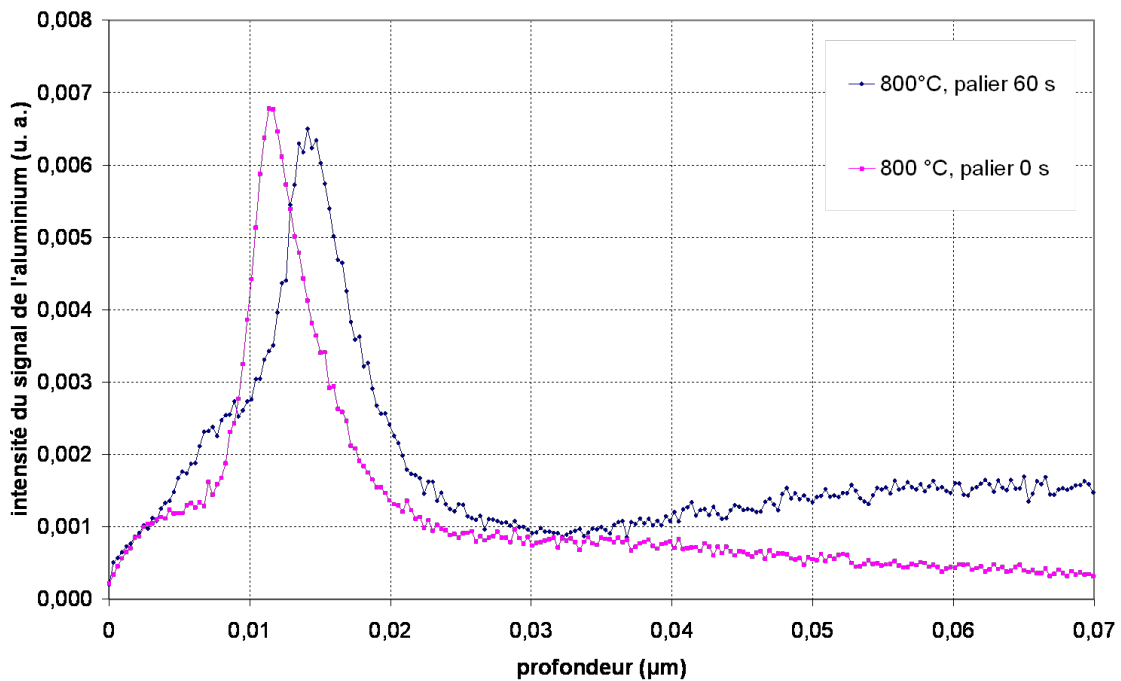


Figure 3.16 – Profils SDL de l'intensité du signal de l'aluminium pour les essais réalisés sur l'acier *IFTi* recuit à 800 °C pendant 0 et 60 secondes



### 3.1.2.5 Enrichissement surfacique en bore au cours du recuit

En ce qui concerne le bore (figure 3.17), la largeur du pic et sa hauteur augmentent avec la durée du recuit, comme dans le cas du manganèse, du silicium et de l'aluminium.

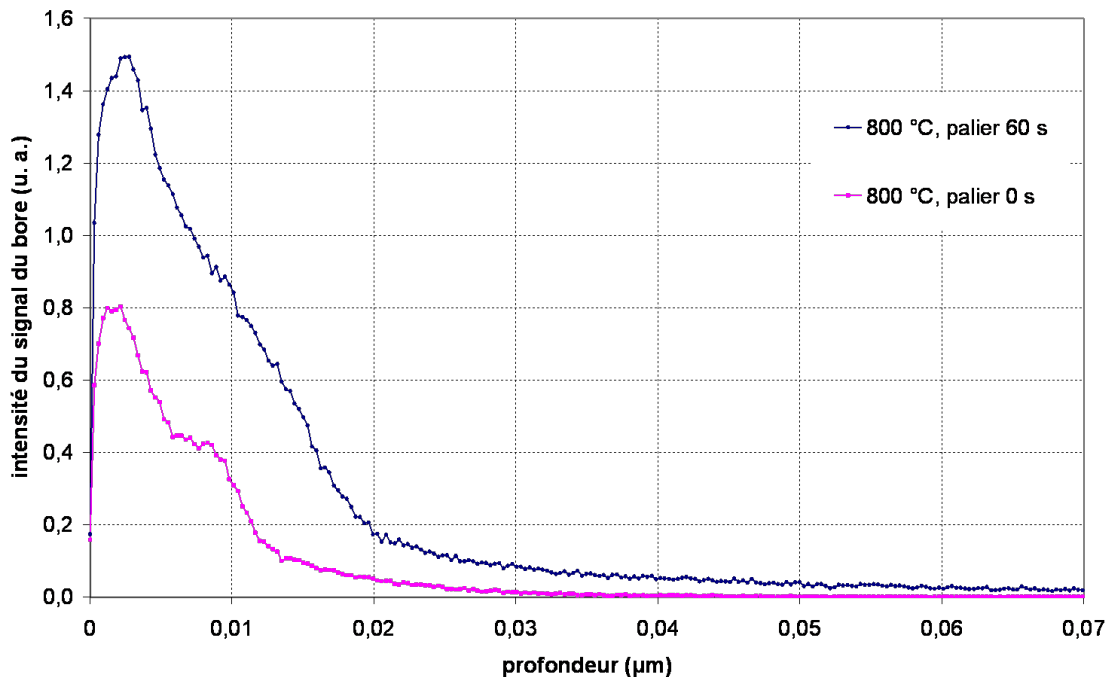


Figure 3.17 – Profils SDL de l'intensité du signal du bore pour les essais réalisés sur l'acier *IFTi* recuit à 800 °C pendant 0 et 60 secondes

### 3.1.3 Nature chimique des particules formées sur la surface

L'analyse élémentaire EDS du MEB réalisée sur les particules les plus larges extraites sur une réplique a permis de détecter la présence de nombreux éléments tels que l'aluminium, le silicium, le manganèse, et parfois le titane et le soufre, et l'absence de fer. Elle a également mis en évidence la présence de précipités tels que MnS et TiC. Dans la plupart des cas, elle ne permet cependant pas de déterminer la nature chimique des particules présentes, que nous avons donc étudiée au moyen de la microscopie électronique à transmission (MET) et de la spectroscopie de photoélectrons X (SPX).

#### 3.1.3.1 État d'oxydation du fer

Les spectres SPX obtenus sur neuf échantillons (acier *IFTi* recuit à 650, 700, 750, 800 °C sans palier, 800 °C avec un palier de 30, 60 et 120 secondes, les alliages  $Fe_{0,5}Mn_{0,1}Si$  et  $Fe_{0,1}Si$  recuits à 800 °C pendant 60 secondes) sont représentés sur la même figure pour le fer (figure 3.18), l'oxygène (figure 3.19), le manganèse (figure 3.20), le silicium (figure 3.21), l'aluminium (figure 3.22) et le bore (figure 3.23). L'analyse SPX fournit des résultats sur une profondeur d'environ trois nanomètres.

La figure 3.18 représente les spectres de photoémission des niveaux de cœur 2p du fer. L'allure des spectres entre 705 et 715 eV révèle la présence de deux pics. Le premier est situé à une énergie de liaison de 706,8 eV, et est associée au fer métallique [10,24,25,27]. Le second pic est positionné à plus haute énergie (710,3 eV) et est attribué aux oxydes de fer [10,24,25]. Ce dernier pic est la signature de la mise à l'air des échantillons après leur recuit.

On remarque que pour l'alliage binaire  $Fe_{0,1}Si$  et l'acier *IFTi* recuit pendant 120 secondes, le pic associé au fer métallique est plus important. Cette particularité pourrait s'expliquer par la durée écoulée entre les essais de recuits et la mise en œuvre de l'analyse SPX, plus courte pour ces

deux essais. De plus, une légère érosion est mise en œuvre avant l'analyse, et suffit à découvrir le fer métallique pour ces deux échantillons (qui possèdent une épaisseur d'oxydes de fer plus faible). Les spectres de photoémission des niveaux de cœur 1s de l'oxygène, représentés sur la figure 3.19, peuvent donc être exploités uniquement dans ces deux cas, car l'oxydation des éléments comme le manganèse, le silicium, le bore ou l'aluminium est peu masquée par l'oxydation du fer, contrairement aux autres essais (le taux de couverture des particules d'oxydes des éléments d'alliages étant voisin de 25 % d'après les résultats de surface décrits précédemment, celui des oxydes de fer peut donc atteindre 75 %).

Sur les spectres O 1s des échantillons ayant été le moins en contact avec l'air, le *Fe0,1Si* et l'*IFTi* recuit pendant 120 secondes, on note la présence d'un pic principal, localisé à une énergie de liaison de 530,4 eV. Celui-ci peut donc être attribué aux liaisons Fe-FeO rendant compte de l'oxydation du fer (de l'ordre de 530,1 eV [24]), mais peut également être associée à l'oxydation du manganèse ( $530,5 \pm 0,3$  eV [14,24]) dans le cas de l'acier *IFTi*. Le second pic, de plus forte énergie de liaison, rend vraisemblablement compte de l'oxydation d'éléments d'alliage étudiée plus loin.

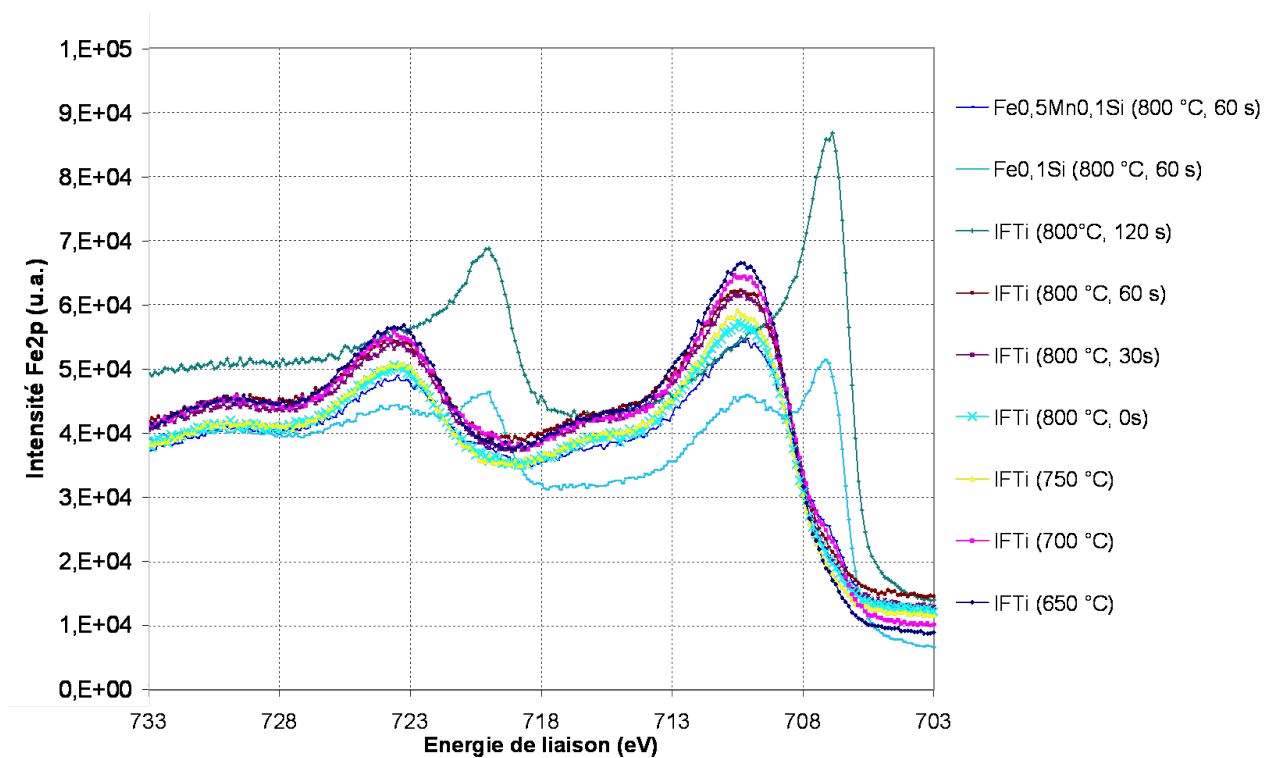


Figure 3.18 – Spectres de photoémission des niveaux de cœur 2p du fer pour les neuf échantillons

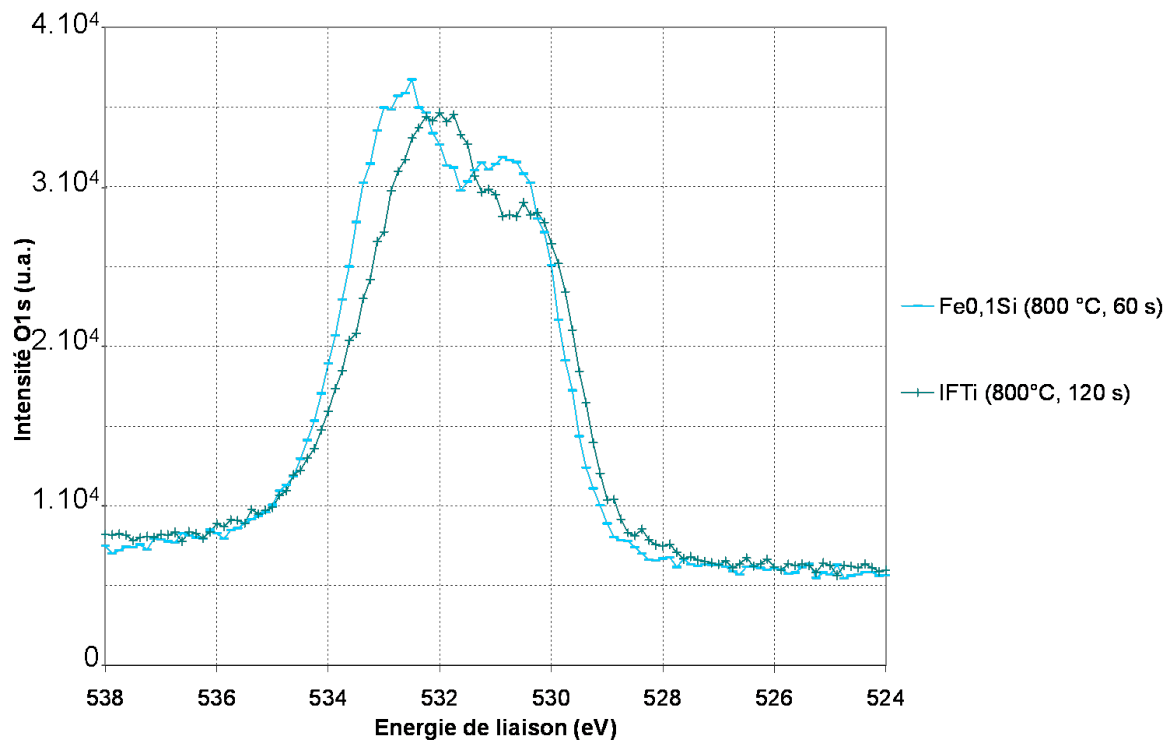


Figure 3.19 – Spectre de photoémission des niveaux de cœur 1s de l'oxygène pour les échantillons *Fe<sub>0,1</sub>Si* et *IFTi* recuit pendant 120 secondes

### 3.1.3.2 Résultats expérimentaux sur l'acier industriel *IFTi*

**État des liaisons chimiques du manganèse et du silicium** Les figures 3.20 et 3.21 représentent les spectres de photoémission des niveaux de cœur 2p du manganèse et du silicium. L'allure des spectres Mn 2p et Si 2p révèlent un léger décalage des pics au cours du recuit dans les domaines [640-645 eV] pour Mn (le décalage est identique sur la composante Mn2p de plus forte énergie de liaison) et [102-104 eV] pour Si vers de plus fortes énergies de liaison. Dans le tableau 3.3, sont répertoriées les énergies de liaison caractéristiques de Mn 2p, Si 2p, et O 1s (la seconde composante O 1s de l'essai sur l'alliage binaire *FeSi* et sur l'acier *IFTi* (800 °C, 120 secondes)) mesurées pour chaque échantillon.

D'après de précédentes études, l'énergie de liaison caractéristique de l'oxyde de manganèse MnO est de l'ordre de  $641,7 \pm 0,5$  eV pour Mn 2p [10, 14, 20, 24, 25, 27, 28, 30]. La composante Mn 2p associée aux oxydes mixtes de manganèse et de silicium,  $Mn_2SiO_4$  ou  $MnSiO_3$ , a une énergie de liaison légèrement plus forte ( $642,0 \pm 0,4$  [14, 20, 28]), la composante O 1s correspondante a, elle aussi, une énergie de liaison plus forte ( $531,4 \pm 0,4$  [14]) que celle attribuée à l'oxyde simple de manganèse MnO ( $530,5 \pm 0,3$  eV [14, 24]). L'énergie de liaison associée au silicium de l'oxyde mixte ( $102,6 \pm 0,2$  eV [14, 28]) est plus faible que celle de la silice ( $103,9 \pm 0,6$  eV [20, 24, 27, 28]).

Sur les spectres Mn 2p de la figure 3.20, correspondant à différents moments du recuit de l'acier commercial *IFTi*, on observe une évolution « chronologique » des graphes. En effet, plus le recuit avance, plus l'intensité du signal mesuré (relié à des informations quantitatives) est importante (le signal détecté est très faible dans le cas du recuit à 650 °C, puis augmente significativement avec la température, et les intensités correspondant aux recuits de 60 et 120 secondes sont du même ordre de grandeur) et plus l'énergie de liaison est forte (de 641,8 eV pour un recuit à 650 °C à 642,8 eV pour un recuit à 800 °C avec un palier de 120 secondes). Sur les spectres Si 2p de la figure 3.21, le bruit mesuré lors de l'analyse rend plus difficile la comparaison du comportement de l'acier *IFTi* à différents moments du recuit. Les valeurs d'énergie de liaison reportées dans le tableau 3.3 sont peu précises.

Le décalage progressif du spectre Mn 2p vers des énergies de liaison plus fortes suggère l'évolution d'un état d'oxydation du manganèse principalement composé de l'oxyde simple MnO pour un recuit

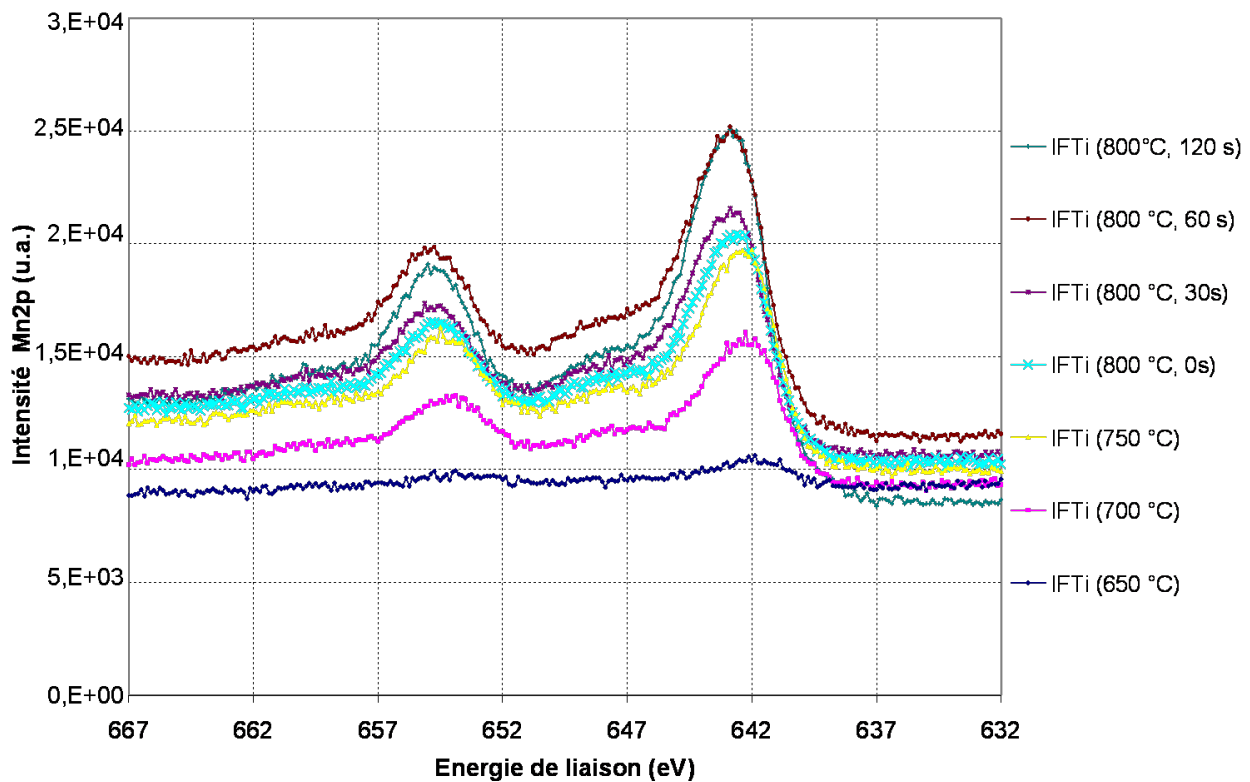


Figure 3.20 – Spectres de photoémission des niveaux de cœur 2p du manganèse pour l'IFTi et le  $Fe_{0,5}Mn_{0,1}Si$

|                      | Énergie de liaison (eV) |       |             |
|----------------------|-------------------------|-------|-------------|
|                      | Mn 2p                   | Si 2p | O 1s        |
| IFTi (650 °C)        | 641,8                   | 102,8 | non mesurée |
| IFTi (700 °C)        | 642,2                   | 102,4 | non mesurée |
| IFTi (750 °C)        | 642,2                   | 102,4 | non mesurée |
| IFTi (800 °C)        | 642,5                   | 102,6 | non mesurée |
| IFTi (800 °C, 30 s)  | 642,8                   | 103,1 | non mesurée |
| IFTi (800 °C, 60 s)  | 642,8                   | 103,1 | non mesurée |
| IFTi (800 °C, 120 s) | 642,8                   | 102,7 | 532,0       |
| FeSi (800 °C, 60 s)  | ∅                       | 103,3 | 532,6       |

Tableau 3.3 – Tableau des énergies de liaison mesurées pour chaque échantillon

à 650 °C, vers un état d'oxydation plus complexe après un recuit à 800 °C pendant 120 secondes, probablement composé de l'oxyde simple MnO et d'oxydes mixtes comme  $Mn_2SiO_4$ ,  $MnSiO_3$  ou  $MnAl_2O_4$ . Ceci est cohérent avec les valeurs des énergies de liaison caractéristiques des spectres Si 2p, qui sont plus faibles que celle de la silice ( $103,9 \pm 0,6$  eV), et suggèrent la présence d'une contribution des oxydes mixtes et éventuellement d'une contribution de la silice [20,24,27,28]. De plus, l'énergie de liaison caractéristique du spectre O 1s de l'essai recuit à 800 °C pendant 120 secondes, est plus faible (532,0 eV) que celle obtenue sur l'alliage binaire (532,6 eV associée principalement à la silice ou à  $Fe_2SiO_4$ ).

Il semble donc que les oxydes majoritaires qui se forment sur la surface de l'acier IFTi soient MnO et  $Mn_2SiO_4$  (ou  $MnSiO_3$ ) et/ou  $MnAl_2O_4$ , et que l'oxyde simple MnO se forme en premier.

La présence de MnO et/ou d'oxydes complexes dans les conditions de notre étude (composition en manganèse et en silicium de l'acier IFTi,  $w'_{Si} \approx 0,15$ ,  $PR = -40$  °C) est en accord avec les résultats déjà publiés et présentés sur la figure 1.5 dans le chapitre 1.

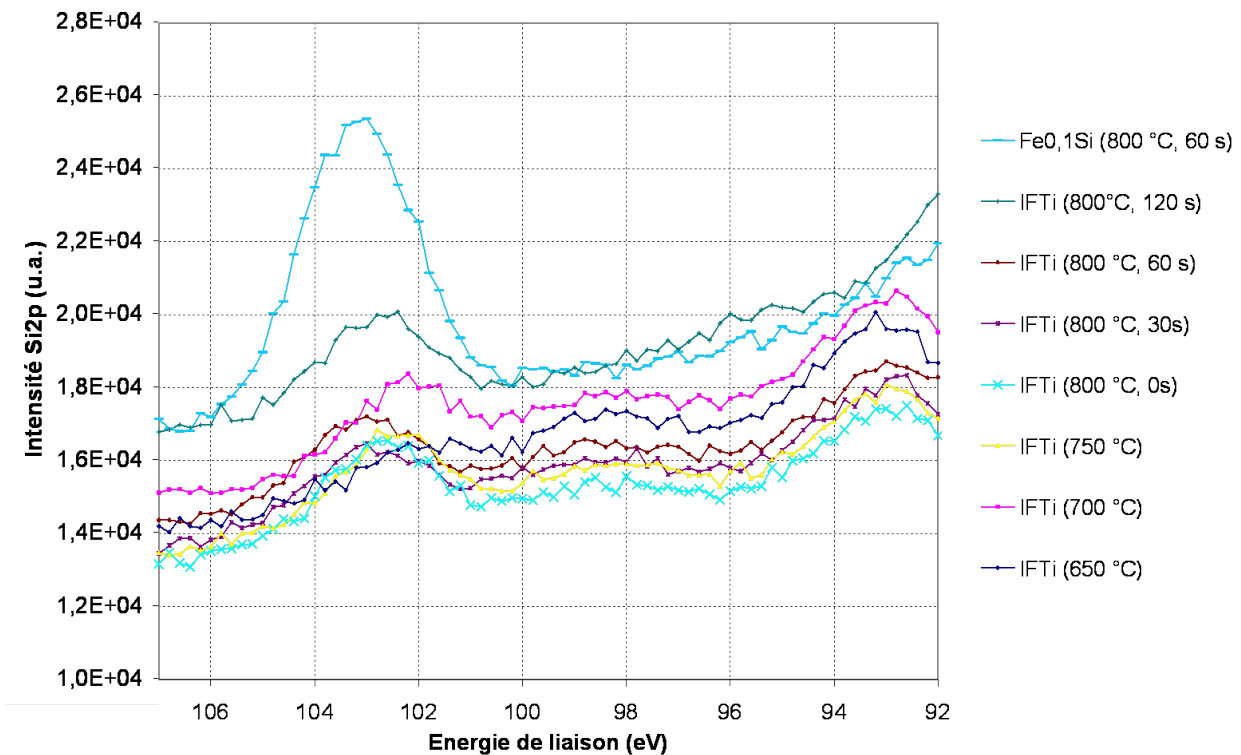


Figure 3.21 – Spectres de photoémission des niveaux de cœur 2p du silicium pour les neuf échantillons

**État des liaisons chimiques de l'aluminium et du bore** Les figures 3.22 et 3.23 représentent les spectres de photoémission des niveaux de cœur 2p de l'aluminium et 1s du bore.

Le bruit des mesures sur les spectres Al 2p est important, mais on soupçonne l'existence d'un pic principal sur les essais sur l'acier commercial *IFTi*, localisé à une énergie de liaison voisine de 75 eV. Cette valeur est caractéristique de l'état oxydé de l'aluminium, sous la forme simple  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou complexe  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  [14, 30]. La présence de ces oxydes est en accord avec les études réalisées précédemment [7, 14, 20].

Les spectres de photoémission des niveaux de cœur 1s du bore révèlent l'existence d'un pic mesuré sur la surface de l'acier commercial *IFTi* dès que le recuit dépasse 700 °C, localisé à une énergie de liaison de 193,0 eV. Cette valeur est caractéristique de l'oxyde de bore  $\text{B}_2\text{O}_3$  [13, 20]. Ceci est en accord avec les résultats déjà publiés [6, 7, 13, 15, 17, 20, 35, 37].

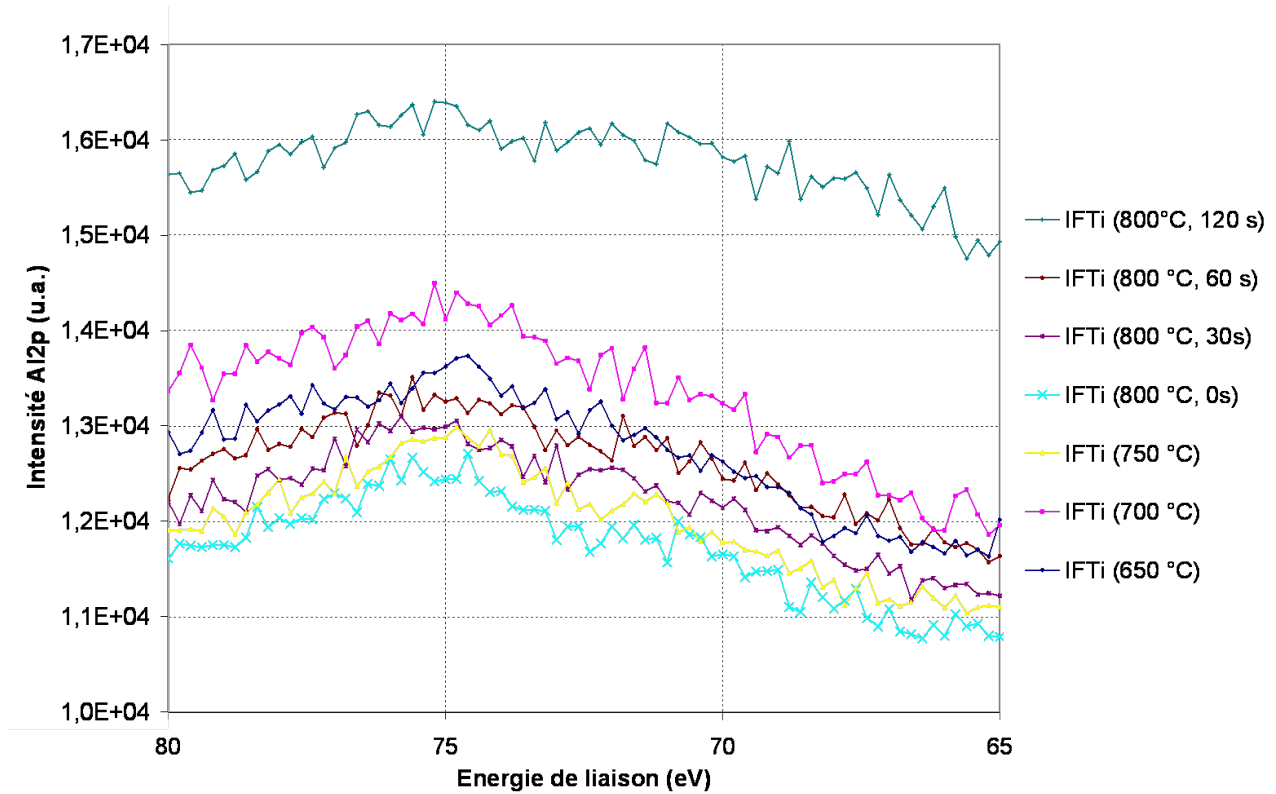


Figure 3.22 – Spectres de photoémission des niveaux de cœur 2p de l'IFTi

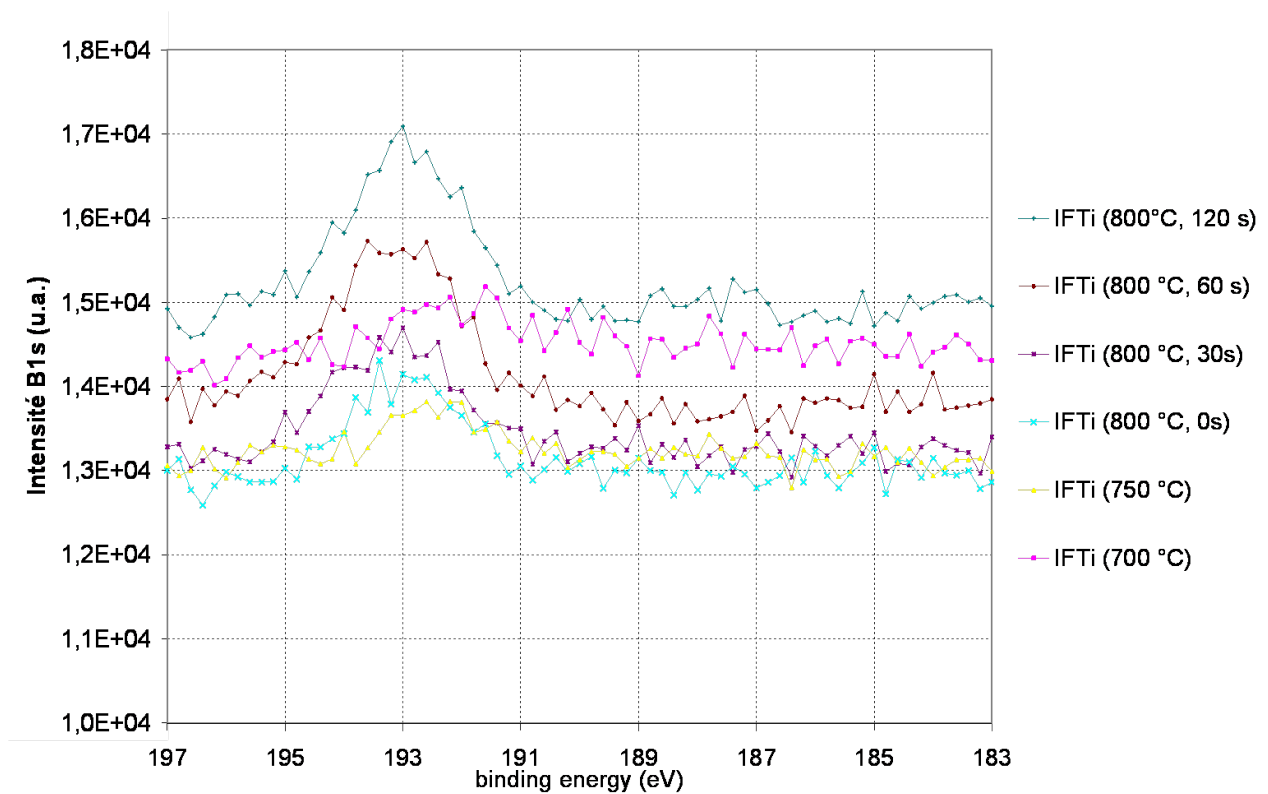


Figure 3.23 – Spectres de photoémission des niveaux de cœur 1s du bore pour l'IFTi

### 3.1.3.3 Structure interne des particules

L'observation des particules d'oxydes au MET est difficile à cause de la petite taille des particules, qui sont elles-mêmes composées de plusieurs parties d'orientation ou de nature différentes, qui génèrent un signal de diffraction faible. Il faut donc une aire de sélection suffisamment grande pour obtenir des points ou anneaux de diffraction visibles. En conséquence, les champs sombres obtenus sont composés d'une multitude de petites zones diffractant étalées sur toute la surface et les clichés de diffraction sont sous la forme d'anneaux. La plupart du temps, la caractérisation d'une seule particule est compliquée par la présence de tâches de diffraction parasites.

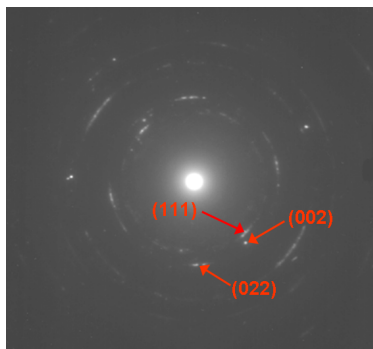


Figure 3.24 – Cliché de diffraction expérimental représentant des parties d'anneaux, attribués aux premiers plans de diffraction (111), (002) et (022) de l'oxyde de manganèse MnO

La figure 3.24 représente un cliché de diffraction obtenu sur l'acier *IFTi* recuit à 800 °C pendant 60 secondes, correspondant aux premiers plans de diffraction (111), (002) et (022), de l'oxyde de manganèse MnO. Certains clichés de diffraction ont également des tâches de diffraction caractéristiques de la silice SiO<sub>2</sub>, de l'oxyde de manganèse et d'aluminium MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ainsi que de l'oxyde d'aluminium Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De plus, certaines tâches de diffraction ont été repérées tout près du faisceau transmis et sont caractéristiques de larges paramètres de maille. La mesure de ces faibles distances a révélé la présence occasionnelle de particules d'oxydes de manganèse et de silicium Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (larges paramètres de maille par rapport à la silice ou à MnO par exemple).

Les répliques des surfaces de l'acier *IFTi* recuit à 750 °C et à 800 °C sans palier ont également été analysées au MET. A 750 °C, l'oxyde de manganèse MnO, la silice, l'oxyde de bore B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et l'oxyde de manganèse et de silicium Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> sont déjà présents. La figure 3.25 représente un cliché de diffraction obtenu sur l'acier *IFTi* recuit à 750 °C sans palier. D'après les mesures des distances entre les spots de diffraction, ce cliché s'apparente à l'oxyde de bore B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (orthorhombique) dans la direction d'incidence des électrons [001]. On retrouve ces oxydes ainsi que l'oxyde de manganèse et d'aluminium MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sur la réplique d'une surface recuite à 800 °C sans palier.

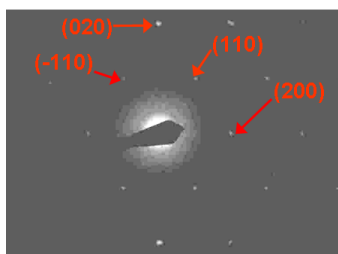


Figure 3.25 – Cliché de diffraction expérimental attribué à l'oxyde de bore B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la direction d'incidence électronique [001]

L'observation au MET des alliages de laboratoire ternaires est plus aisée. La présence de deux ou trois éléments principaux, (le fer, le manganèse et le silicium) réduit en effet le nombre d'oxydes possibles.

Sur ces répliques, nous avons observé la présence de deux oxydes principaux, l'oxyde de manganèse MnO et l'oxyde de manganèse et de silicium  $Mn_2SiO_4$ . La figure 3.26 représente un cliché de diffraction expérimental obtenu sur une réplique de la surface de l'alliage  $Fe_{0,5}Mn_{0,1}Si$  recuit à 800 °C pendant 60 secondes, et la simulation de la diffraction des électrons de l'oxyde mixte de manganèse et de silicium  $Mn_2SiO_4$  (orthorhombique) dans la direction d'incidence des électrons [100] au moyen du logiciel JEMS [85].

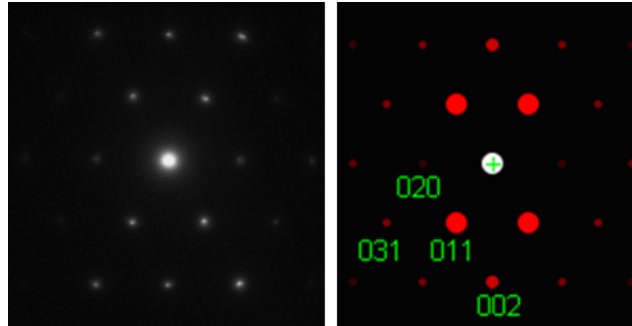


Figure 3.26 – Cliché de diffraction expérimental et simulation de la diffraction des électrons de l'oxyde mixte de manganèse et de silicium  $Mn_2SiO_4$  dans la direction d'incidence des électrons [100] au moyen du logiciel JEMS [85]

En réalisant un champ sombre au moyen du MET, c'est-à-dire en sélectionnant une tâche de diffraction (qui, elle-même correspond à un plan de diffraction d'une espèce) du cliché expérimental obtenu, on obtient, en mode image, le lieu de la zone concernée par ce plan de diffraction. Sur certaines particules globulaires, on remarque alors un découpage de la particule en plusieurs parties d'orientation ou de nature d'oxyde différente. Cette observation est commune à l'acier *IFTi* et aux alliages de laboratoires binaire et ternaires.

La figure 3.27 présente l'image de la surface et trois champs sombres obtenus sur des clichés de diffraction différents de la même particule, et illustre ce dernier phénomène sur un exemple de particule d'oxyde obtenue sur la réplique de la surface de l'alliage  $Fe_{0,5}Mn_{0,1}Si$  recuit à 800 °C pendant 60 secondes. La structure interne de ces particules globulaires est donc composée de plusieurs parties d'orientation ou de nature différentes.

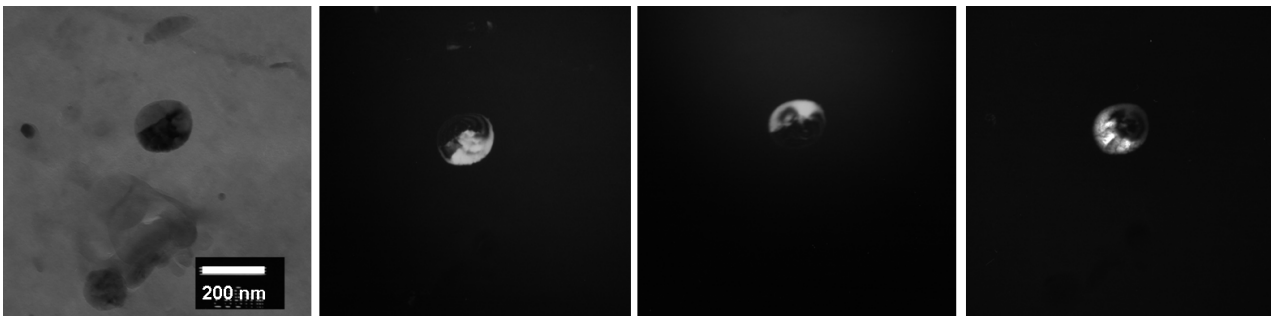


Figure 3.27 – Champ clair et champs sombres correspondants obtenus lors de la diffraction électronique d'une particule globulaire sur la réplique de la surface de l'alliage  $Fe_{0,5}Mn_{0,1}Si$  recuit à 800 °C pendant 60 secondes

### 3.1.4 Récapitulation

La figure 3.28 présente les principaux résultats sur le comportement moyen de l'oxydation externe au cours du recuit. Les analyses du MEB et de l'AFM ont permis de déterminer des caractéristiques géométriques des particules, tandis que la SDL (70 premiers nanomètres), la SPX et le MET donnent des informations sur la nature chimique des particules.



| Température (°C) | 550 °C $\xrightarrow{\text{chauffe}}$ 800 °C (0 s) $\xrightarrow{\text{palier}}$ 800 °C (120 s)   |  |
|------------------|---|--|
| MEB-AFM          |   |  |
| SDL              | Évolution concordante des signaux du manganèse et de l'aluminium (et peut-être du silicium)<br>Érosion préférentielle des particules (par rapport au fer) |  |
|                  | $W_{Mn, max} \approx 1 \text{ \%mass.}$<br>$W_{Si, max} \approx \text{l.d.}$<br>profondeur $x \approx 4 \text{ nm}$                                       | $W_{Mn, max} \approx 13 \text{ \%mass.}$<br>$W_{Si, max} \approx 2,3 \text{ \%mass.}$<br>$x \approx 12 \text{ nm}$   |
| SPX              | <b>MnO</b> , SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,<br>MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ti<br>non analysé)  | <b>MnO</b> , SiO <sub>2</sub> ,<br><b>Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/MnSiO<sub>3</sub></b> ,<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(Ti non analysé) |
| MET              | Structure interne complexe des oxydes, composés de plusieurs parties<br>d'orientation ou de nature différentes  |  |
|                  | non analysé   | MnO, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> détectés  |

Figure 3.28 – Principaux résultats obtenus sur l'oxydation externe au cours du recuit

D'après les résultats de cette première partie sur l'oxydation externe, les précipités germent en surface à 700 °C environ. Ensuite, les particules croissent et coalescent au cours du recuit, puisque leur diamètre équivalent augmente et la densité surfacique des oxydes diminue. Les oxydes formés sont MnO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, MnSiO<sub>3</sub> et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et il semble que MnO se forme avant les oxydes mixtes MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> et MnSiO<sub>3</sub>.

Au vu de ces résultats sur l'oxydation externe, il sera intéressant d'étudier ce phénomène localement dans le chapitre 4. On a pu remarquer qu'il existe un effet de l'orientation des grains de la ferrite (ce qui donne des valeurs élevées des écarts-types des caractéristiques géométriques).

## 3.2 Oxydation interne

Les profils SDL présentés dans cette section sont les mêmes que ceux du paragraphe 3.1.2 à une plus grande profondeur. Afin de rendre compte de l'oxydation interne, on s'intéresse à des profondeurs au-delà des premières dizaines de nanomètres (correspondant aux hauteurs moyennes des oxydes) jusqu'à un à deux micromètres.

Dans un premier temps, nous exposerons un exemple représentatif de l'allure des courbes du fer, du manganèse, de l'aluminium, du silicium et du bore, pour l'acier *IFTi* recuit à 800 °C sans palier. Ensuite, nous nous intéresserons à l'effet des conditions du recuit sur ces profils.

### 3.2.1 Comportement en profondeur du fer, du manganèse, du silicium, de l'aluminium et du bore de l'acier *IFTi* recuit à 800 °C sans palier

Les figures 3.29, 3.30 et 3.31 représentent l'évolution des intensités des signaux du fer et du manganèse (figure 3.29), du manganèse et de l'aluminium (figure 3.30), du manganèse, du silicium et du bore (figure 3.31) dans un échantillon d'acier *IFTi* recuit à 800 °C sans palier.

### 3.2.1.1 Comportement en profondeur du fer dans l'acier recuit à 800 °C sans palier

L'intensité des signaux du fer est stable au-delà d'une profondeur de 50 nanomètres (figure 3.29). On observe cependant un léger appauvrissement s'étalant de 50 à environ 620 nanomètres. On peut se demander si cette variation est liée au phénomène d'oxydation interne, ou si c'est un artefact de mesure.

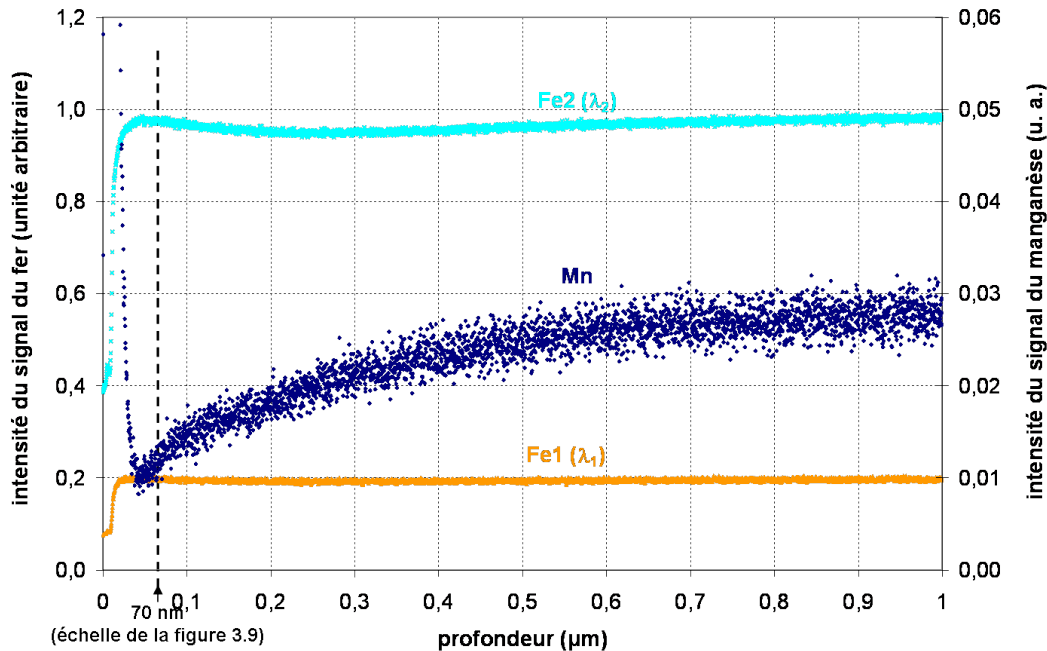


Figure 3.29 – Profils SDL des intensités des signaux du fer (échelle de gauche) et du manganèse (échelle de droite) d'un échantillon d'acier *IFTi* recuit à 800 °C sans palier

### 3.2.1.2 Profondeur d'oxydation du manganèse et de l'aluminium dans l'acier recuit à 800 °C sans palier

Les allures des profils du manganèse et de l'aluminium sont semblables (figure 3.30), avec une importante décroissance (pouvant correspondre à l'oxydation externe exposée précédemment), et une zone d'appauvrissement (connue sous le nom anglais de *depletion zone*), puis une augmentation en manganèse et en aluminium plus lente jusqu'à la concentration dans le cœur de l'acier. Ce profil de concentration illustre l'appauvrissement en espèce oxydable du cœur de l'acier, lié à la ségrégation des éléments vers la surface. L'allure de ces courbes est caractéristique du phénomène de diffusion et d'oxydation interne, décrit par Wagner [44]. Leur minimum est localisé au voisinage de 70 nanomètres pour le manganèse et vers 100 nanomètres pour l'aluminium. Cette valeur s'apparente à la profondeur d'oxydation  $\xi(t)$ , c'est-à-dire le lieu de précipitation des oxydes. Dans ce cas, la profondeur d'oxydation de l'aluminium est supérieure à celle du manganèse.

### 3.2.1.3 Profondeur d'oxydation du silicium et du bore dans l'acier recuit à 800 °C sans palier

Le bruit des mesures sur le silicium et le bore est très important (figure 3.31). Il est même difficile de dégager des informations concernant le bore. On distingue l'allure de la courbe du silicium, dont les variations sont similaires à celles du manganèse et de l'aluminium. La valeur minimale moyenne de l'intensité du signal du silicium semble d'ailleurs coïncider avec celle du manganèse, au voisinage de 70 nm.

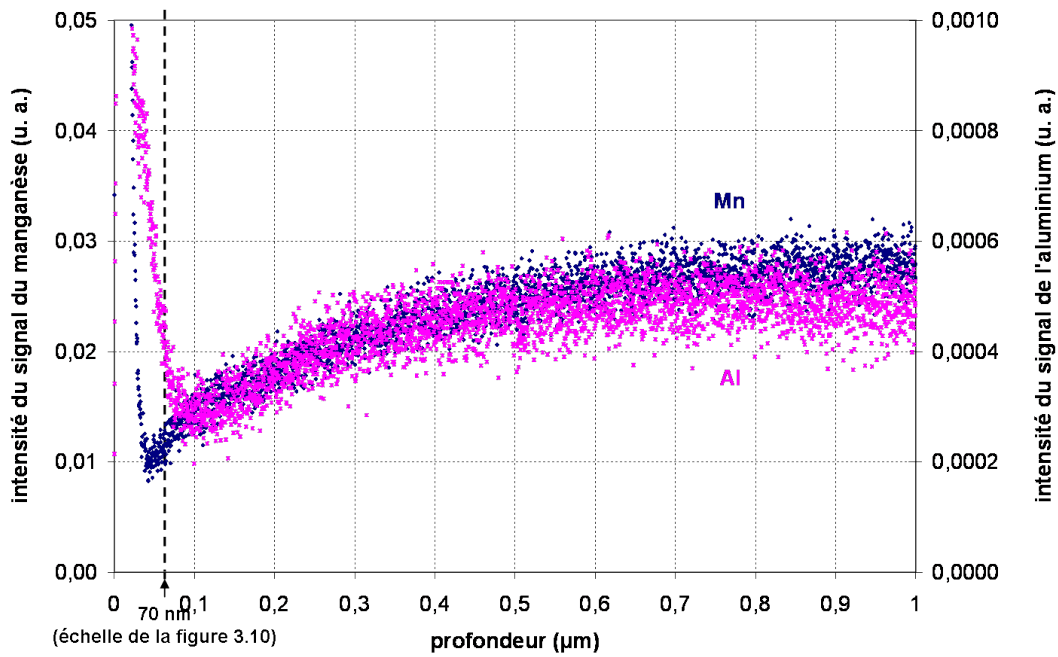


Figure 3.30 – Profils SDL des intensités des signaux du manganèse (échelle de gauche) et de l'aluminium (échelle de droite) d'un échantillon d'acier *IFTi* recuit à 800 °C sans palier

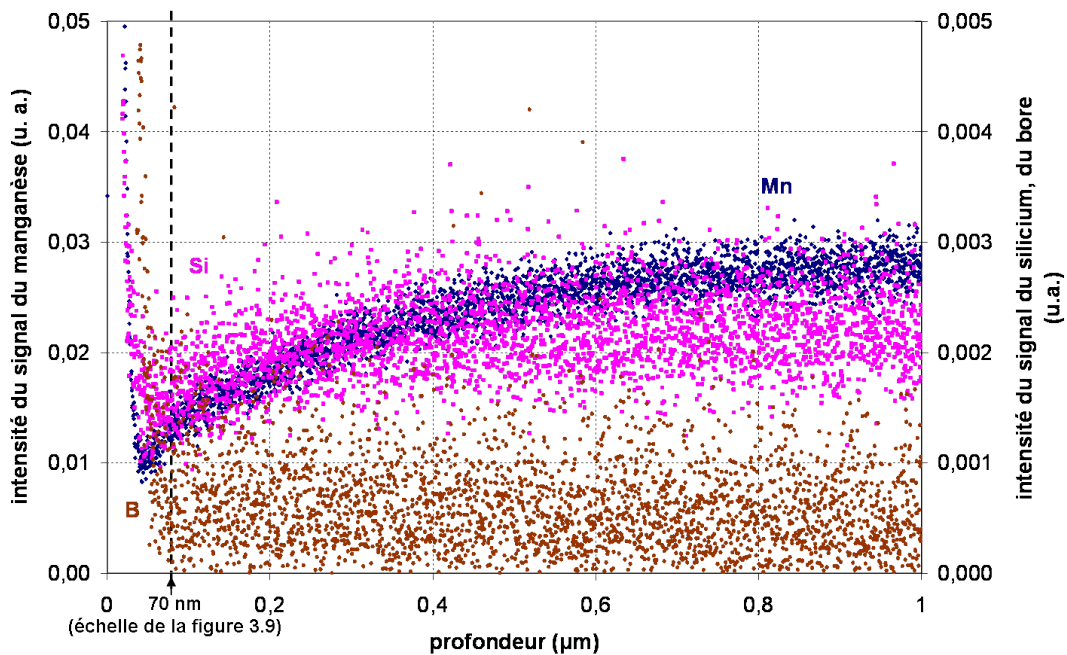


Figure 3.31 – Profils SDL des intensités des signaux du manganèse (échelle de gauche), du silicium et du bore (échelle de droite) d'un échantillon d'acier *IFTi* recuit à 800 °C

### 3.2.2 Comportement en profondeur du manganèse, du silicium, de l'aluminium et du bore de l'acier *IFTi* au cours du recuit

Des profils SDL ont été réalisés sur les échantillons d'acier *IFTi* recuits à 550, 600, 650, 700, 750, 800 °C sans palier, 800 °C avec un palier de 30, 60, 120 et 320 secondes. La figure 3.32 représente l'évolution de la teneur massique en manganèse en fonction de la profondeur pour les essais réalisés pendant la chauffe entre 550 et 800 °C, et la figure 3.33 représente la teneur massique en manganèse en fonction de la profondeur pour les essais réalisés sur le palier entre 0 à 320 secondes à 800 °C.

Les figures 3.34, 3.35 et 3.36 représentent les profils SDL du silicium (en teneur massique) et les profils des intensités des signaux de l'aluminium et du bore sur des échantillons recuits à 800 °C pendant 0, 60 et 320 secondes.

Dans les profils obtenus en SDL, puisque c'est l'espèce atomique (Mn ou Si notamment) qui est mesurée, la teneur massique correspond soit à Mn (respectivement Si) sous une forme oxydée, soit à Mn (respectivement Si) dans la matrice ferritique.

#### 3.2.2.1 Comportement en profondeur de la teneur massique en manganèse de l'acier *IFTi* au cours du recuit

Sur les échantillons réalisés pendant la chauffe (figure 3.32), on remarque une nette différence de comportement entre les gammes de températures [550-700 °C] et [750-800 °C]. Il semble même que les profils des échantillons chauffés jusqu'à 700 °C soient similaires, donc qu'il n'y ait pas d'oxydation interne notable à ces températures. Apparaissent dès 750 °C, des variations caractéristiques des phénomènes de diffusion interne décrits par Wagner [44], que l'on retrouve également sur les graphes de la figure 3.33. On observe un léger déplacement des courbes vers les profondeurs croissantes lorsque la durée du recuit augmente. La valeur minimale de la teneur massique en manganèse reste constante.

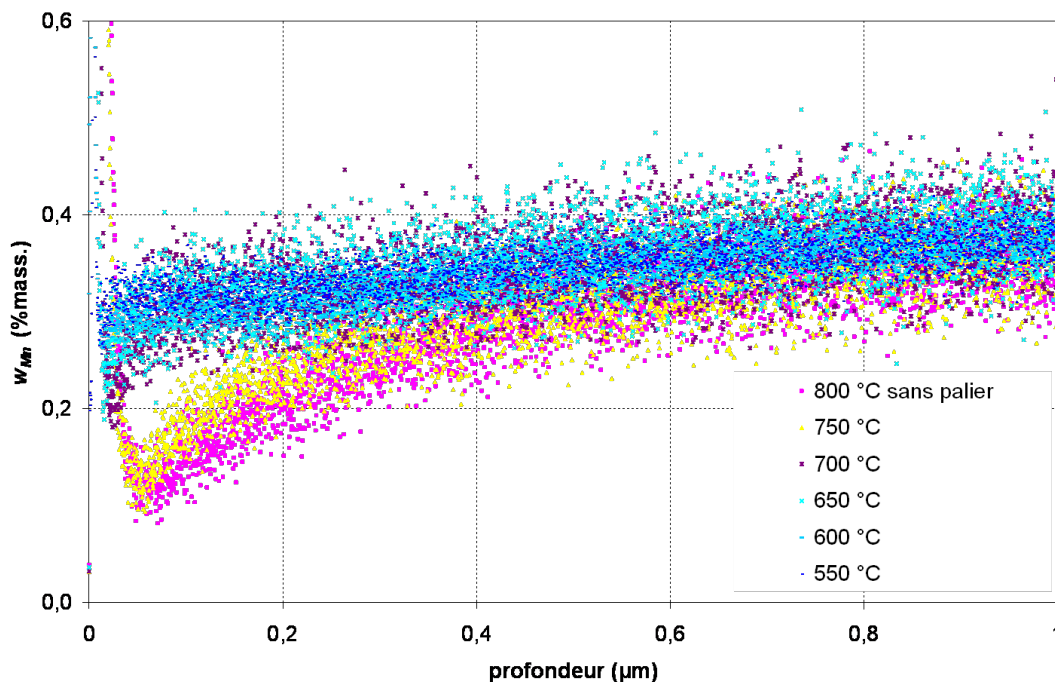


Figure 3.32 – Évolution de la teneur massique de manganèse en fonction de la profondeur érodée pour les essais réalisés pendant la montée en température

La profondeur d'oxydation est définie au minimum du profil de concentration et correspond à  $\xi(t)$  définie dans le chapitre 1, c'est-à-dire le lieu de précipitation des oxydes.

Le tableau 3.4 reporte les coordonnées de cette valeur minimale (teneur massique en manganèse minimale et profondeur correspondante) pour chacun des échantillons représentés sur les figures 3.32 et 3.33. La teneur massique minimale est de l'ordre de 0,2 % en masse pour les échantillons chauffés

entre 550 et 700 °C. S'agissant des échantillons recuits entre 600 et 700 °C, on observe une évolution de la profondeur d'oxydation entre 15 et 25 nanomètres, suggérant l'existence d'une légère oxydation interne. En ce qui concerne les recuits à 750 °C et à 800 °C, la profondeur d'oxydation, définie par Wagner, augmente de façon significative avec la température et la durée du palier. Les valeurs sont supérieures aux hauteurs maximales moyennes des particules d'oxydes (tableau 3.1).

En prenant le profil du manganèse comme la référence pour le choix de la profondeur d'oxydation, la valeur  $\xi(t)$ , obtenue pour le recuit à 800 °C pendant 60 secondes ( $PR = -40$  °C), 151,5 nm, est légèrement supérieure aux valeurs obtenues par d'autres expérimentateurs [16,20,22,23,25], qui présentent des valeurs de l'ordre de 40 nanomètres dans des conditions similaires (figure 1.8 chapitre 1).

|               | $w_{Mn}$ minimale (%mass.) | Profondeur $\xi(t)$ (nm) |
|---------------|----------------------------|--------------------------|
| 550 °C        | 0,20                       | 0,8                      |
| 600 °C        | 0,24                       | 16,3                     |
| 650 °C        | 0,19                       | 15,6                     |
| 700 °C        | 0,18                       | 24,2                     |
| 750 °C        | 0,09                       | 57,7                     |
| 800 °C        | 0,09                       | 70,8                     |
| 800 °C, 30 s  | 0,07                       | 135,1                    |
| 800 °C, 60 s  | 0,08                       | 151,5                    |
| 800 °C, 120 s | 0,07                       | 202,4                    |
| 800 °C, 320 s | 0,08                       | 357,3                    |

Tableau 3.4 – Coordonnées du minimum (teneur massique en manganèse minimale, profondeur correspondante) des profils de concentration des figures 3.32 et 3.33 pour les différents essais

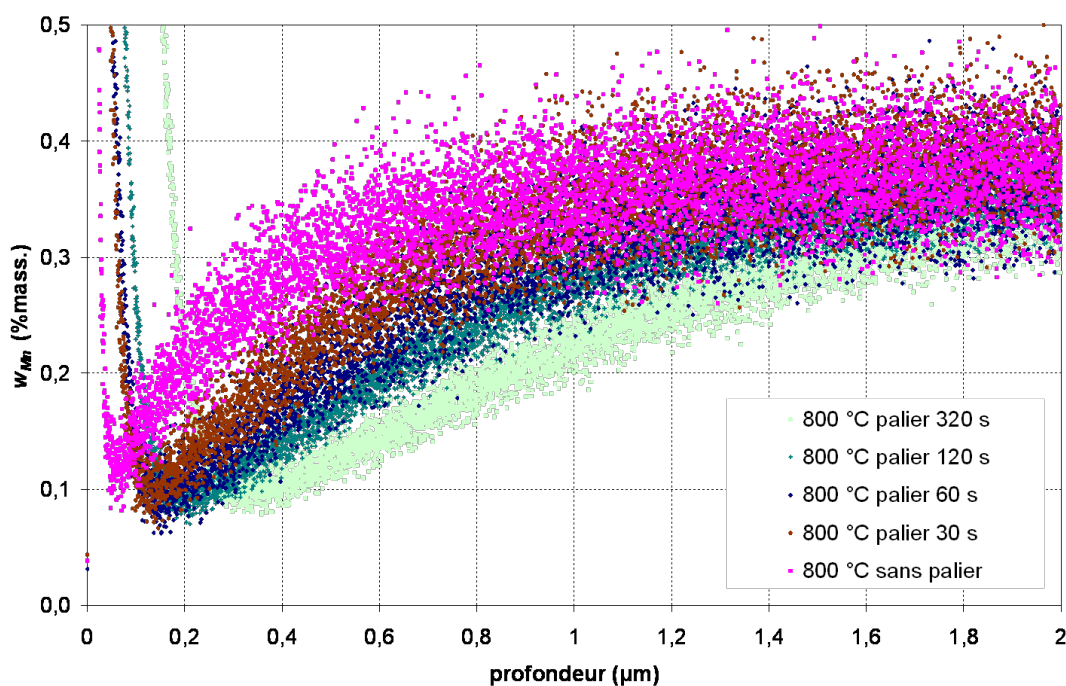


Figure 3.33 – Évolution de la teneur massique de manganèse en fonction de la profondeur érodée pour les essais réalisés sur le palier

### 3.2.2.2 Comportement en profondeur du silicium de l'acier *IFTi* au cours du recuit

Les profils obtenus sur les échantillons recuits (figure 3.34) évoluent vers les profondeurs croissantes, ce qui est conforme aux observations précédentes. L'effet du phénomène d'oxydation interne dans l'acier recuit augmente donc avec la durée du palier. Le bruit de ces mesures rend difficile la localisation précise des coordonnées du minimum des profils de concentration. Pour l'essai à 800 °C pendant 320 secondes, on observe l'existence d'un pic d'une largeur de 200 nm, à une profondeur comprise entre 50 et 250 nanomètres, qui précède la valeur minimale du profil et suggère la présence d'une zone enrichie en silicium sous la surface, sans doute sous forme oxydée.

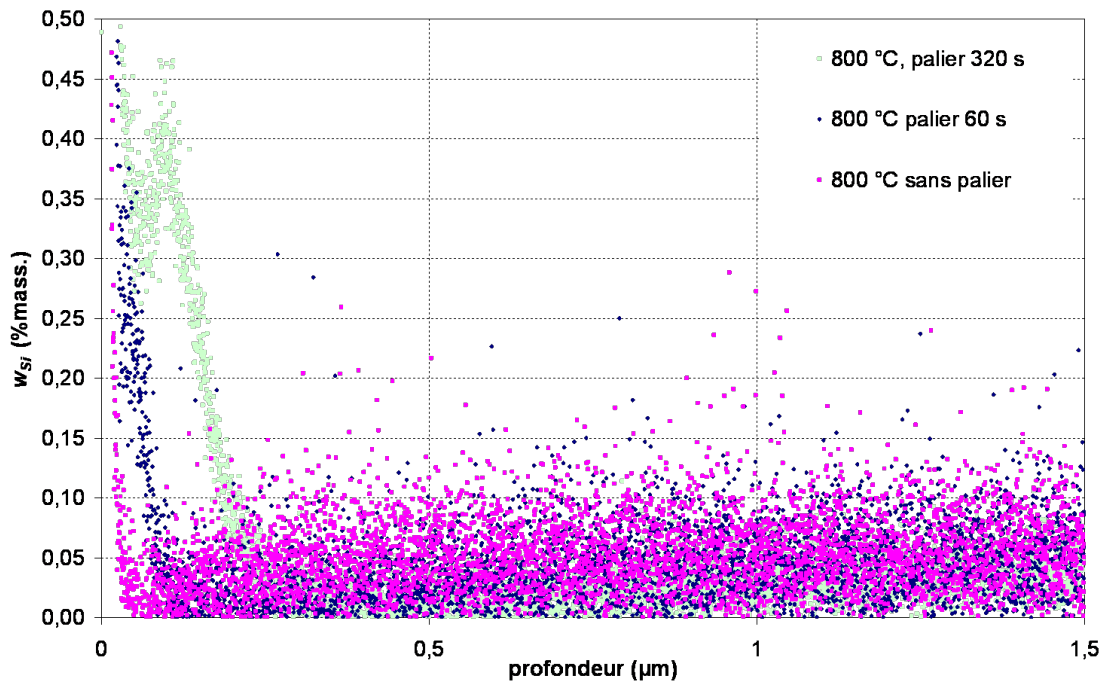


Figure 3.34 – Évolution de la teneur massique en silicium en fonction de la profondeur érodée pour les essais réalisés sur le palier (0, 60 et 320 secondes)

### 3.2.2.3 Comportement en profondeur de l'aluminium de l'acier *IFTi* au cours du recuit

Le tableau 3.5 présente les coordonnées du minimum (intensité du signal d'aluminium minimale, profondeur correspondante) de chacune des trois courbes de la figure 3.35. On note que la profondeur d'oxydation augmente avec la durée du recuit. L'intensité du signal d'aluminium correspondante, est, elle, à peu près constante.

Cependant, alors que l'allure de la courbe obtenue sur l'échantillon recuit à 800 °C sans palier présente une évolution classique des phénomènes de diffusion interne, les graphes correspondant aux deux autres essais (60, 320 secondes) mettent en évidence l'existence d'un pic, très marqué dans le cas du recuit le plus long (sa largeur s'étale sur une profondeur de 470 nm, entre 60 et 530 nanomètres de profondeur), et déjà observé sur la figure 3.16. Cette composante a une largeur d'environ 170 nm à une profondeur comprise entre 30 et 200 nanomètres, pour l'échantillon recuit à 800 °C pendant 60 secondes. Ce résultat a également été observé par Maki et al. [9]. Cette observation suggère la présence d'une zone enrichie en aluminium sous la surface, sans doute sous forme oxydée ( $Al_2O_3$ ).

### 3.2.2.4 Comportement en profondeur du bore de l'acier *IFTi* au cours du recuit

Le comportement interne du bore au cours du recuit suit la même tendance que le manganèse, le silicium et l'aluminium avec une augmentation de la profondeur d'oxydation au cours du recuit.

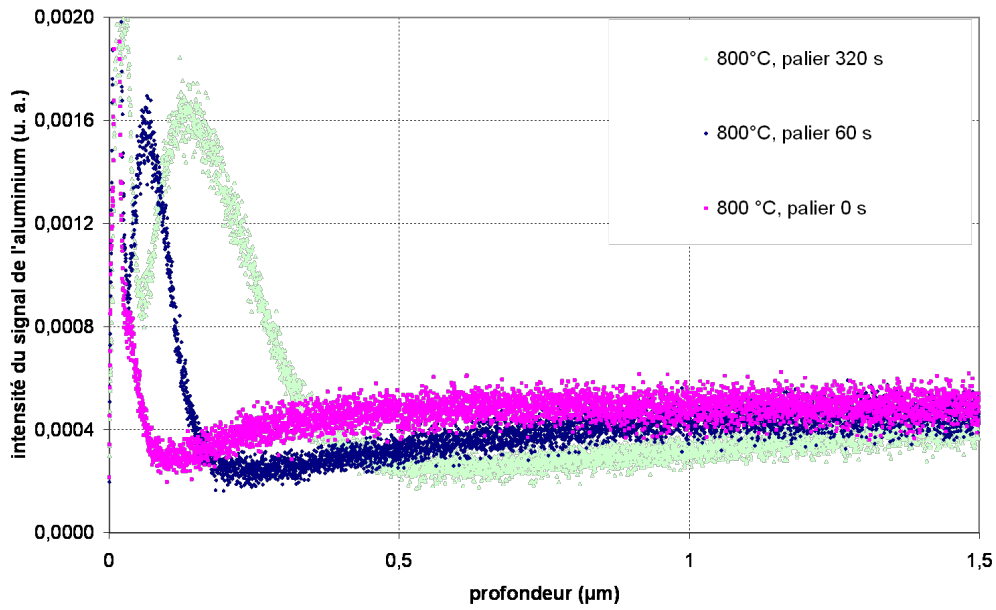


Figure 3.35 – Évolution de l'intensité du signal d'aluminium en fonction de la profondeur érodée pour les essais réalisés sur le palier (0, 60 et 320 secondes) et pour l'acier recuit à 800 °C pendant 60 secondes après un recuit préalable

|               | I (Al) minimale (u. a.) | Profondeur (nm) |
|---------------|-------------------------|-----------------|
| 800 °C        | $2,0 \cdot 10^{-4}$     | 100             |
| 800 °C, 60 s  | $1,6 \cdot 10^{-4}$     | 200             |
| 800 °C, 320 s | $1,75 \cdot 10^{-4}$    | 530             |

Tableau 3.5 – Coordonnées du minimum des graphes de la figure 3.35 (Intensité du signal d'aluminium minimale, profondeur correspondante)

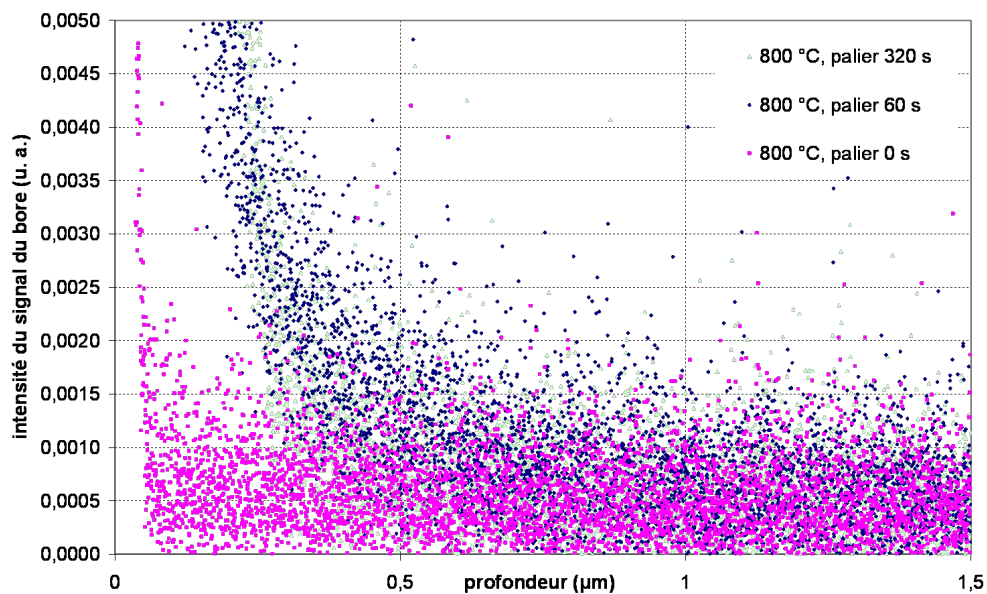


Figure 3.36 – Évolution de l'intensité du signal du bore en fonction de la profondeur érodée pour les essais réalisés sur le palier (0, 60 et 320 secondes)

### 3.2.3 Récapitulation

La figure 3.37 présente les principaux résultats sur le comportement moyen de l'oxydation interne au cours du recuit obtenus grâce à la SDL, qui a permis de récolter des informations élémentaires en profondeur. D'après les résultats de cette partie sur l'oxydation interne, les éléments d'alliage, manganèse, silicium, aluminium et bore, diffusent vers la surface dès 750 °C. La précipitation des oxydes peut avoir lieu dans le cœur de l'acier jusqu'à la profondeur d'oxydation  $\xi(t)$  définie par Wagner [44], et met alors en jeu la diffusion de l'oxygène dans le cœur de l'acier et la diffusion des éléments d'alliage vers la surface. À des températures inférieures, la profondeur d'oxydation est faible, et les profils diffusionnels sont très proches de la surface.

Dans le chapitre 5, nous pourrions accéder à des caractéristiques diffusionnelles en modélisant ces profils de concentrations en profondeur.

| Éléments  | Température (°C)                                 | 550 °C $\xrightarrow{\text{chauffe}}$ 800 °C (0 s) $\xrightarrow{\text{palier}}$ 800 °C (320 s)   |
|-----------|--|---|
| Mn        | $w_{\text{Mn, min}}$ (%mass.)                    | $w_{\text{Mn, min}} \approx 0,2 \text{ \%mass.}$<br>$\swarrow$<br>$w_{\text{Mn, min}} \approx 0,09 \text{ \%mass.}$ $\xleftarrow{\approx \text{constante}}$ $w_{\text{Mn, min}} \approx 0,08 \text{ \%mass.}$ |
|           | Profondeur d'oxydation correspondante $\xi$ (nm) | profondeur $\xi \approx 1 \text{ nm}$ $\nearrow$ $\xi \approx 71 \text{ nm}$ $\nearrow$ $\xi \approx 357 \text{ nm}$  |
| Si, Al, B | Profondeur d'oxydation $\xi$ (nm)                | $\xi_{\text{Al}} \approx 100 \text{ nm}$ $\nearrow$ $\xi_{\text{Al}} \approx 530 \text{ nm}$<br>$\xi$ augmente pour Si, Al et B   |

Figure 3.37 – Principaux résultats obtenus sur l'oxydation interne au cours du recuit

En ce qui concerne l'oxydation externe, on observe la présence de précipités aux joints de grains après un traitement thermique à 650 °C. Puis, à 700 °C, alors que la recristallisation commence, de nombreux germes naissent sur certains grains. À 750 °C, il y a des précipités sur tous les grains, la germination est terminée. Les mécanismes mis en jeu sont sans doute la diffusion vers la surface des éléments d'alliage (manganèse, silicium, aluminium et bore) et éventuellement la diffusion en surface de l'oxygène et de ces mêmes éléments, et la précipitation des oxydes à la surface de l'acier. On remarque la consommation des éléments dans les premiers nanomètres pour former des oxydes.

Ensuite, l'alimentation en éléments d'alliage vers la surface se poursuit, comme le montrent les profils SDL au cours du recuit. Il se produit également une diffusion de l'oxygène dans l'acier et l'oxydation au front de précipitation à l'intérieur de l'acier. La teneur massique correspondant au front de précipitation est constante (d'après les résultats obtenus pour le manganèse et l'aluminium), et dépend de l'équilibre thermodynamique des oxydes.

En surface, la croissance est sans doute couplée au mûrissement d'Oswald. Certaines particules grandissent beaucoup, favorisées par un apport de matière (d'oxydes) important, tandis que d'autres restent petites, voire se dissolvent dans la matrice. La structure interne des précipités, révélée au MET, montre la présence de plusieurs grains d'oxydes à l'intérieur des précipités. Ces oxydes, mono- ou polycristallins, s'organisent pour minimiser la tension de surface en une forme de calotte sphérique.

Les deux modes d'oxydation (externe et interne) sont présents dans le cas de notre étude (800 °C,  $PR = -40$  °C). Ceci est cohérent avec les résultats déjà publiés et présentés sur la figure 1.4 dans le chapitre 1.

Les résultats sur l'oxydation externe, notamment les caractéristiques géométriques, vont être maintenant traités de façon plus locale, c'est-à-dire en prenant en compte l'orientation de la surface sous-jacente, dans le chapitre 4.



## Chapitre 4

# Comportement intragranulaire du phénomène d'oxydation

Dans le chapitre 3, nous avons observé une grande dispersion des caractéristiques géométriques des oxydes entre les grains d'un même échantillon. Cette dispersion est mise en évidence par l'écart-type élevé de ces caractéristiques géométriques (tableau 3.1). Dans cette partie, nous allons mesurer les dimensions géométriques des oxydes sur des grains de même orientation cristallographique. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la texture des matériaux étudiés, puis à l'oxydation sélective et aux paramètres géométriques de l'oxydation externe propres à chaque plan cristallin de la maille cubique centrée de la ferrite. Enfin, nous étudierons l'effet de la direction des grains, de leur taille et de l'avancement de la recristallisation de ces grains sur ces caractéristiques géométriques.

### 4.1 Texture

#### 4.1.1 Définition de la texture

La texture cristallographique d'un matériau polycristallin permet de connaître les orientations préférentielles des grains par rapport à un référentiel lié au mode de mise en forme de l'échantillon (par exemple pour une tôle laminée, il est défini par les directions de Laminage DL, Transverse DT et Normale DN).

Afin de définir l'orientation des grains par rapport à une tôle de matériau métallique, il est nécessaire de définir le repère de base pour chaque grain et pour la tôle [86]. La figure 4.1 représente ces deux repères. Un grain de symétrie cubique est décrit par son trièdre de référence Oxyz dont les axes sont parallèles aux directions de type  $\langle 100 \rangle$  du métal, soit Ox//[100], Oy//[010] et Oz//[001].

Une tôle laminée est, quant à elle, décrite par un trièdre de référence OXYZ, tel que OX//DL, OY//DT et OZ//DN.

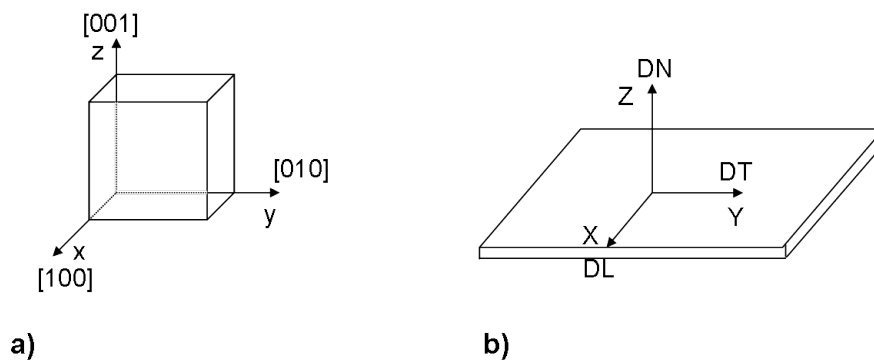


Figure 4.1 – Représentation a) du repère lié au grain, b) du repère lié à la tôle [86]

La texture de laminage de tôles de matériaux cubiques centrés comme le fer est connue pour être

une texture en fibres [88,89] :

- la fibre  $\alpha$  (ou fibre  $\langle 110 \rangle$ ) correspond à l'ensemble des orientations cristallographiques de type  $\{hkl\}\langle 110 \rangle$ , qui ont une direction  $\langle 110 \rangle$  parallèle à la direction de laminage.
- la fibre  $\gamma$  (ou fibre  $\{111\}$ ) correspond à l'ensemble des orientations cristallographiques de type  $\{111\}\langle uvw \rangle$ , qui ont un plan de type  $\{111\}$  parallèle au plan de laminage (DL, DT) (plan de la tôle).

La description de l'orientation d'un grain dans une tôle est souvent réalisée à l'aide des angles d'Euler  $(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$  (angles de Bunge). L'orientation du cristal est obtenue par trois rotations, qui permettent de faire coïncider le repère de la tôle et celui de la maille [86] :

1. une rotation autour de  $Z = DN$  d'un angle  $\varphi_1$ , qui transforme la direction transverse  $DT$  en  $DT'$  et la direction de laminage  $DL$  en  $DL'$  ;
2. une rotation autour de  $DL'$  (dans sa nouvelle orientation) d'un angle  $\Phi$
3. une rotation autour de  $DN''$  (dans sa nouvelle orientation) d'un angle  $\varphi_2$

Cette série d'opérations est représentée sur la figure 4.2.

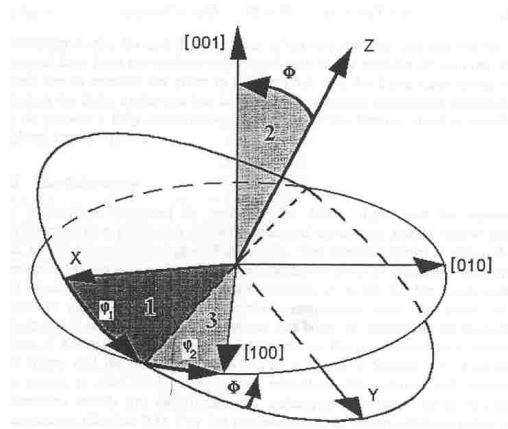


Figure 4.2 – Schéma représentant les rotations des angles d'Euler  $(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$ , dans l'ordre 1, 2, 3, qui décrivent la rotation des axes de la tôle [86]

L'orientation du grain dans la tôle est alors notée  $g = (\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$  avec  $0 < \varphi_1 < \frac{\pi}{2}$ ,  $0 < \Phi < \frac{\pi}{2}$ ,  $0 < \varphi_2 < \frac{\pi}{2}$ . Ces angles décrivent l'orientation du repère lié au cristal par rapport au repère lié à la tôle. La représentation, dans l'espace d'Euler  $(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$ , des principales composantes cristallographiques dans la texture des matériaux cubiques centrés laminés est donnée sur la figure 4.3a. La coupe à  $\varphi_2 = 45^\circ$ , classique pour l'étude des matériaux laminés et représentée sur la figure 4.3b, sera utilisée pour présenter les différentes textures au cours de ce travail.

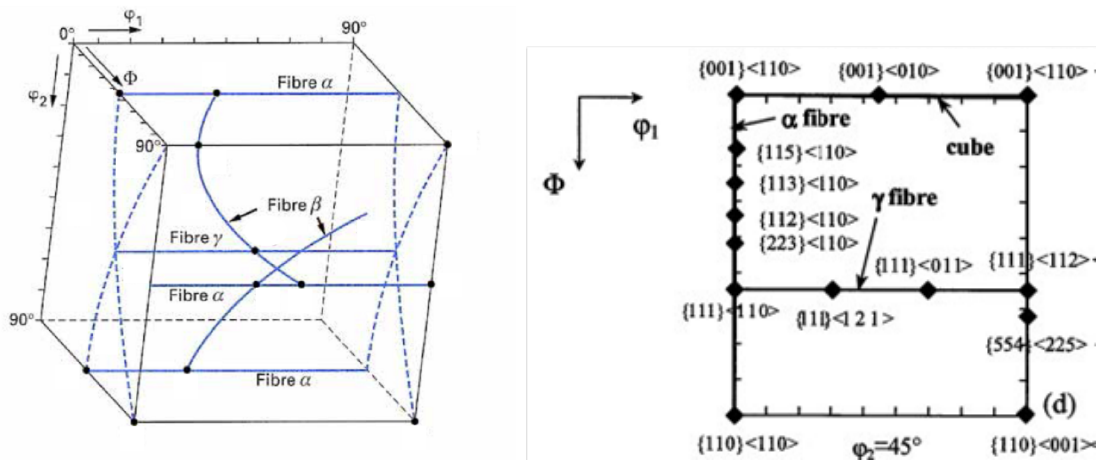


Figure 4.3 – a) Représentation dans l'espace d'Euler des principales composantes de la texture des matériaux cubiques centrés laminés et b) Coupe dans l'espace d'Euler à  $\varphi_2 = 45^\circ$  [89]

#### 4.1.2 Texture globale des alliages

Nous avons utilisé la technique de diffraction des rayons X afin de mesurer la texture globale de l'acier *IFTi* et de l'alliage *Fe0,5Mn0,1Si*. Cette technique permet en effet de déterminer la nature des plans, parallèles au plan de la tôle ou au plan de laminage, des grains de surface sur une aire circulaire de  $1 \text{ mm}^2$ , pouvant contenir plus d'un millier de grains dans le cas de l'acier *IFTi* recuit à  $800^\circ\text{C}$  pendant 60 secondes et une centaine de grains dans le cas de l'alliage *Fe0,5Mn0,1Si* ayant été soumis au même recuit. Connaître la nature des plans des grains de surface permet de savoir si l'alliage a une texture en fibres (et notamment la fibre  $\gamma$  définie par  $\{111\}\langle uvw \rangle$ ), souvenir du laminage lors de son élaboration.

Le tableau 4.1 présente les principales caractéristiques de diffraction (angle  $2\theta$ , intensité relative et indices  $h$ ,  $k$  et  $l$  du plan qui diffracte) du fer cubique centré, sans orientation préférentielle. Les plans qui diffractent sont (110), (200), (211), (220), (310) et (222) [85].

| Angle $2\theta$ ( $^\circ$ ) | Intensité relative | h | k | l |
|------------------------------|--------------------|---|---|---|
| 44,674                       | 100                | 1 | 1 | 0 |
| 65,023                       | 20                 | 2 | 0 | 0 |
| 82,335                       | 30                 | 2 | 1 | 1 |
| 98,948                       | 10                 | 2 | 2 | 0 |
| 116,39                       | 12                 | 3 | 1 | 0 |
| 137,143                      | 6                  | 2 | 2 | 2 |

Tableau 4.1 – Tableau des principales caractéristiques (angle  $2\theta$ , intensité relative, et coordonnées de plan (hkl)) de diffraction du fer cubique centré [85]

#### Alliage ternaire recristallisé

Comme les alliages ternaires sont recristallisés suite au laminage à chaud lors de leur élaboration, puis au recuit préalable de recristallisation à  $930^\circ\text{C}$  sous hélium pendant 30 minutes (chapitre 2), ils n'ont normalement pas de texture particulière. La figure 4.4 représente le diffractogramme de rayons X obtenu sur l'alliage *Fe0,5Mn0,1Si* recuit à  $800^\circ\text{C}$  pendant 60 secondes, après un recuit de recristallisation préalable. Les angles  $2\theta$  caractéristiques du fer alpha coïncident avec les pics mesurés sur l'alliage. La texture de l'alliage *Fe0,5Mn0,1Si* obtenue est enrichie de l'orientation de plan (310) aux dépens des orientations (211) et (220), d'après l'intensité relative des principaux pics, et correspond au souvenir des contraintes subies lors de son élaboration (laminage, recristallisation

partielle). L'intensité relative des pics correspondant aux autres plans est en adéquation avec les tendances classiques du fer alpha lorsqu'il n'a pas de texture particulière. Le plan (222) est très peu fréquent en surface, il semble donc que la fibre  $\gamma$  ne soit pas présente ici.

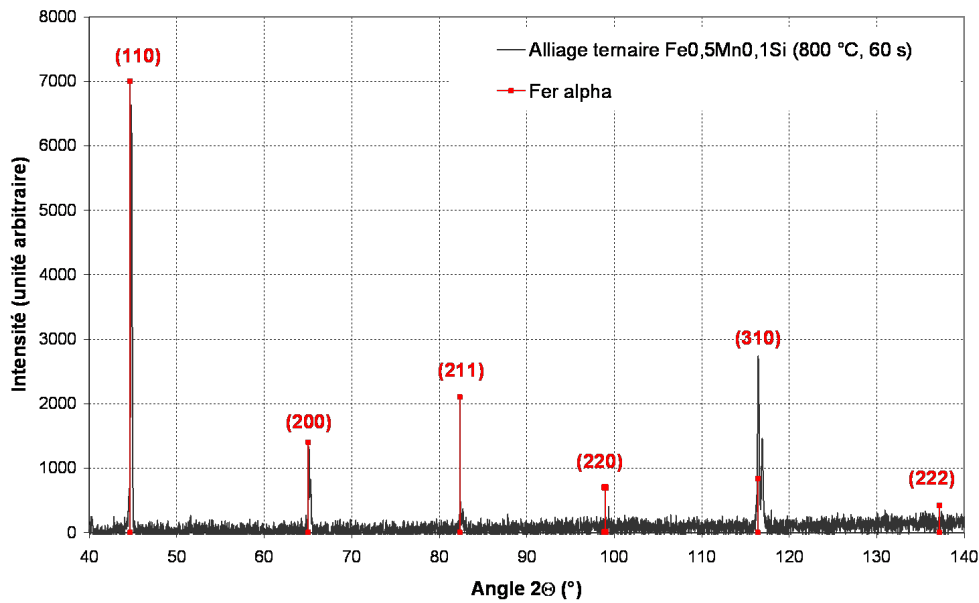


Figure 4.4 – Diffractogramme de rayons X de l'alliage ternaire  $Fe_{0,5}Mn_{0,1}Si$  recristallisé et recuit à 800 °C pendant 60 secondes

#### Acier $IFTi$ , laminé à froid et recuit

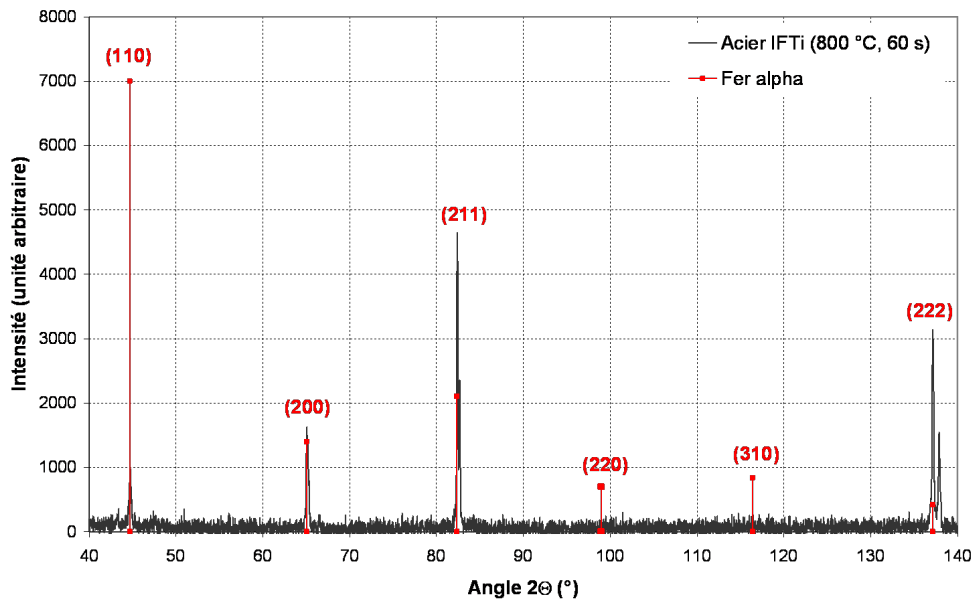


Figure 4.5 – Diffractogramme de rayons X de l'acier  $IFTi$ , laminé à froid et recuit à 800 °C pendant 60 secondes

La figure 4.5 représente le diffractogramme de rayons X obtenu sur l'acier  $IFTi$  recuit à 800 °C pendant 60 secondes. Ce diagramme révèle l'existence d'une texture du matériau. En effet, les intensités relatives correspondant aux plans (hkl) sont différentes de celles présentées dans le tableau 4.1.

Les plans d'orientation (200), (211) et (222) sont plus fréquents sur ce matériau que les plans d'orientation (110), (220) et (310). Ceci justifie notamment la présence importante d'une fibre  $\gamma$  (pic (222)), correspondant aux grains dont le plan parallèle au plan de laminage, appartient à la famille  $\{111\}$ .

#### 4.1.3 Texture locale

La diffraction des rayons X ne permet pas d'accéder à des informations sur la direction  $\langle uvw \rangle$  des grains, et donc sur la présence ou non de la fibre  $\alpha$ . Les mesures EBSD permettent de connaître ces caractéristiques sur de plus petites surfaces. Les dimensions des images étudiées sont de  $155 \mu\text{m} \times 155 \mu\text{m}$  pour l'acier *IFTi* recuit à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 60 secondes, et de  $1100 \mu\text{m} \times 1100 \mu\text{m}$  pour l'alliage *Fe0,5Mn0,1Si* recuit à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 60 secondes après un recuit préalable, et ces images contiennent environ une centaine de grains de la surface. Sur toutes les cartographies EBSD présentées dans ce document, les plans  $\{hkl\}$  correspondent aux plans cristallins de la famille  $\{hkl\}$  parallèles au plan de la tôle, et les cartographies des directions  $\langle uvw \rangle$  correspondent aux directions cristallographiques de la famille  $\langle uvw \rangle$  parallèles à la direction de laminage DL.

Dans cette partie, on montre que, malgré le plus petit nombre de grains en surface mesuré par EBSD, on retrouve la texture en fibres alpha et gamma de l'acier *IFTi*.

Pour cela, on utilise la coupe dans l'espace d'Euler à  $\varphi_2 = 45^\circ$ , qui est la représentation utilisée dans le cas des matériaux laminés et qui permet de localiser les fibres alpha et gamma de la texture du matériau *IFTi*, laminé à froid. Cette représentation n'est pas adaptée aux alliages ternaires, préalablement recristallisés.

#### Fonction de distribution des orientations cristallines (FDOC) et cartes des orientations cristallines obtenues sur l'acier *IFTi*

Les figures 4.6, 4.8, 4.10 représentent la coupe à  $\varphi_2 = 45^\circ$  de la distribution des orientations cristallines de l'acier *IFTi* recuit à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  sans palier et à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  avec un palier de 60 secondes. Les représentations obtenues pour chacun de ces trois cas sont caractéristiques des matériaux laminés comme la figure 4.3b. On observe en effet la présence de la fibre  $\gamma$  (plans  $\{111\}$ ), correspondant à la bande horizontale continue ( $\Phi$  constant) et la présence de la fibre  $\alpha$  (axe vertical à gauche et coin en haut à droite).

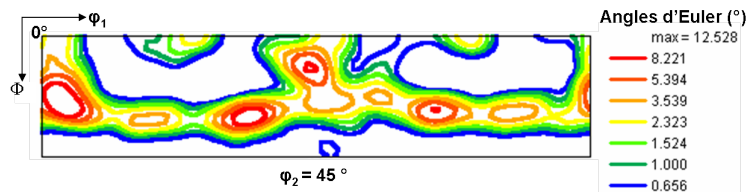


Figure 4.6 – Coupe de la FDOC à  $\varphi_2 = 45^\circ$  pour l'acier *IFTi* recuit à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$

**Recuit à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$**  La figure 4.7 représente une micrographie MEB et la carte EBSD correspondante des plans cristallins parallèles au plan de la tôle, pour l'acier recuit à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Malgré la résolution médiocre de l'image EBSD (figure 4.7b), on distingue la présence d'un camaïeu de roses d'une part, et d'un camaïeu de bleus d'autre part. Ces nuances de couleurs, proches des familles de plans  $\{100\}$  et  $\{111\}$  d'après le triangle standard, révèlent que ces grains ne sont pas encore recristallisés, puisqu'on n'observe pas une unique orientation propre à chaque grain. Dans la limite de détection du MEB et de l'œil, on remarque la présence de très petites particules sur les grains ayant un plan de la famille  $\{111\}$  parallèle au plan de laminage (grain « bleu »), tandis que la germination ne semble pas effective sur les grains ayant un plan de la famille  $\{100\}$  (grain « rose-rouge ») parallèle au plan de laminage.

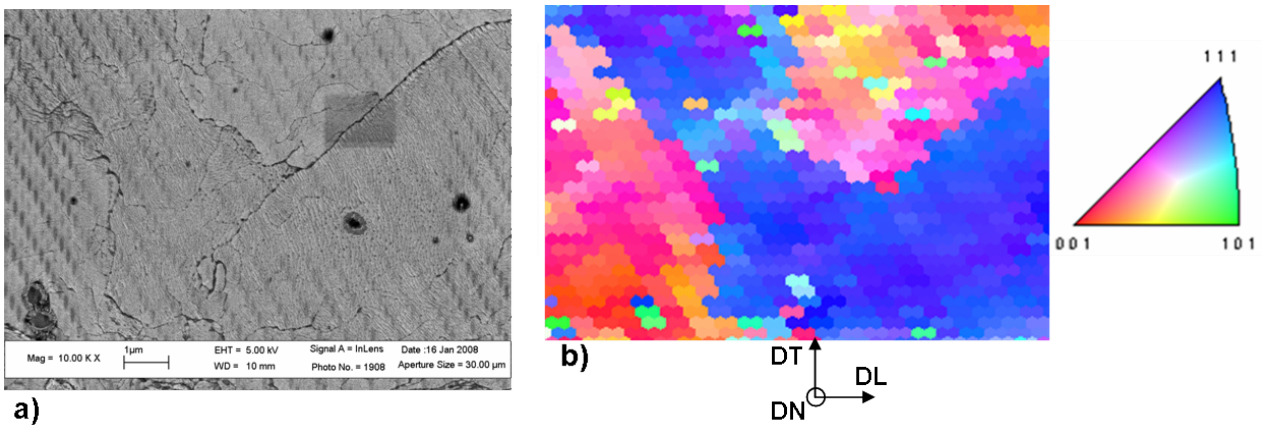


Figure 4.7 – a) Micrographie MEB et b) Carte EBSD correspondante des plans  $\{hkl\}$  parallèles au plan de la tôle, pour l'acier recuit à 700 °C et code de couleurs défini sur le triangle standard

**Recuit à 800 °C sans palier et avec un palier de 60 secondes** Les figures 4.9 et 4.11 représentent les cartes EBSD des plans  $\{hkl\}$  parallèles au plan de la tôle et des directions  $\langle uvw \rangle$  parallèles à la direction de laminage, pour l'acier recuit à 800 °C sans palier ( $60 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$ ) et à 800 °C avec un palier de 60 secondes ( $155 \mu\text{m} \times 155 \mu\text{m}$ ).

Sur ces figures 4.9 et 4.11, on remarque la prédominance de la couleur bleue, caractéristique des plans  $\{111\}$  (fibre  $\gamma$ ) sur la carte des plans  $\{hkl\}$ , ainsi que la présence de grains de couleur verte sur la carte des directions  $\langle uvw \rangle$ , qui correspondent à la direction  $\langle 101 \rangle$  (fibre  $\alpha$ ).

En effet, sur une cinquantaine de grains que compte la micrographie de la figure 4.9, on observe une vingtaine de grains ayant un plan proche de l'orientation  $\{111\}$  (figure 4.9a) et le même nombre de grains présente une direction  $\langle 101 \rangle$  (figure 4.9b). La récurrence de ces couleurs montre la texture en fibres de ce matériau laminé (figure 4.8).

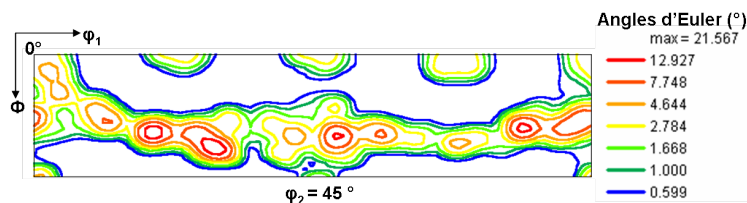


Figure 4.8 – Coupe de la FDOC à  $\phi_2 = 45^\circ$  pour l'acier *IFTi* recuit à 800 °C sans palier

De même, les micrographies EBSD de la figure 4.11 contiennent plus d'une centaine de grains, et on recense plus de la moitié de grains dont le plan parallèle au plan de laminage, appartient à la famille  $\{111\}$ , c'est-à-dire à la fibre  $\gamma$  (figure 4.11a), et une cinquantaine de grains dont la direction parallèle à la direction de laminage est proche de  $\langle 101 \rangle$  (grains verts sur la figure 4.11b) d'après le code de couleurs du triangle standard. La récurrence de ces couleurs va dans le même sens que précédemment, et la proportion de grains appartenant aux fibres  $\alpha$  et  $\gamma$  est même légèrement plus importante sur un acier recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes, que sans palier (figure 4.10).

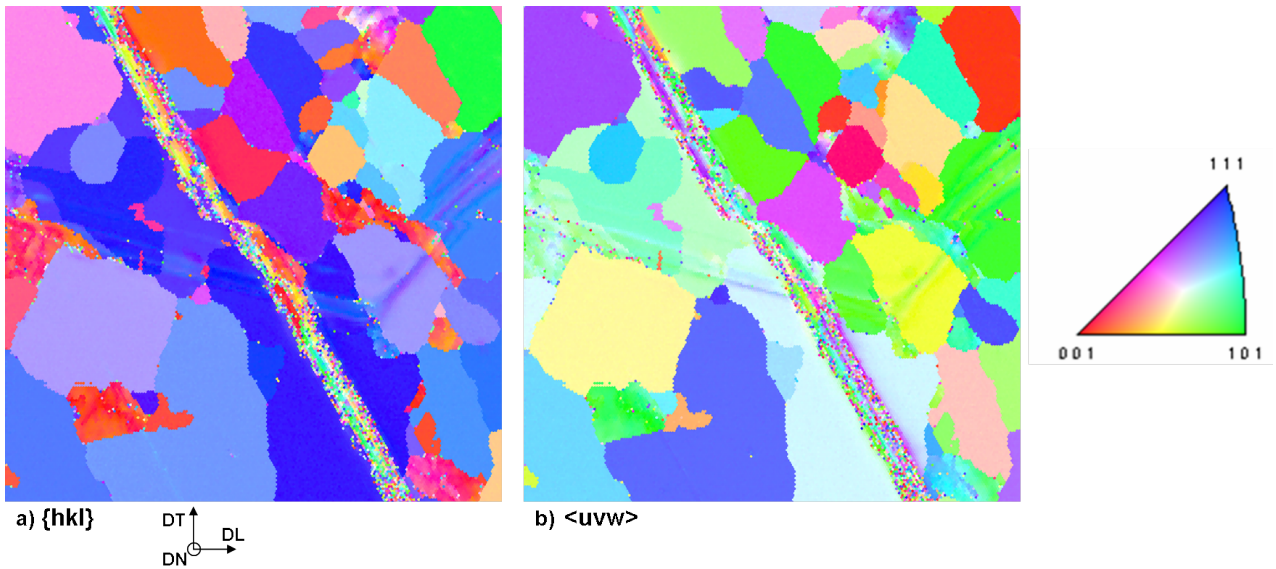


Figure 4.9 – a) Carte EBSD  $60\ \mu\text{m} \times 60\ \mu\text{m}$  des plans  $\{hkl\}$  parallèles au plan de la tôle et b) Carte EBSD  $60\ \mu\text{m} \times 60\ \mu\text{m}$  des directions  $\langle uvw \rangle$  parallèles à la direction de laminage, pour l'acier recuit à  $800\ ^\circ\text{C}$  sans palier

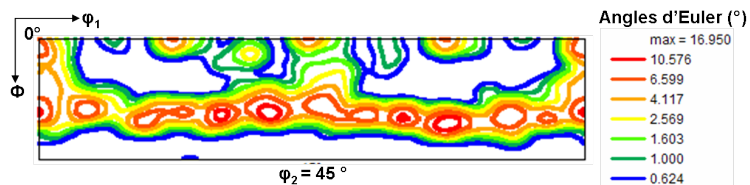


Figure 4.10 – Coupe de la FDOC à  $\varphi_2 = 45^\circ$  pour l'acier *IFTi* recuit à  $800\ ^\circ\text{C}$  pendant 60 secondes

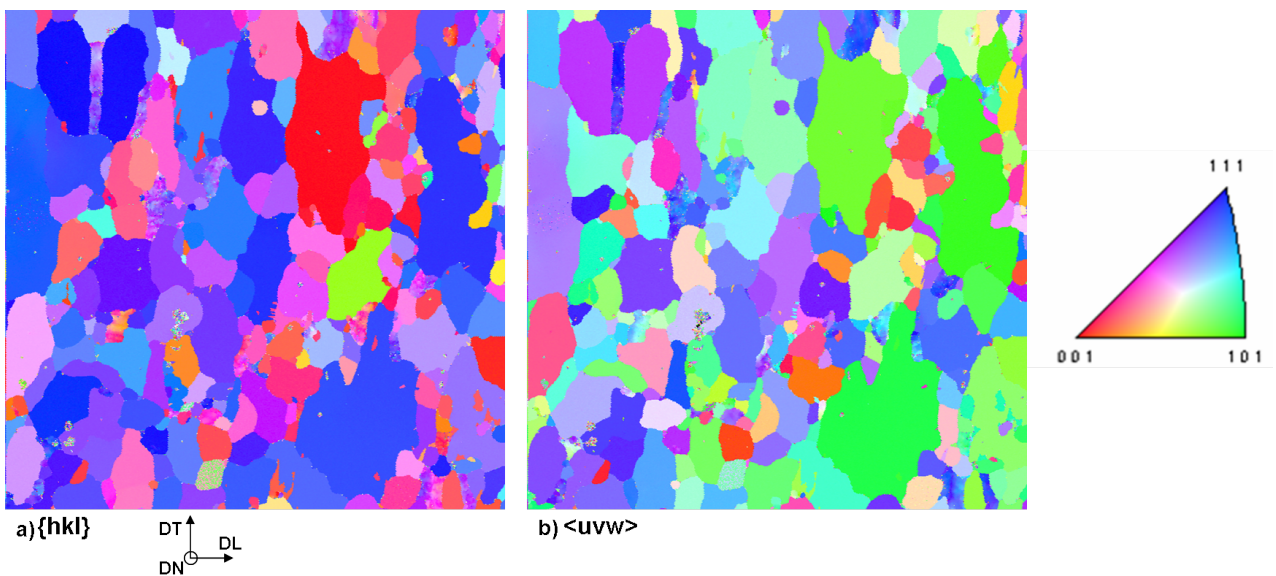


Figure 4.11 – a) Carte EBSD  $155\ \mu\text{m} \times 155\ \mu\text{m}$  des plans  $\{hkl\}$  parallèles au plan de la tôle et b) Carte EBSD  $155\ \mu\text{m} \times 155\ \mu\text{m}$  des directions  $\langle uvw \rangle$  parallèles à la direction de laminage, obtenues sur l'acier *IFTi* recuit à  $800\ ^\circ\text{C}$  pendant 60 secondes



## 4.2 Oxydation sélective

Dans cette partie, nous nous intéressons aux phénomènes d'oxydation externe (caractéristiques géométriques et densités surfaciques des particules formées) observés à la surface de chaque grain de l'acier *IFTi* et de l'alliage *Fe0,5Mn0,1Si*. L'alliage *Fe0,5Mn0,1Si* offre un large panel d'orientations cristallographiques des grains et permet de vérifier les résultats obtenus sur l'acier industriel. L'exploitation de ces résultats sera développée dans le chapitre 5.

### 4.2.1 Influence qualitative de l'orientation des grains sur la présence d'oxydes sélectifs

#### Acier *IFTi*

La figure 4.12 présente des micrographies MEB réalisées sur quatre grains recrystallisés, dont l'orientation de plan  $\{hkl\}$  parallèle au plan de laminage est différente, pour l'acier *IFTi* recuit à 800 °C pendant 60 secondes. La forme des particules est plutôt arrondie dans chacun de ces quatre cas, mais on observe une différence importante de densité surfacique et de taille des particules présentes sur ces grains. L'orientation des plans de ces grains semble donc avoir un effet sur les mécanismes de germination et de croissance des particules.

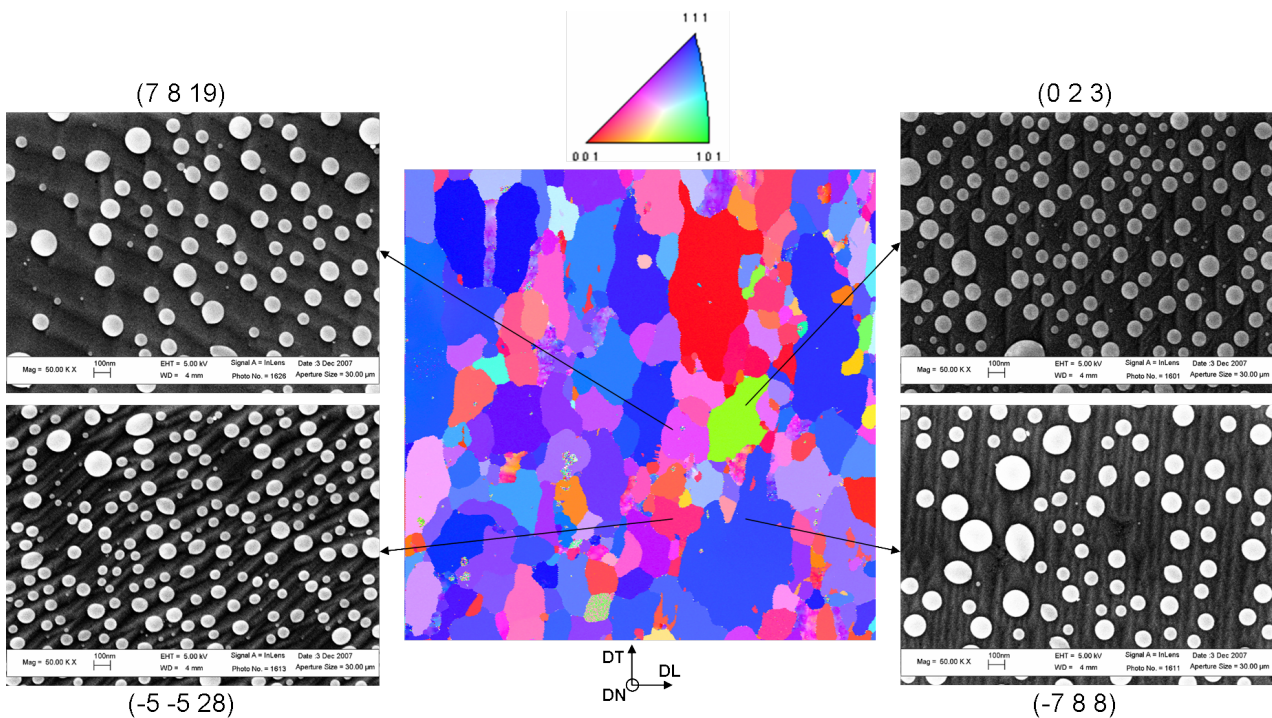


Figure 4.12 – Carte EBSD  $155 \mu\text{m} \times 155 \mu\text{m}$  des plans  $\{hkl\}$  au centre et micrographies MEB réalisées sur quatre grains d'orientation de plan  $\{hkl\}$  parallèle au plan de la tôle différente, pour l'acier *IFTi* recuit à 800 °C pendant 60 secondes

#### Alliages de laboratoire

La figure 4.13 présente des micrographies MEB réalisées sur quatre grains d'orientation de plan (parallèle au plan de la tôle) différente pour l'alliage *Fe0,5Mn0,1Si* recuit à 800 °C pendant 60 secondes. On observe une différence importante de densité surfacique et de taille des particules présentes sur ces grains, mais aussi une importante différence de morphologies des particules. Les particules sont de forme arrondie, polygonale ou allongée.



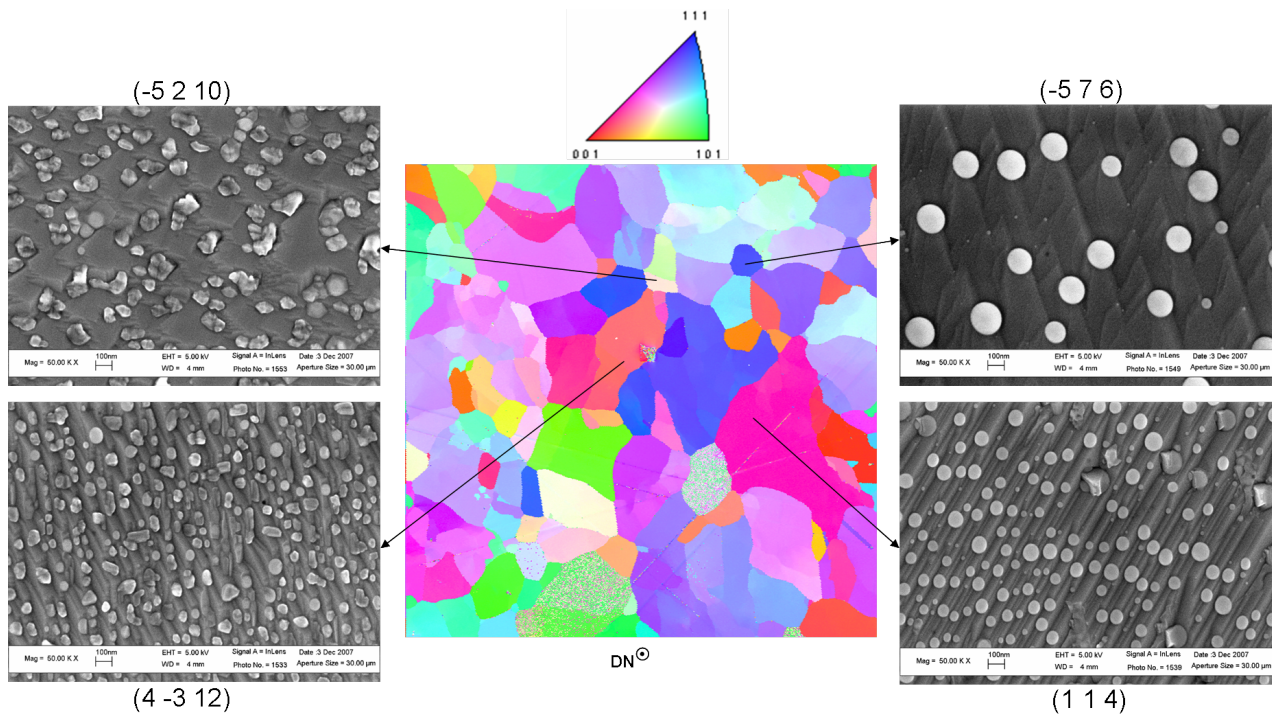


Figure 4.13 – Carte EBSD  $1100 \mu\text{m} \times 1100 \mu\text{m}$  des plans  $\{hkl\}$  parallèle au plan de la tôle au centre et micrographies MEB réalisées sur quatre grains d'orientation de plan  $\{hkl\}$  parallèle au plan de la tôle différente, pour l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$  recuit à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 60 secondes

On trouve donc une influence de l'orientation du plan cristallin parallèle au plan de la tôle sur l'oxydation externe, aussi bien sur l'acier que sur les alliages de laboratoire. La cause des variations des caractéristiques géométriques des oxydes semble être liée essentiellement à l'orientation du plan cristallin parallèle à la surface de l'acier. Dans un premier temps, nous allons mesurer les paramètres géométriques des oxydes en fonction de l'orientation du plan sur lequel ils ont germé (paragraphe 4.2.2). Nous essaierons ensuite d'expliquer l'incertitude des résultats obtenus par d'autres phénomènes (direction cristallographique du grain, taille du grain) (paragraphe 4.2.4).

Les images réalisées sur la surface de l'alliage  $Fe0,1Mn0,01Si$  sont présentées en annexe C.2.

#### 4.2.2 Paramètres géométriques des oxydes mesurés sur chaque plan

D'après les résultats de diffraction des rayons X sur l'acier  $IFTi$  et sur l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$  (paragraphe 4.1.2), les familles de plans les plus fréquentes sont  $\{211\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{100\}$  et  $\{110\}$  pour l'acier  $IFTi$  (figure 4.5) et  $\{110\}$ ,  $\{310\}$  et  $\{100\}$  pour l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$  (figure 4.4). Nous nous intéresserons donc aux paramètres géométriques de l'oxydation externe sur les grains  $\{111\}$ ,  $\{100\}$  et  $\{110\}$  pour les deux alliages,  $\{211\}$  pour l'acier  $IFTi$  et  $\{310\}$  pour l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$ .

Les figures 4.14, 4.15 et 4.16 présentent des exemples de micrographies MEB réalisées sur des grains ayant respectivement un plan voisin de  $\{111\}$ ,  $\{100\}$  et  $\{110\}$  parallèle au plan de laminage, pour les essais à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  sans palier et avec un palier de 60 secondes pour l'acier  $IFTi$  et l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$ .

Les tableaux 4.2, 4.3 et 4.4 présentent les paramètres géométriques (densité surfacique des particules  $n_{particules}$  et diamètre équivalent  $D_{eq}$ ) obtenus sur les micrographies MEB des grains (un à trois grains) dont le plan parallèle au plan de laminage appartient respectivement aux familles  $\{111\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ , pour les essais à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  sans palier et avec un palier de 60 secondes pour l'acier  $IFTi$  et l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$ .

Plan {111}, fibre  $\gamma$ 

Les particules formées sur chacune de ces surfaces sont principalement de forme arrondie (figure 4.14). En ce qui concerne l'acier *IFTi*, la densité surfacique des particules est divisée par deux entre le recuit à 800 °C sans palier et le recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes, tandis que leur diamètre équivalent augmente fortement, de 40 nanomètres environ. Ces variations sont en adéquation avec le comportement moyen observé dans le chapitre 3.

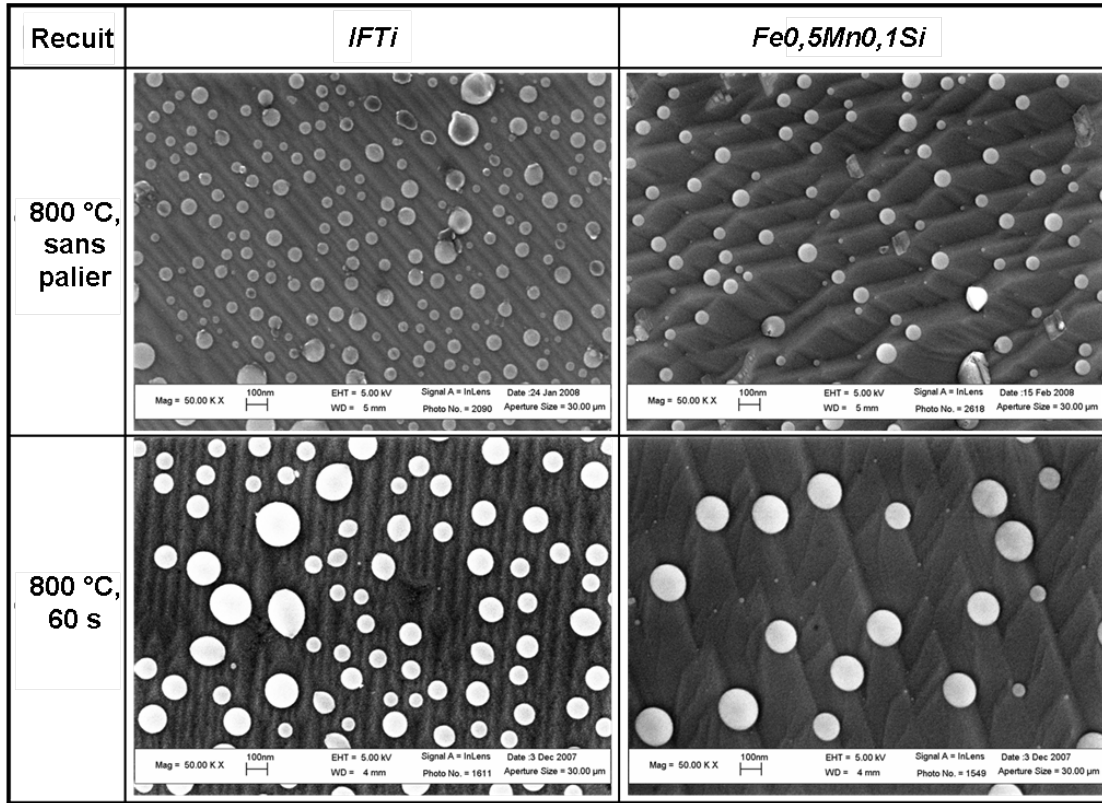


Figure 4.14 – Micrographies MEB obtenues sur des grains ayant un plan voisin de la famille {111} parallèle au plan de laminage, des alliages *IFTi* et *Fe0,5Mn0,1Si* soumis à un recuit à 800 °C pendant 0 ou 60 secondes.

S'agissant de la densité surfacique des précipités sur l'alliage *Fe0,5Mn0,1Si*, on observe la même tendance que sur l'acier *IFTi* (tableau 4.2). La taille des particules au cours d'un recuit à 800 °C sans palier et avec un palier de 60 secondes est sujette à une plus faible augmentation sur l'alliage *Fe0,5Mn0,1Si* que sur l'acier *IFTi*.

Les particules sont toutefois deux fois moins nombreuses que sur l'acier *IFTi*, leur densité surfacique est divisée par deux entre les deux recuits à 800 °C sans palier et avec un palier de 60 secondes. L'état initial de recristallisation des deux matériaux peut expliquer cette différence, le nombre de chemins de diffusion est en effet plus faible sur l'alliage déjà recristallisé que sur l'acier laminé.

| Recuit 800 °C | <i>IFTi</i>                                |               | <i>Fe0,5Mn0,1Si</i>                        |               |
|---------------|--|---------------|--|---------------|
|               | $n_{particules}$ (ox. $\mu\text{m}^{-2}$ ) | $D_{eq}$ (nm) | $n_{particules}$ (ox. $\mu\text{m}^{-2}$ ) | $D_{eq}$ (nm) |
| sans palier   | $68 \pm 21$                                | $55 \pm 30$   | $33 \pm 7$                                 | $51 \pm 33$   |
| palier 60 s   | $30 \pm 10$                                | $93 \pm 35$   | $15 \pm 2$                                 | $58 \pm 43$   |

Tableau 4.2 – Tableau des paramètres géométriques moyens obtenus sur les micrographies MEB des grains ayant un plan de la famille {111} parallèle au plan de laminage, pour les essais à 800 °C sans palier et avec un palier de 60 secondes pour l'acier *IFTi* et l'alliage *Fe0,5Mn0,1Si*

## Plan {100}

Alors que les particules précipitées à la surface de l'acier *IFTi* sont principalement globulaires, on remarque la présence de particules allongées ou polygonales sur la surface des alliages ternaires de laboratoire pour le plan {100} (figure 4.15).

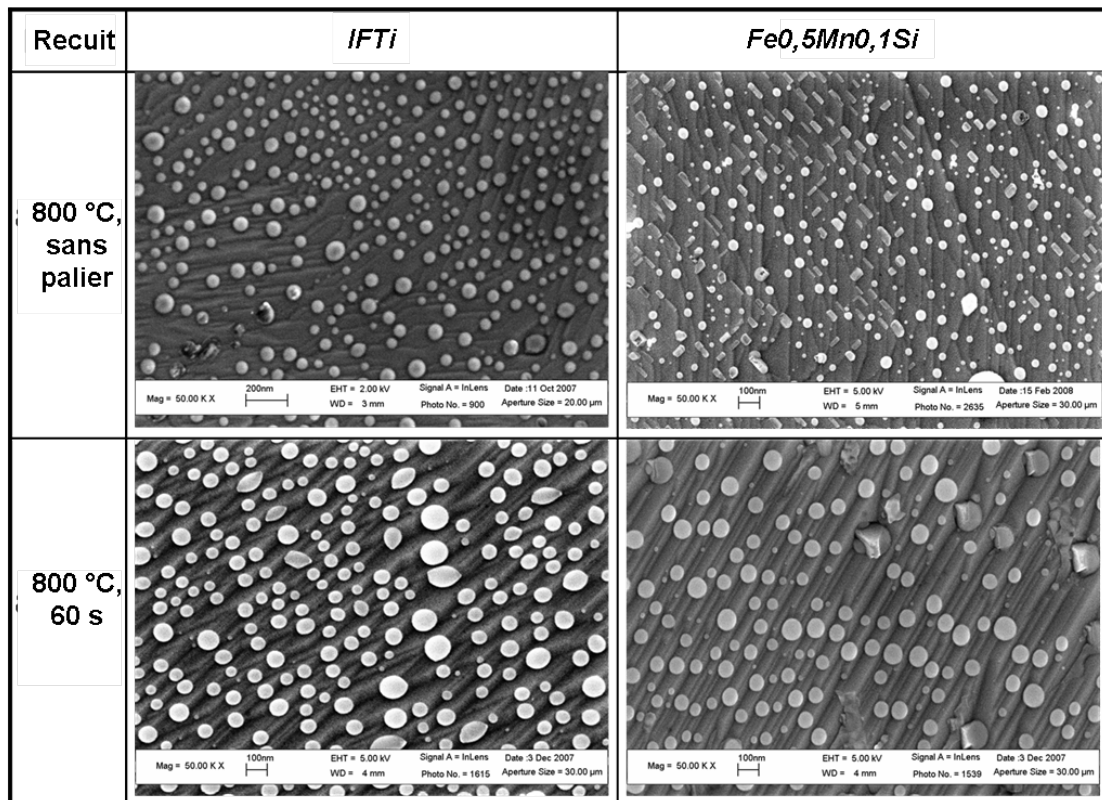


Figure 4.15 – Micrographies MEB obtenues sur des grains ayant un plan voisin de la famille {100} parallèle au plan de laminage, des alliages *IFTi* et *Fe0,5Mn0,1Si* soumis à un recuit à 800 °C pendant 0 ou 60 secondes

On observe les mêmes tendances pour les grains {111} et {100} de l'acier *IFTi*. En effet, la densité surfacique des particules est pratiquement divisée par deux entre les deux recuits à 800 °C sans palier et avec un palier de 60 secondes, tandis que la taille de ces particules augmente fortement d'une trentaine de nanomètres.

Comme pour les grains {111}, les précipités sont moins nombreux et plus petits sur l'alliage *Fe0,5Mn0,1Si* que sur l'acier *IFTi* pour les grains {100}. Le comportement des paramètres géométriques entre les deux recuits à 800 °C (0 et 60 secondes) est toutefois identique sur les deux matériaux.

| Recuit 800 °C | <i>IFTi</i>                                |               | <i>Fe0,5Mn0,1Si</i>                        |               |
|---------------|--|---------------|--|---------------|
|               | $n_{particules}$ (ox. $\mu\text{m}^{-2}$ ) | $D_{eq}$ (nm) | $n_{particules}$ (ox. $\mu\text{m}^{-2}$ ) | $D_{eq}$ (nm) |
| sans palier   | 110 ± 22                                   | 44 ± 21       | 91 ± 6                                     | 34 ± 16       |
| palier 60 s   | 58 ± 5                                     | 71 ± 29       | 50 ± 7                                     | 57 ± 43       |

Tableau 4.3 – Tableau des paramètres géométriques moyens obtenus sur les micrographies MEB des grains ayant un plan voisin de {100} parallèle au plan de laminage, pour les essais à 800 °C sans palier et avec un palier de 60 secondes pour l'acier *IFTi* et l'alliage *Fe0,5Mn0,1Si*

## Plan {110}

Comme sur les grains ayant un plan voisin de {111} parallèle au plan de laminage, les particules précipitées sur les grains {110} sont globulaires (figure 4.16).

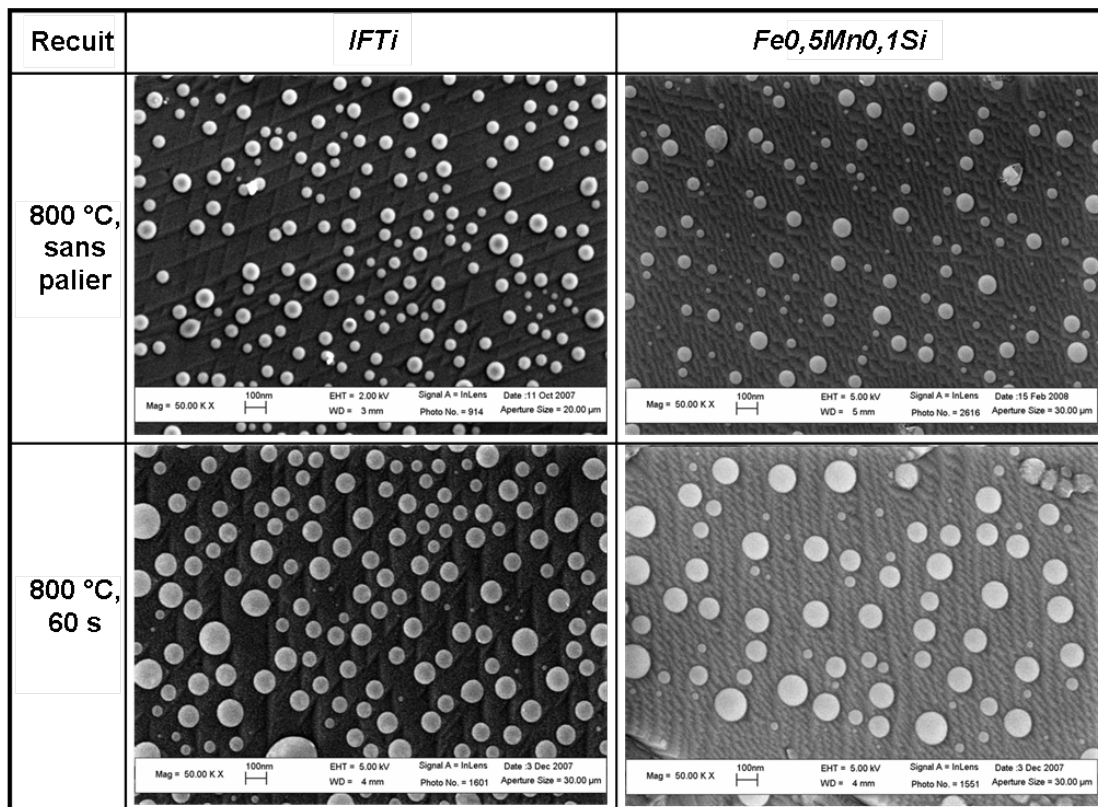


Figure 4.16 – Micrographies MEB obtenues sur des grains ayant un plan {110} parallèle au plan de laminage, des alliages *IFTi* et *Fe0,5Mn0,1Si* soumis à un recuit à 800 °C pendant 0 ou 60 secondes

Pour l'acier *IFTi*, la densité surfacique des particules varie peu au cours d'un recuit à 800 °C sans palier et avec un palier de 60 secondes, tandis que la taille de ces particules augmente d'une vingtaine de nanomètres.

Sur l'alliage *Fe0,5Mn0,1Si*, la densité surfacique diminue et la taille des particules augmente fortement entre les deux recuits à 800 °C (0 et 60 secondes).

| Recuit 800 °C | <i>IFTi</i>                                |               | <i>Fe0,5Mn0,1Si</i>                        |               |
|---------------|--|---------------|--|---------------|
|               | $n_{particules}$ (ox. $\mu\text{m}^{-2}$ ) | $D_{eq}$ (nm) | $n_{particules}$ (ox. $\mu\text{m}^{-2}$ ) | $D_{eq}$ (nm) |
| sans palier   | 44 ± 4                                     | 66 ± 37       | 35 ± 1                                     | 54 ± 26       |
| palier 60 s   | 41 ± 4                                     | 84 ± 37       | 24 ± 2                                     | 92 ± 38       |

Tableau 4.4 – Tableau des paramètres géométriques moyens obtenus sur les micrographies MEB des grains ayant le plan {110} parallèle au plan de laminage, pour les essais à 800 °C sans palier et avec un palier de 60 secondes pour l'acier *IFTi* et l'alliage *Fe0,5Mn0,1Si*

Plan {211} pour l'acier *IFTi*

La figure 4.17 présente des exemples de micrographies MEB réalisées sur des grains ayant un plan de la famille {211} parallèle au plan de laminage, pour les essais à 800 °C sans palier et avec un palier de 60 secondes pour l'acier *IFTi*.

Le tableau 4.5 présente les paramètres géométriques (densité surfacique de particules et diamètre équivalent) obtenus sur les micrographies MEB de ces grains. Cette orientation de plan, assez fré-

quente sur l'acier *IFTi* recuit (figure 4.5), fournit des résultats proches de ceux obtenus sur les grains ayant un plan de la famille  $\{111\}$  parallèle au plan de laminage.

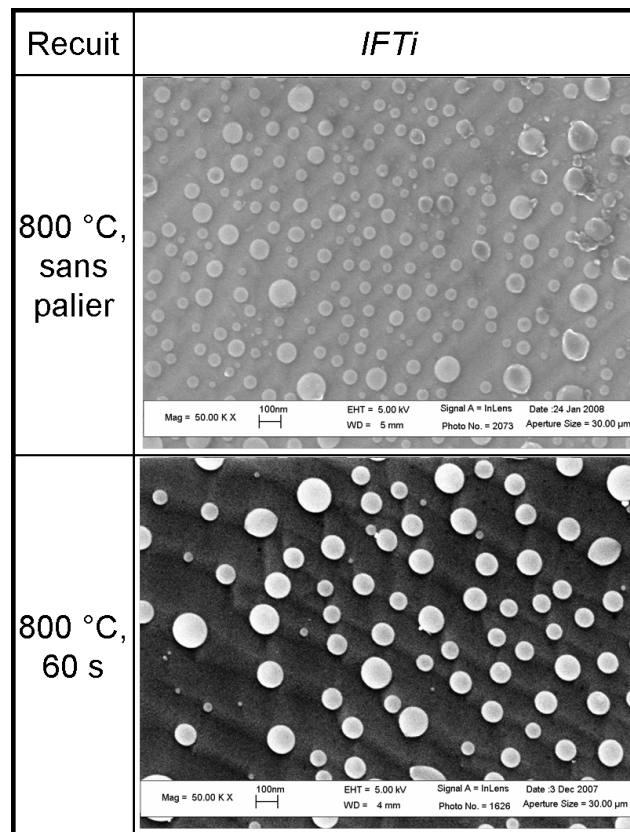


Figure 4.17 – Micrographies MEB obtenues sur des grains ayant un plan  $\{211\}$  parallèle au plan de laminage de l'alliage *IFTi* soumis à un recuit à 800 °C pendant 0 ou 60 secondes

| Recuit 800 °C | <i>IFTi</i>                                |               |
|---------------|--|---------------|
|               | $n_{particules}$ (ox. $\mu\text{m}^{-2}$ ) | $D_{eq}$ (nm) |
| sans palier   | $72 \pm 4$                                 | $55 \pm 25$   |
| palier 60 s   | $25 \pm 1$                                 | $97 \pm 41$   |

Tableau 4.5 – Tableau des paramètres géométriques moyens obtenus sur les micrographies MEB des grains ayant un plan voisin de  $\{211\}$  parallèle au plan de laminage, pour les essais à 800 °C sans palier et avec un palier de 60 secondes sur l'acier *IFTi*

### Plan $\{310\}$ pour l'alliage *Fe<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,1</sub>Si*

La figure 4.18 représente les micrographies MEB obtenues sur un plan de la famille  $\{310\}$  de l'alliage *Fe<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,1</sub>Si* recuit à 800 °C, sans palier et à 800 °C avec un palier de 60 secondes. Sur les images obtenues, on distingue des précipités arrondis et des précipités allongés, la taille de ces précipités étant plus grande lorsque le recuit est plus long. On remarque qu'après un recuit de 60 secondes, le taux de couverture par l'ensemble des particules est grand, les particules allongées occupant la majeure partie de la zone couverte.

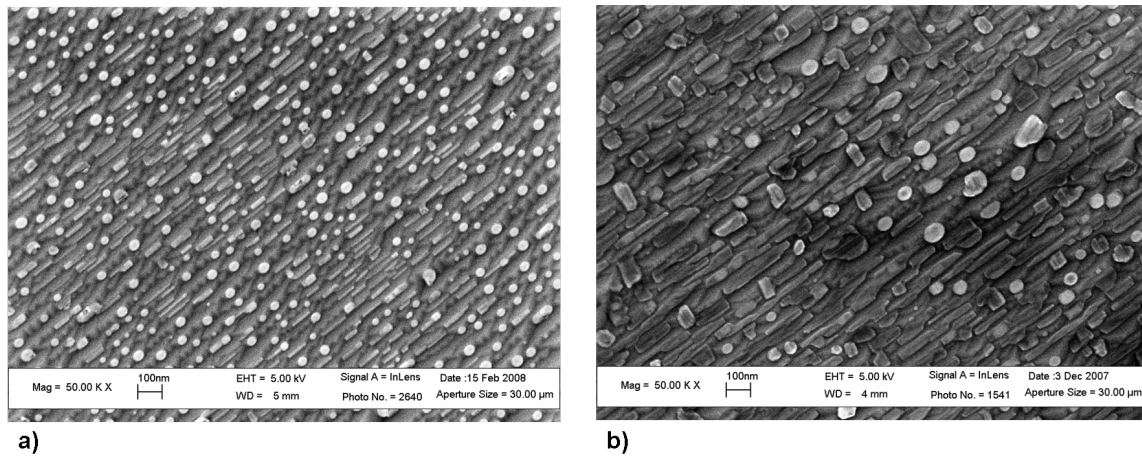


Figure 4.18 – Micrographies MEB obtenues sur un plan voisin de  $\{310\}$  de l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$  recuit à 800 °C, a) sans palier et b) avec un palier de 60 secondes

### 4.2.3 Récapitulation des résultats

S'agissant de l'acier  $IFTi$ , on observe les mêmes caractéristiques géométriques au cours du recuit sur les plans  $\{111\}$ ,  $\{100\}$  et  $\{211\}$ . En effet, la densité surfacique des particules est divisée environ par deux entre les deux moments du recuit à 800 °C (sans palier et avec un palier de 60 secondes), et le diamètre équivalent augmente d'environ quarante nanomètres. Les particules formées sur un plan voisin de  $\{110\}$  suivent la même tendance, mais la diminution de la densité surfacique des particules est très légère entre les deux moments du recuit à 800 °C, et le diamètre équivalent augmente plutôt d'une vingtaine de nanomètres.

Sur un plan  $\{100\}$ , les particules sont les plus petites et les plus nombreuses (par rapport aux trois autres plans étudiés). Les précipités formés sur des plans  $\{110\}$ ,  $\{111\}$  et  $\{211\}$  sont un peu plus larges et moins nombreux que sur un plan  $\{100\}$ .

En ce qui concerne l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$ , on observe les mêmes tendances, avec une importante diminution de la densité surfacique entre les deux moments du recuit à 800 °C (sans palier et avec un palier de 60 secondes), et une augmentation d'environ dix, vingt, et quarante nanomètres sur les plans  $\{111\}$ ,  $\{100\}$  et  $\{110\}$ .

Comme pour l'acier  $IFTi$ , les particules les plus petites et les plus nombreuses sont observées sur les grains  $\{100\}$ . On trouve des particules plus larges et moins nombreuses sur les grains  $\{110\}$  et  $\{111\}$ .

### 4.2.4 Incertitudes

La moyenne des paramètres géométriques obtenus sur trois grains  $\{111\}$  de l'alliage  $IFTi$  recuit à 800 °C sans palier présente une importante incertitude, de l'ordre de 31 % sur la valeur de la densité surfacique des particules, et de l'ordre de 55 % sur la valeur du diamètre équivalent (tableau 4.2). Or, si on prend les valeurs de ces caractéristiques sur chaque grain, on obtient une incertitude maximale plus faible, de 12%, sur la valeur de la densité surfacique. On peut donc se demander quelle est l'influence d'autres paramètres comme la direction cristallographique des grains, leur taille, et leur état de recristallisation, sur les incertitudes des paramètres moyens d'un groupe de grains (de même plan parallèle à la tôle). L'incertitude moyenne sur le diamètre équivalent est du même ordre de grandeur sur un grain  $\{111\}$  et sur plusieurs grains  $\{111\}$ . Le nombre de précipités (lié à la germination) est donc relativement homogène sur des grains de même plan, mais la distribution de tailles des précipités est étendue, ce qui est plutôt lié à la croissance et la coalescence des précipités (fonction de la taille des précipités et de l'apport de matière aux précipités).

Les incertitudes moyennes sur la densité surfacique des précipités de l'acier  $IFTi$ , obtenues sur les grains  $\{111\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  et  $\{211\}$  (tableaux 4.2 à 4.5) sont plus faibles (inférieures à 30 %)

que celles obtenues sans distinction du plan et de la direction des grains (tableau 3.1) (supérieures à 30 %). L'orientation des grains a sans doute un effet sur la dispersion des valeurs moyennes de  $n_{particules}$  obtenues dans le tableau 3.1. Les incertitudes sur les valeurs de  $D_{eq}$  sont toutefois élevées et comparables. Ces différences suggèrent que l'orientation cristallographique des grains a un effet sur la germination (le nombre de précipités formés sur les grains dépend de leur orientation), mais pas sur la croissance et la coalescence des précipités qui, elles, régissent la taille des précipités.

Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons à l'influence de la direction des grains et de leur taille sur les caractéristiques géométriques des précipités externes.

### Influence de l'orientation du plan cristallin parallèle au plan de laminage (direction commune, plan différent)

Prenons les exemples de l'acier *IFTi* recuit à 800 °C sans palier et avec un palier de 60 secondes des figures 4.19 et 4.20. Ces figures représentent les cartes EBSD des familles de plans  $\{hkl\}$  (figures 4.19a) et 4.20a) et des directions  $\langle uvw \rangle$  (figures 4.19b et 4.20b), obtenues sur l'acier *IFTi* recuit à 800 °C sans palier et avec un palier de 60 secondes, et deux micrographies MEB réalisées sur des grains dont la direction parallèle à la direction de laminage est la même, et le plan parallèle au plan de laminage est différent. Les paramètres géométriques sont calculés sur trois micrographies réalisées sur le même grain, sauf pour le grain de la figure 4.20d où nous n'avons pu réaliser qu'une seule image à cause de sa petite taille.

Les grains indiqués sur la figure 4.19 sont de taille comparable (7-8  $\mu\text{m}$ ). Sur le grain d'orientation  $(1\ 1\ -1)\ [1\ 0\ 1]^1$  de la micrographie c), les caractéristiques principales des précipités sont une densité surfacique de  $56 \pm 7$  précipités par micromètre carré, et un diamètre équivalent de  $59 \pm 31$  nanomètres. Le grain de la micrographie d) est défini par l'orientation cristalline  $(0\ 0\ 1)\ [1\ 1\ 0]^2$ . Il possède une densité surfacique de particules beaucoup plus forte que sur le grain c), de  $110 \pm 22$  particules par micromètre carré et un diamètre équivalent des particules plus petit, de  $44 \pm 21$  nanomètres. On constate donc que les particules qui précipitent sur des grains de direction voisine ont des propriétés géométriques bien différentes (les résultats sont en accord avec les tableaux 4.2 et 4.3 où la direction des grains n'est pas prise en compte).

Les deux grains indiqués sur les micrographies a) et b) de la figure 4.20 sont de taille inégale : Sur le grain c) (d'orientation  $(0\ 2\ 3)\ [1\ 0\ 0]^3$ , le plus gros des deux, le nombre d'oxydes par micromètre carré est de l'ordre de  $41 \pm 4$  et le diamètre équivalent moyen des particules précipitées est de l'ordre de  $84 \pm 37$  nanomètres. Sur le grain d) (d'orientation  $(11\ -13\ -19)\ [1\ 0\ 0]^4$ ), la densité surfacique d'oxydes est plus faible, environ 25 particules par micromètre carré, tandis que le diamètre équivalent des particules est plus grand,  $106 \pm 42$  nanomètres (paramètres calculés sur une seule image dans ce cas).

Lorsque les grains ont la même direction parallèle à la direction de laminage et un plan (parallèle au plan de laminage) différent, on conserve le même comportement qu'observé sur les plans sans distinction de la direction (par exemple  $\{111\}$  et  $\{100\}$ ) avec la même dispersion. C'est l'effet de l'orientation du plan du grain et non celui de la direction du grain, qui semble important.

---

1. en toute rigueur,  $(7\ 7\ -6)\ [22\ 1\ 24]$   
 2. en toute rigueur,  $(-1\ 0\ 5)\ [7\ 7\ 1]$   
 3. en toute rigueur,  $(0\ 2\ 3)\ [31\ -3\ 2]$   
 4. en toute rigueur,  $(11\ -13\ -19)\ [11\ -2\ 5]$



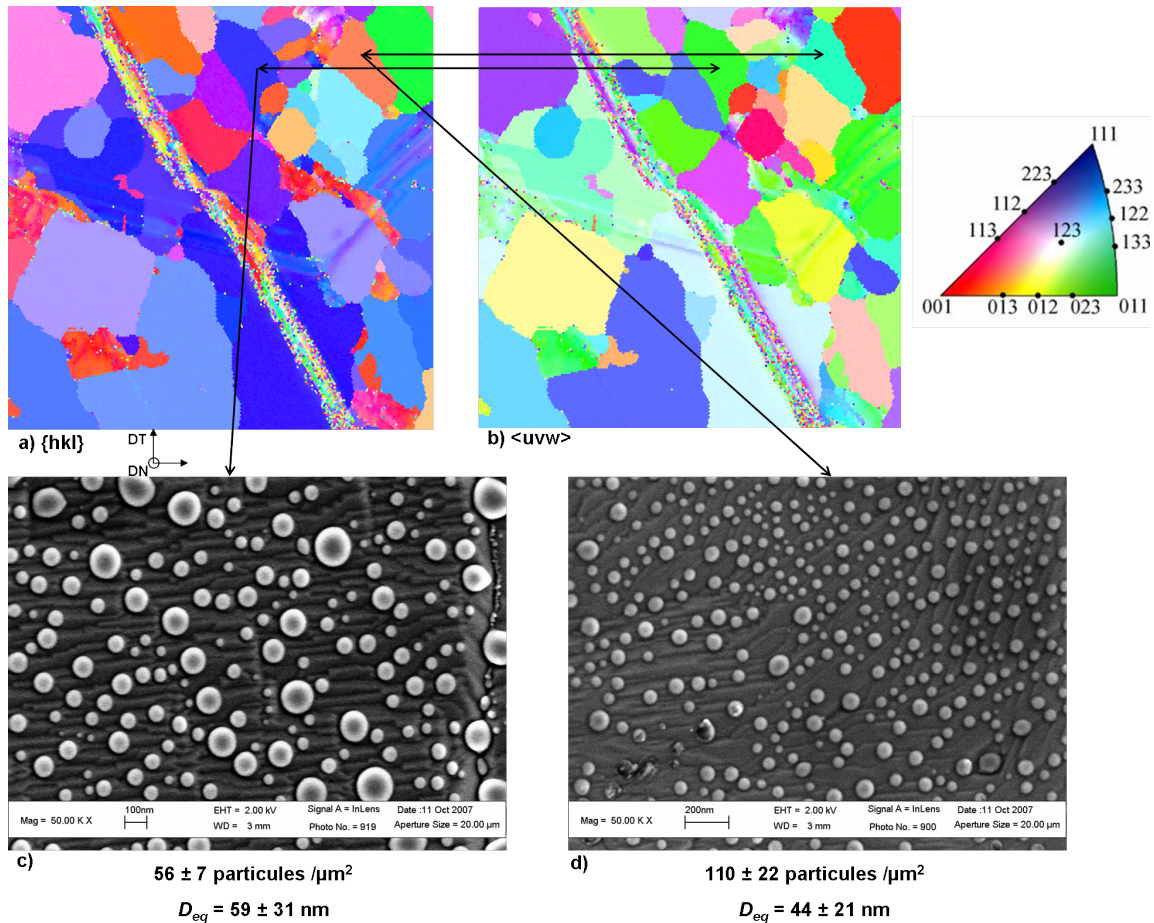


Figure 4.19 – Cartes EBSD  $60 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$  a) des plans  $\{hkl\}$  parallèles au plan de laminage, b) des directions  $\langle uvw \rangle$  parallèles à la direction de laminage et c-d) micrographies MEB réalisées sur deux grains ayant tous deux une direction voisine de  $\langle 101 \rangle$  parallèle à la direction de laminage, de l'acier *IFTi* recuit à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  sans palier



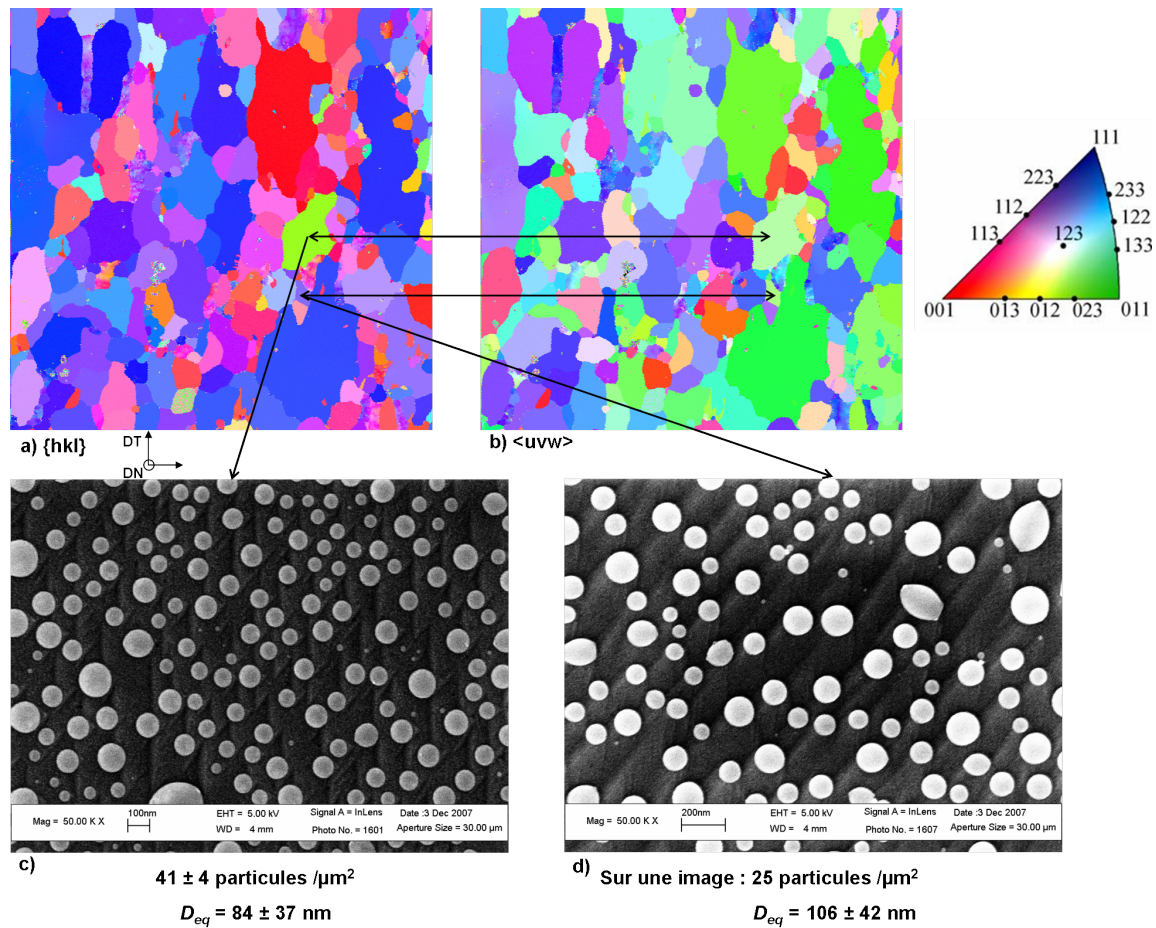


Figure 4.20 – Cartes EBSD  $155 \mu\text{m} \times 155 \mu\text{m}$  a) des plans  $\{hkl\}$  parallèles au plan de laminage, b) des directions  $\langle uvw \rangle$  parallèles à la direction de laminage et c-d) micrographies MEB réalisées sur deux grains ayant tous deux une direction voisine parallèle à la direction de laminage, de l'acier *IFTi* recuit à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  avec un palier de 60 secondes

### Influence de la taille des grains (même plan, même direction)

La figure 4.21 représente les cartes EBSD  $155 \mu\text{m} \times 155 \mu\text{m}$  des plans et des directions, ainsi que deux micrographies MEB réalisées sur des grains de l'acier *IFTi* recuit à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 60 secondes, ayant un plan proche de  $\{211\}$  parallèle au plan de laminage, avec des directions voisines (proches de  $[1 -1 0]$ )<sup>5</sup>. La taille du grain c) est de l'ordre de quatre micromètres, tandis que le grain d) a des dimensions voisines de quinze micromètres. Les paramètres géométriques obtenus sur ces grains c) et d) sont précisés sur la figure 4.21.

Alors que le diamètre du grain c) est quatre fois plus petit que le diamètre du grain d), les caractéristiques géométriques des précipités en surface sont peu affectées par cette différence.

L'effet de la taille des grains sur les paramètres géométriques de l'oxydation externe n'est pas significatif.

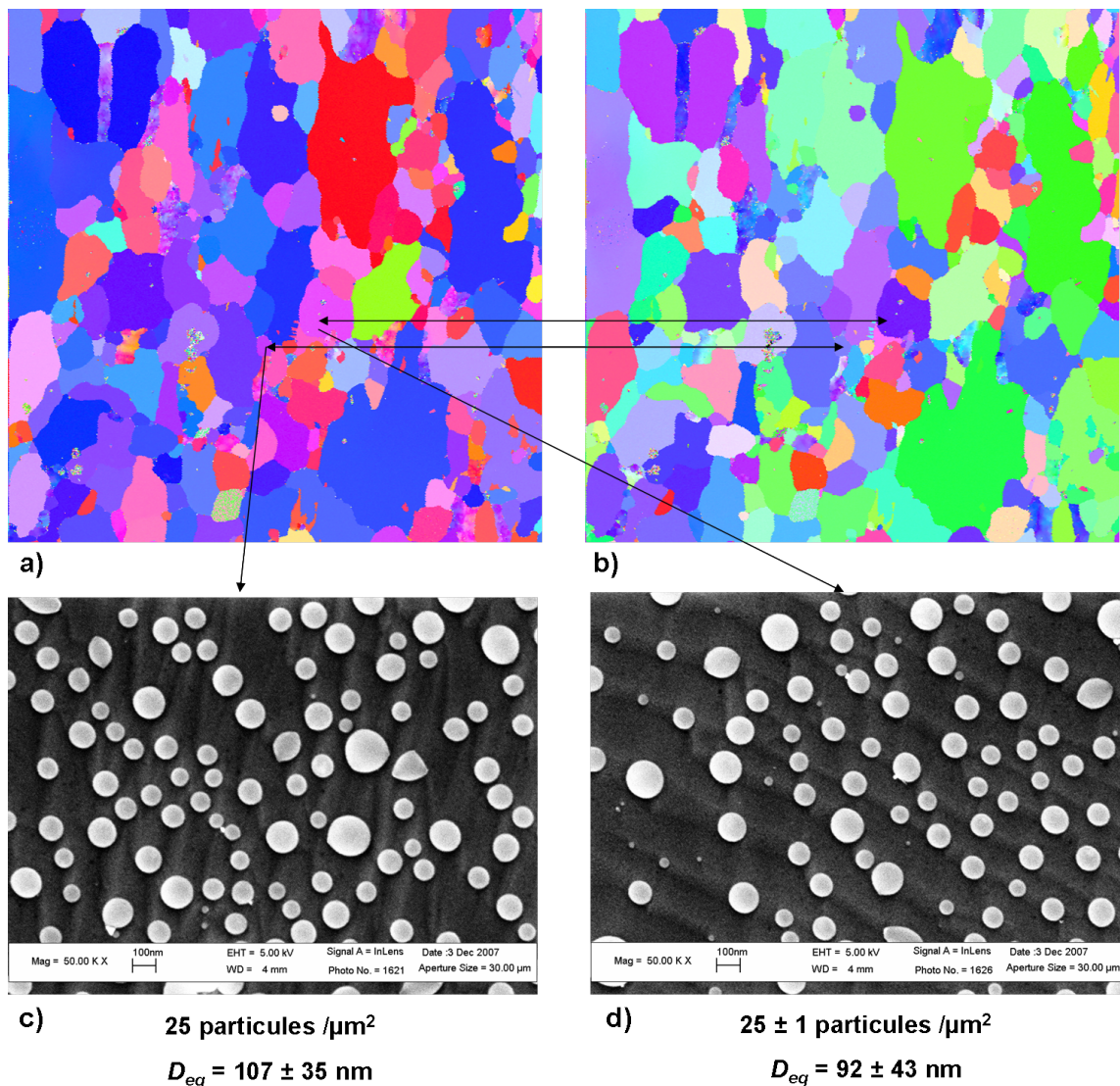


Figure 4.21 – Carte EBSD  $155 \mu\text{m} \times 155 \mu\text{m}$  a) des plans, b) des directions et c-d) micrographies MEB réalisées sur deux grains ayant tous deux un plan proche de  $(112)$  parallèle au plan de laminage et une direction proche de  $[1 -1 0]$  parallèle à la direction de laminage, sur l'acier *IFTi* recuit à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  avec un palier de 60 secondes

5. L'orientation du petit grain de gauche c) est  $(112) [6 -4 -1]$ , tandis que celle du plus gros grain d) est  $(7 8 19) [21 -16 -1]$

### Influence de la direction du grain (même plan, différentes directions)

La figure 4.22 présente des micrographies MEB réalisées sur deux grains ayant un plan voisin de  $\{114\}$  parallèle au plan de laminage<sup>6</sup>, de l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$  recuit à 800 °C pendant 60 secondes. Sur ces images, on peut remarquer que la morphologie des particules est homogène entre les deux images et majoritairement hémisphérique. Il existe une légère différence entre ces deux figures en termes de densités surfaciques et de diamètres des particules. La densité surfacique de particules sur l'image a) est d'une quarantaine de particules par micromètre carré, et le diamètre moyen est de 51 ( $\pm 52$ ) nanomètres. S'agissant de la micrographie b), la densité surfacique de particules est de l'ordre de 55 particules par micromètre carré et le diamètre moyen est de 62 ( $\pm 35$ ) nanomètres. La taille de ces deux grains  $\{411\}$  est très différente (grain a) de quelques dizaines de micromètres et grain b) de plusieurs centaines de micromètres), mais d'après le paragraphe précédent, l'effet de la taille du grain n'est pas significatif. L'écart relatif entre les résultats (densité surfacique et diamètre équivalent des oxydes) obtenus sur ces deux grains ayant des directions (parallèles à la direction de laminage) différentes est faible. L'effet de la direction cristallographique du grain semble donc moins marqué que celui du plan cristallographique. La différence observée est plutôt due à une différence de structure :

- comme le plan est légèrement différent, le facettage est différent,
- l'état de recristallisation (écrouissage) varie d'un grain à l'autre.

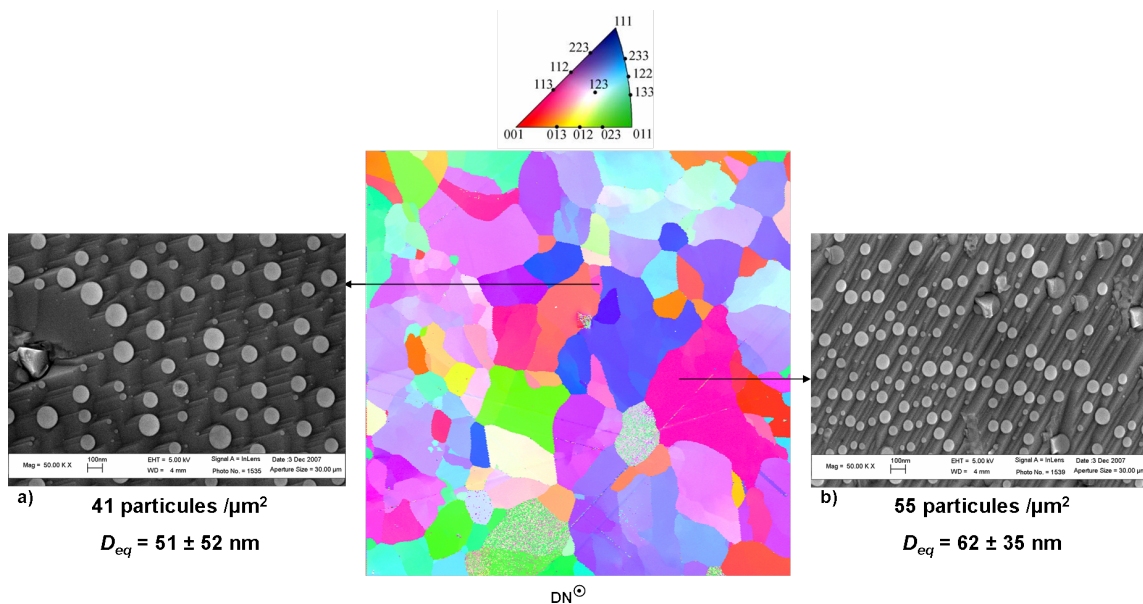


Figure 4.22 – Carte EBSD 1100  $\mu\text{m} \times 1100 \mu\text{m}$  des plans  $\{hkl\}$  au centre et a-b) Micrographies MEB réalisées sur deux grains ayant tous deux un plan voisin de  $(114)$  parallèle au plan de laminage, pour l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$  recuit à 800 °C pendant 60 secondes

### 4.3 Recrystallisation

L'avancement de la recristallisation des grains de surface n'est pas homogène. Dans ce paragraphe, nous étudierons l'influence de l'état de recristallisation sur les paramètres de l'oxydation externe.

La figure 4.23 représente la carte des plans  $\{hkl\}$  et la carte de l'indice de qualité, rendant compte des désorientations des grains (joints de grains, sous-joints de grains), sur l'échantillon d'acier recuit à 800 °C pendant 60 secondes, ainsi que deux micrographies MEB réalisées sur les grains non recristallisés précisés sur les cartes. Sur la carte de l'indice de qualité (figure 4.23b), les joints de grains sont matérialisés par des traits bleus séparant les grains (angles de désorientation supérieurs à 15 °). Lorsqu'il y a des désorientations au sein d'un grain, c'est-à-dire de nombreux sous-joints de

6. en toute rigueur, le petit grain a) a le plan  $(4-312)$ , et le grain b) a le plan  $(114)$  parallèle au plan de laminage



grains (désorientations faibles entre 2 et 5 ° matérialisées par la couleur rouge, entre 5 et 15 ° par la couleur verte, et fortes désorientations (supérieures à 15 °) matérialisées par la couleur bleue), on considère que celui-ci n'est pas ou peu recristallisé. La fraction de grains non recristallisés, calculée par analyse d'image, est voisine de 6 % sur cette image.

La densité surfacique de particules, calculée par analyse d'images réalisée sur les grains non recristallisés, est de  $70 \pm 8$  particules par micromètre carré, et le diamètre équivalent moyen de ces particules est de  $68 \pm 31$  nanomètres, et le taux de couverture de la surface par les oxydes est de  $31 \pm 1$  % (le taux de couverture moyen de la surface par les oxydes sur les grains {111}, {100}, {110} et {211} de l'acier *IFTi* est  $25 \pm 3$  %). Ces valeurs sont supérieures aux valeurs observées sur les autres grains, toutes orientations cristallines confondues (section 4.2.4). On observe un nombre important de petites particules sur des grains non recristallisés, probablement liée à la présence de nombreux sous-joints de grains qui facilitent la diffusion de matière.

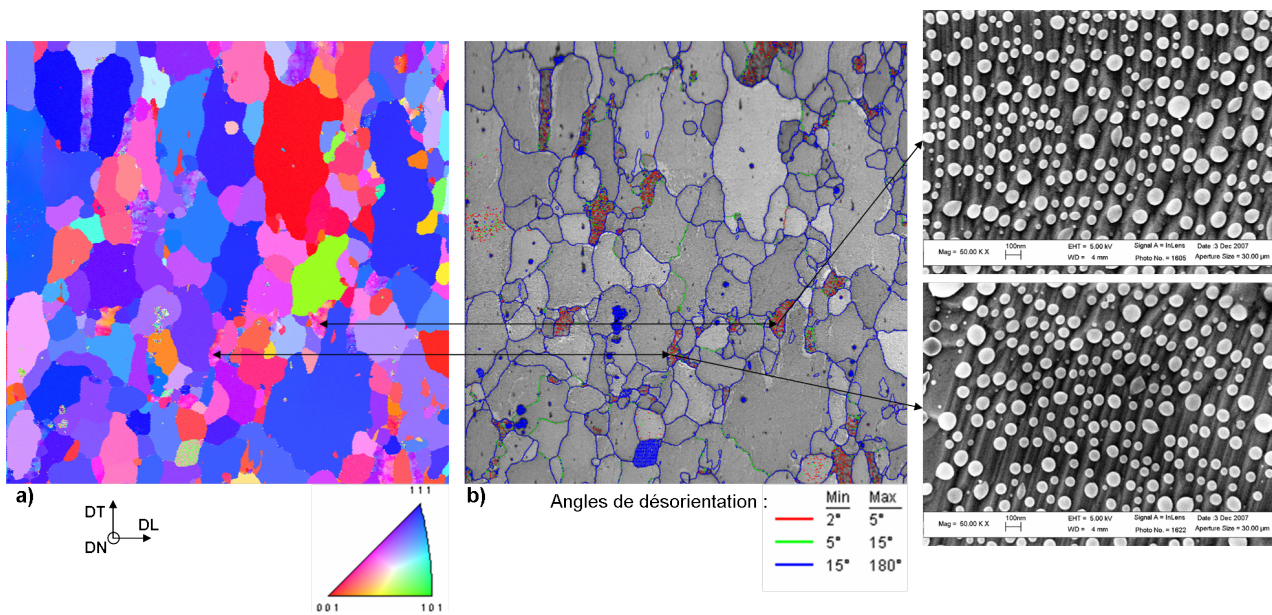


Figure 4.23 – a) Carte EBSD  $155 \mu\text{m} \times 155 \mu\text{m}$  des plans  $\{hkl\}$ , b) Carte de l'indice de qualité correspondante et micrographies MEB réalisées sur des grains non recristallisés

De plus, les différences entre les caractéristiques géométriques observées sur l'acier *IFTi*, initialement laminé à froid, et sur l'alliage *Fe0,5Mn0,1Si*, déjà recristallisé avant le recuit à 800 °C, suggèrent l'importance de la recristallisation sur l'oxydation externe. Sur chaque plan étudié (tableaux 4.2 à 4.4), le diamètre équivalent moyen des précipités et la densité surfacique sont plus faibles sur l'alliage pré-recristallisé que sur l'acier industriel. En effet, le nombre de chemins de diffusion dans l'alliage de laboratoire est plus petit que dans l'acier laminé, qui a une structure écrouie. L'apport de matière à la surface est donc moins facile.

## 4.4 Récapitulation

Dans cette partie, les résultats de diffraction des rayons X justifient la texture en fibres, fibres  $\alpha$  (directions  $\langle 110 \rangle$  parallèles à la direction de laminage) et  $\gamma$  (plans {111} parallèles au plan de laminage), de l'acier *IFTi* préalablement laminé à froid.

D'après les valeurs des caractéristiques géométriques des particules d'oxydes formées à la surface, l'orientation du plan et l'état de recristallisation du grain ont une influence significative sur l'oxydation externe. La taille des grains a un effet peu marqué sur ce phénomène. Les figures 4.24 à 4.27 présentent les valeurs de densités surfaciques des particules et de leur diamètre équivalent, obtenues sur des grains non recristallisés et sur des grains {111}, {100}, {110} et {211} pour l'acier *IFTi*, et sur des grains {111}, {100} et {110} pour l'alliage *Fe0,5Mn0,1Si*, recuits à 800 °C avec un palier de 60 secondes, .

Pour l'*IFTi*, on note que les particules sont les plus nombreuses et les plus petites sur les grains non recristallisés. Sur les grains  $\{100\}$ , les particules formées sont moins nombreuses et plus larges. Cette tendance est encore plus marquée sur les grains  $\{110\}$ . Enfin, on observe les plus petits nombres de particules et les particules les plus larges sur les grains  $\{111\}$  et  $\{211\}$ . Sur l'acier *IFTi* recuit à 800 °C sans palier, et sur l'alliage *FeMnSi* recuit à 800 °C sans palier et avec un palier de 60 secondes, les résultats sont similaires. Les phénomènes d'oxydation externe sur les grains  $\{110\}$ ,  $\{111\}$  et  $\{211\}$  sont toutefois assez voisins dans ces cas.

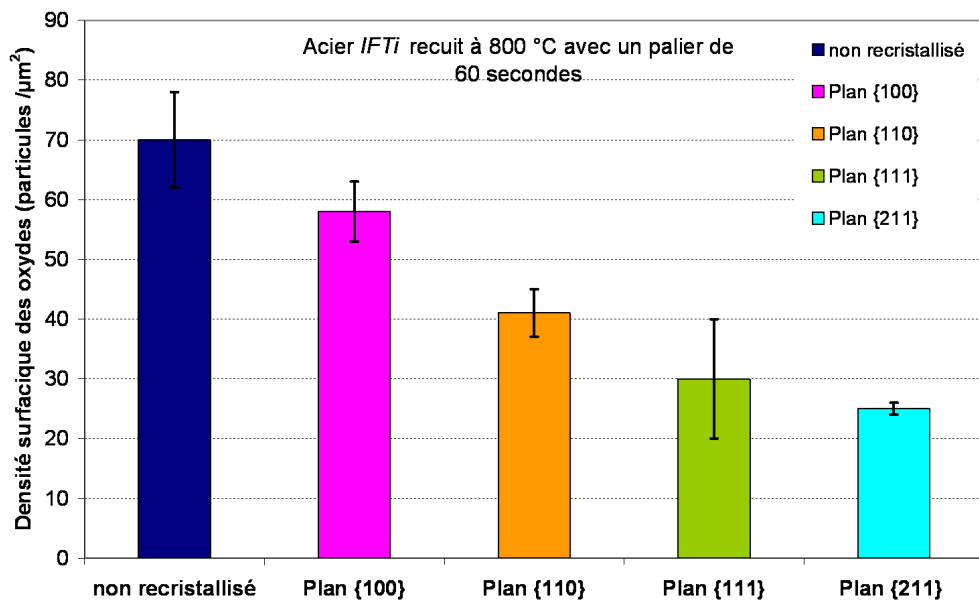


Figure 4.24 – Densités surfaciques des particules obtenues sur des grains non recristallisés et sur des grains {111}, {100}, {110} et {211} de l'acier *IFTi* recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes

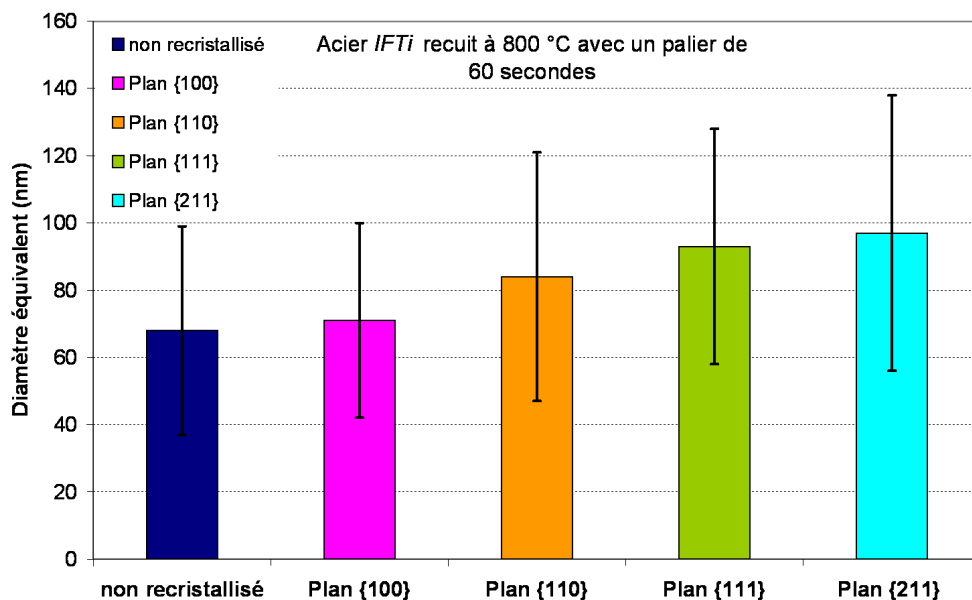


Figure 4.25 – Diamètres équivalents des particules obtenues sur des grains non recristallisés et sur des grains {111}, {100}, {110} et {211} de l'acier *IFTi* recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes

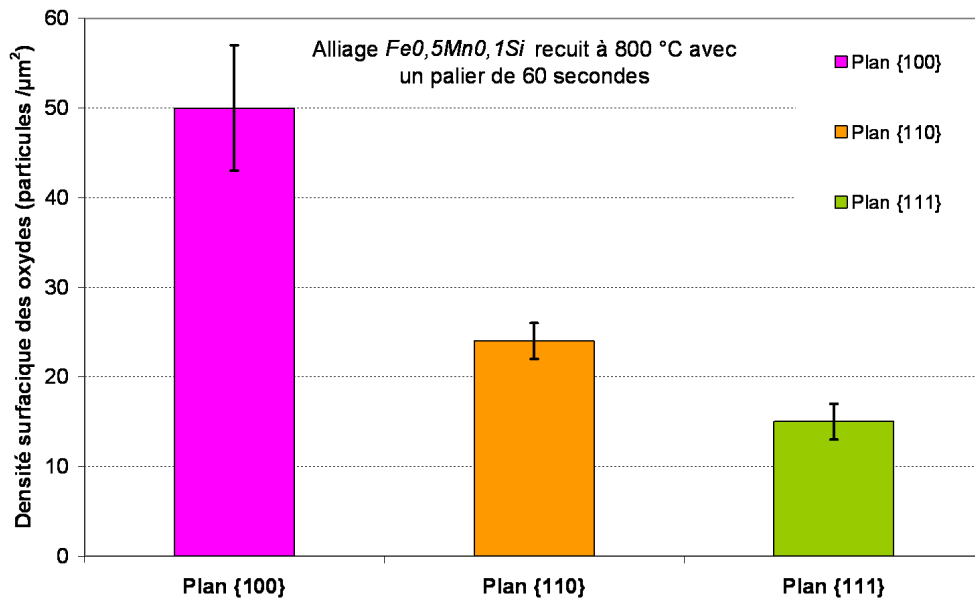


Figure 4.26 – Densités surfaciques des particules obtenues sur des grains non recristallisés et sur des grains {111}, {100} et {110} de l’alliage  $Fe_{0,5}Mn_{0,1}Si$  recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes

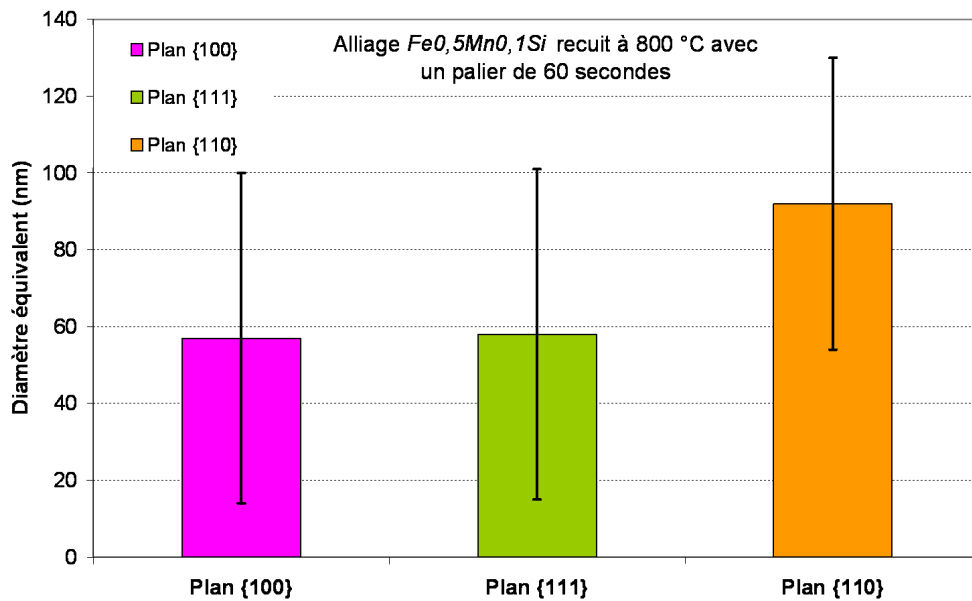


Figure 4.27 – Diamètres équivalents des particules obtenues sur des grains non recristallisés et sur des grains {111}, {100} et {110} de l’alliage  $Fe_{0,5}Mn_{0,1}Si$  recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes





# Chapitre 5

## Compléments sur les modes d'oxydation externe et interne

Dans ce chapitre, nous essaierons de modéliser les phénomènes observés dans le troisième chapitre. Dans un premier temps, après le choix de la définition d'une grandeur de référence de l'oxydation externe, nous nous intéresserons à la cinétique de croissance des précipités en surface. Ensuite, grâce aux profils obtenus en SDL en profondeur, nous utiliserons le modèle de Wagner pour déterminer des coefficients de diffusion.

Enfin, nous pourrions exploiter les résultats du comportement local de l'oxydation externe décrits dans le chapitre 4, et aller plus loin dans l'interprétation de l'aspect des surfaces du fer, en étudiant le facettage observé.

### 5.1 Comportement moyen du phénomène d'oxydation externe

Afin de modéliser la croissance des particules sur la surface au cours du recuit, nous avons décidé de choisir une grandeur de référence, fonction des paramètres géométriques calculés dans le chapitre 3 (diamètre équivalent, hauteur maximale et densité surfacique des particules). Pour cela, il faut choisir une forme géométrique qui décrit correctement les précipités d'oxydes.

#### 5.1.1 Caractéristiques géométriques

##### 5.1.1.1 Choix d'une forme géométrique

Nous allons assimiler ces particules d'oxydes à des calottes sphériques, c'est-à-dire nous allons vérifier que la section de ces particules est proche de la forme d'un disque, et que leur forme 3D s'apparente à une portion de sphère.

**Critère 2D de circularité [90]** La définition des différents diamètres intervenant dans les prochains calculs est décrite sur la figure 2.13. À partir de l'aire réelle  $A_{reelle}$  (calculée avec le diamètre équivalent  $D_{eq}$ ) et du périmètre  $P$  obtenus au moyen du logiciel d'analyse d'images *Visilog*, il est possible de définir un facteur de circularité tel que [90] :

$$IC = \frac{4\pi A_{reelle}}{P^2}. \quad (5.1)$$

Pour un disque, cet indice  $IC$  est égal à un.

Sur les images MEB obtenues pour chaque campagne d'essais, on obtient une moyenne de 0,6 pour le facteur de circularité  $IC$ . Comme le suggèrent les exemples présentés sur la figure 5.1, l'indice de circularité  $IC$  est très sensible à la précision des contours de la particule. Dans notre cas, l'écart de forme de la section des précipités par rapport au disque peut s'expliquer par le dessin des contours à la main et par les formes elliptiques ou plus complexes de certaines particules (figures 3.4b à 3.7b).

De plus, on peut définir un critère d'allongement  $IA$  comme le rapport entre le diamètre de Fétet maximal  $D_{F,max}$  et le diamètre de Fétet minimal  $D_{F,min}$  de la particule [90], déterminés au moyen

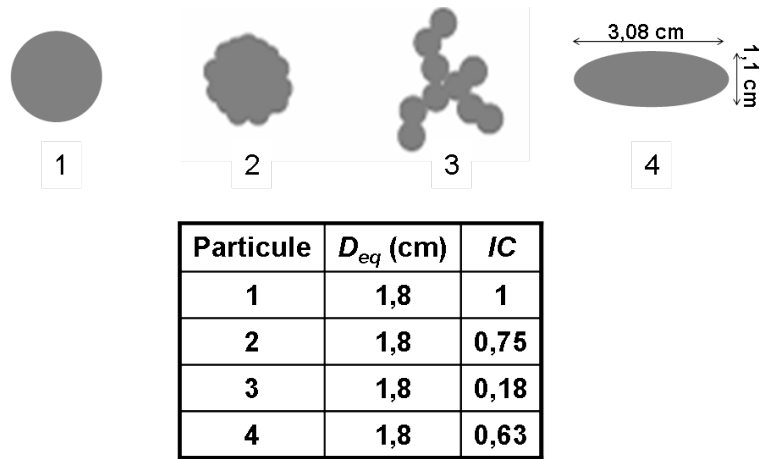


Figure 5.1 – Indices de circularité obtenus sur trois formes de même diamètre équivalent

du logiciel d'analyse de données *Visilog* :

$$IA = \frac{D_{F,max}}{D_{F,min}}. \quad (5.2)$$

La valeur de  $IA$  est égale à un pour un disque.

Dans notre étude, on obtient un indice d'allongement moyen  $IA$  égal à 1,5. La figure 5.2 présente deux exemples de forme de particule possibles. On remarque que la particule 2 (son périmètre est augmenté d'environ 20 % par rapport à l'ellipse (particule 1) à cause de l'irrégularité de son contour) a les mêmes critères que ceux obtenus dans notre étude. Or, sur cette particule, l'écart relatif entre le diamètre équivalent et les valeurs extrémales du diamètre de Feret est de l'ordre de 20 %. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la dispersion des diamètres équivalents mesurés sur nos échantillons (tableau 3.1).

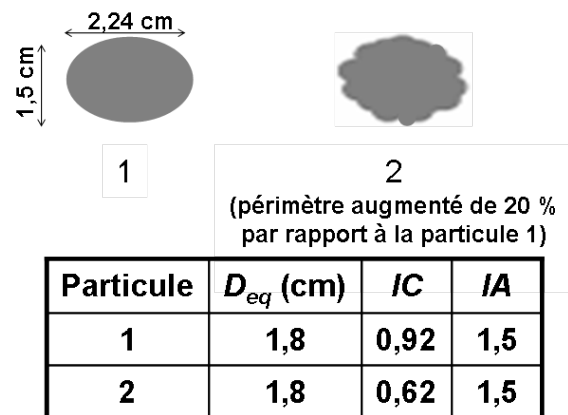


Figure 5.2 – Exemples de formes possibles ayant un indice d'allongement égal à 1,5 (de même diamètre équivalent)

Finalement, nous assimilerons la forme géométrique 2D de nos particules à un disque.

**Critères 3D d'hémisphéricité** Pour avoir une idée de l'écart de la forme d'un précipité en volume par rapport à une calotte sphérique, on introduit un facteur d'hémisphéricité  $IH$ , comme le rapport entre le volume de la calotte sphérique de même section que la particule et le volume réel de la particule (donné par le logiciel *Nanoscope*) :

$$IH = \frac{V_{calotte}}{V_{reel}}. \quad (5.3)$$

Le schéma de la figure 5.3 représente les grandeurs caractéristiques d'une calotte sphérique (rayon équivalent  $R_{eq}$ , rayon de courbure  $R_{courbure}$ , angle de contact  $\theta$ , hauteur  $H$ ).

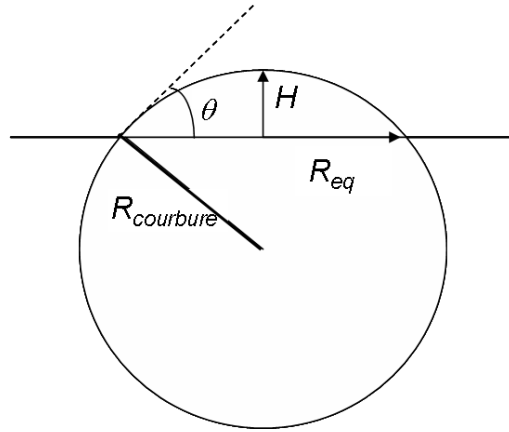


Figure 5.3 – Schéma d'une calotte sphérique de rayon  $R_{eq}$ , de hauteur  $H$ , de rayon de courbure  $R_{courbure}$  et d'angle de contact  $\theta$

Les définitions du rayon de courbure  $R_{courbure}$  et de l'angle de contact  $\theta$  d'une calotte sphérique sont :

$$R_{courbure} = \frac{1}{2} \left( \frac{R_{eq}^2}{H} + H \right) \quad (5.4)$$

$$\theta = \arccos \left( \frac{R_{courbure} - H}{R_{courbure}} \right) \quad (5.5)$$

Ces paramètres permettent d'exprimer le volume moyen des particules sous la forme :

$$V_{calotte} = \frac{\pi H}{2} \left( \frac{H^2}{3} + R_{eq}^2 \right), \text{ ou} \quad (5.6)$$

$$V_{calotte} = \frac{4}{3} \pi R_{courbure}^3 \times F(\theta), \quad (5.7)$$

où  $F(\theta)$  est le facteur de forme caractéristique des calottes sphériques, fonction de l'angle de contact  $\theta$ ,

$$F(\theta) = \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{4}. \quad (5.8)$$

On utilise ensuite ces équations avec les données que nous possédons ( $H_{max}$ ,  $R_{eq}$ ) en assimilant les précipités formés en surface à des calottes sphériques. L'analyse complète d'une particule, c'est-à-dire sa hauteur maximale et son rayon équivalent, a été réalisée sur cinq micrographies MFA : Après la détermination de la hauteur maximale de chaque particule présente sur l'image MFA, nous avons dessiné les contours des particules présentes et procédé au traitement de données grâce au logiciel *Visilog*. Ces précipités sont ainsi définis précisément par leur hauteur maximale et leur rayon équivalent (et non par des valeurs moyennes).

Le logiciel *Nanoscope* du MFA permet de connaître le volume réel de chaque particule et l'aire de la particule au niveau du plan de l'échantillon à partir des mesures.

Par exemple, la figure 5.4 illustre les informations (volume réel et section de la particule) obtenues grâce au logiciel *Nanoscope* au niveau de la sélection carrée matérialisée en rouge et contenant une particule.

Le tableau 5.1 présente les valeurs du volume de la particule sélectionnée sur la figure 5.4, déterminée par le logiciel du MFA *Nanoscope* et par le calcul (en supposant la forme d'une calotte

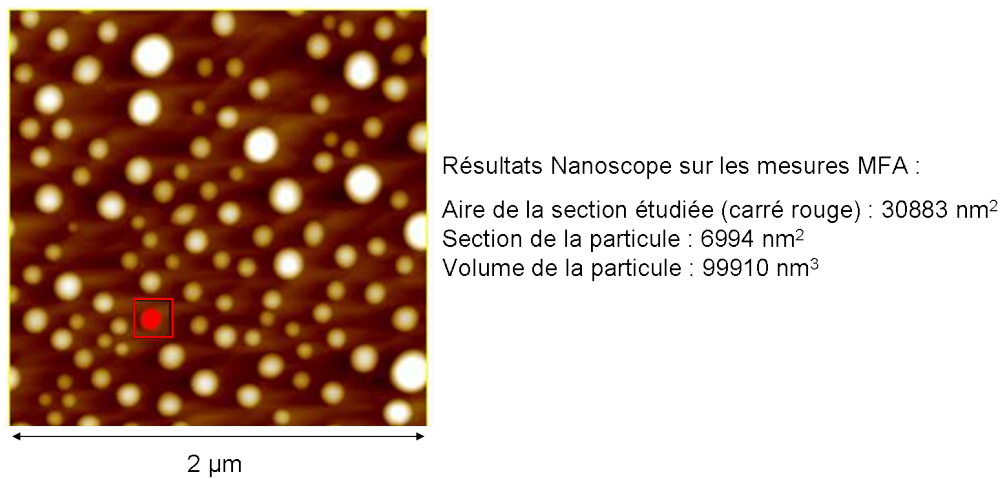


Figure 5.4 – Micrographie MFA réalisée sur l'acier *IFTi* recuit à 800 °C pendant 60 secondes et mesures de section et de volume réalisées par *Nanoscope* au niveau du carré rouge

|                       | Volume de la particule de section égale à 6994 nm <sup>2</sup> (nm <sup>3</sup> ) |
|-----------------------|---|
| <i>Nanoscope</i>      | 99910   |
| Calcul (équation 5.6) | 148801  |

Tableau 5.1 – Volume réel déterminé par *Nanoscope* à partir des mesures MFA et volume calculé à partir de l'équation 5.6 et des données  $H_{max}$  et  $R_{eq}$  de la particule matérialisée en rouge sur la figure 5.4 de section égale 6994 nm<sup>2</sup>

sphérique) à partir de l'équation 5.6 et des données mesurées sur ce précipité ( $H_{max} = 35,7$  nm et  $R_{eq} = 47,2$  nm).

L'indice d'hémisphéricité obtenu pour cet exemple est de 1,5.

Pour les précipités de la figure 5.4, la moyenne de cet indice est de  $1,35 \pm 0,20$ . La valeur du volume réel correspond à environ 75 % de la valeur du volume calculé en supposant la forme d'une calotte sphérique, avec les mêmes sections (donc mêmes valeurs de rayon équivalent dans les deux raisonnements).

Le volume calculé surestime le volume réel de la particule. En réalisant des profils de hauteurs sur ces précipités, on observe souvent des précipités assez déformés par rapport à une calotte sphérique, comme représenté sur la figure 5.5. Si on évalue une nouvelle hauteur qui permet d'obtenir la valeur du volume réel (qui, elle, tient compte de la déformation des précipités), avec l'hypothèse de la forme de calotte sphérique, on obtient une valeur égale à environ  $79 \pm 9$  % de la valeur  $H_{max}$  mesurée, moyenne calculée sur une vingtaine de particules de la figure 5.4. Cette erreur relative est plus faible que l'incertitude mesurée sur les valeurs  $H_{max}$ , qui est de l'ordre de 50 % (tableau 3.1).

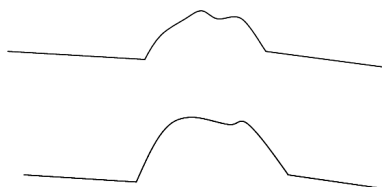


Figure 5.5 – Exemple de profils réalisés sur les précipités, rendant compte de leur déformation par rapport à une calotte sphérique

Nous considérons la calotte sphérique comme une approximation raisonnable de la forme des précipités formés en surface, et nous adopterons cette géométrie dans la suite des calculs sur l'oxydation externe.

### 5.1.1.2 Évolution des paramètres $V_{calotte}$ , $R_{courbure}$ et $\theta$ au cours du recuit

Le tableau 5.2 présente les résultats obtenus pour le calcul du volume moyen des particules  $V_{particule}$  (équation 5.6), du volume total précipité  $V_{total,precipite}$ , du rayon de courbure  $R_{courbure}$  (équation 5.4), de l'angle  $\theta$  de contact (équation 5.5) pour chacune des cinq séries d'expériences (recuit à 750 °C et à 800 °C sans palier, et recuits à 800 °C avec un palier de 30, 60 et 120 secondes). Dans ce paragraphe, la valeur de  $H_{max}$  utilisée dans les calculs est la moyenne des hauteurs maximales des précipités obtenues sur les micrographies MFA, et la valeur de  $R_{eq}$  est la moyenne des rayons équivalents des particules mesurés sur les micrographies MEB, réalisées sur les échantillons (tableau 3.1).

Le volume total précipité en surface s'obtient par le produit du volume moyen d'une particule (approché par la calotte sphérique)  $V_{calotte}$  et de la densité surfacique d'oxydes moyenne  $n_{particules}$  :

$$V_{total,precipite} = V_{calotte} \times n_{particules}. \quad (5.9)$$

| $T$ (°C) (durée du palier)                                 | 750   | 800    | 800 (30 s) | 800 (60 s) | 800 (120 s) |
|--|-------|--------|------------|------------|-------------|
| $R_{courbure}$ (nm)  | 17    | 26     | 27         | 41         | 45          |
| $\theta$ (°)   | 58    | 76     | 82         | 86         | 92          |
| $V_{calotte}$ (nm <sup>3</sup> )                           | 2 910 | 24 617 | 31 742     | 126 638    | 203 862     |
| $V_{total,precipite}$ (nm <sup>3</sup> .nm <sup>-2</sup> ) | 0,53  | 1,99   | 1,49       | 5,45       | 6,32        |

Tableau 5.2 – Calculs des paramètres caractéristiques des particules assimilées à des calottes sphériques

Le calcul théorique de l'incertitude relative du volume moyen d'un précipité  $V_{calotte}$  et du volume total précipité  $V_{total,precipite}$  aboutit à une erreur élevée, à cause de l'importante dispersion des valeurs de  $R_{eq}$  et  $H_{max}$  (due à la distribution de tailles des précipités).

Toutefois, sur cinq images MFA des échantillons *IFTi* recuits à 800 °C avec un palier de 60 secondes (figure 3.6d par exemple), nous avons réalisé une analyse complète, c'est-à-dire le calcul du couple  $(H_{max}, R_{eq})$  pour chaque particule, assimilée à une calotte sphérique, dont on peut déduire précisément le volume grâce à l'équation 5.6, si on assimile la particule à une calotte sphérique. La somme de ces volumes nous fournit le volume précipité sur la surface étudiée. La moyenne de  $V_{total,precipite}$  obtenue sur ces cinq micrographies est de  $6,44 \pm 1,55$  nm<sup>3</sup>.nm<sup>-2</sup>, soit proche de la valeur calculée à partir des moyennes de  $R_{eq}$  et  $H_{max}$  égale à  $5,45$  nm<sup>3</sup>.nm<sup>-2</sup> comme indiqué dans le tableau 5.2. Ce dernier résultat montre que l'approximation du calcul du volume moyen à partir des valeurs moyennes de  $R_{eq}$  et  $H_{max}$  est recevable. Pour augmenter la précision du calcul de  $V_{total,precipite}$ , il faudrait déterminer la surface à analyser au MFA et obtenir  $(R_{eq}, H_{max})$  pour chaque précipité.

D'après le tableau 5.2, les précipités, assimilés à des calottes sphériques grandissent au cours du recuit. En effet, leur rayon de courbure moyen, l'angle de contact et le volume moyen d'un précipité augmentent. Les précipités deviennent plus larges et plus bombés (l'angle de contact augmente) avec le temps de recuit. Le volume précipité total, qui est fonction du volume moyen d'un précipité et de la densité surfacique des précipités, augmente, lui aussi, au cours du recuit. Ces observations sont caractéristiques de la croissance des précipités. Le nombre de précipités, lui, diminue (tableau 3.1). On peut alors se demander si les précipités en croissance englobent leurs voisins, ou s'il y a aussi des phénomènes de coalescence en surface. Pour essayer d'apporter des réponses, ces résultats expérimentaux sont comparés aux modèles existants de croissance et de coalescence dans le paragraphe 5.1.2.

À partir de la valeur du volume précipité total, on peut estimer la profondeur de l'acier, appauvrie en éléments qui s'oxydent par la formation de ces précipités. Si on considère que c'est l'oxyde  $Mn_2SiO_4$  (l'oxyde  $Mn_2SiO_4$  contient 54 % massique de manganèse ( $w_{Mn,Mn_2SiO_4}$ ), 14 % de silicium ( $w_{Si,Mn_2SiO_4}$ ) et 32 % d'oxygène ( $w_{O,Mn_2SiO_4}$ )) qui s'oxyde préférentiellement en surface, alors la

profondeur  $z_M$  appauvrie en élément M s'exprime sous la forme :

$$z_M = \frac{V_{total,precipite} M_{M_m N_n O_q} w_{M,M_m N_n O_q}}{w_M^0 \rho V_{M_m N_n O_q}} \quad (5.10)$$

où  $M_{M_m N_n O_q}$  est la masse molaire de l'oxyde ( $M_{Mn_2SiO_4} = 202 \text{ g.mol}^{-1}$ ),  $w_M^0$ , la teneur massique en M dans le cœur de l'acier ( $w_{Mn}^0 = 0,45 \text{ \%mass.}$ ),  $\rho$ , la masse volumique du fer ( $\rho = 7\,875 \text{ kg.m}^{-3}$ ), et  $V_{M_m N_n O_q}$ , le volume molaire de l'oxyde ( $V_{Mn_2SiO_4} = 48,61 \text{ g.mol}^{-1}$ ) (paragraphe 1.3.6 [77]).

Pour l'essai sur l'acier *IFTi* recuit à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 60 secondes,  $V_{total,precipite} = 5,45 \text{ nm}^3.\text{nm}^{-2}$  (tableau 5.2), on obtient une profondeur appauvrie en manganèse de 345 nm, et de 126 nm pour un recuit à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  sans palier. Si on applique le même raisonnement au silicium, on obtient des profondeurs appauvries en silicium plus grandes que celles en manganèse.

Les profondeurs d'oxydation  $\xi$  obtenues dans le tableau 3.4 du chapitre 3 correspondent au minimum des profils SDL du manganèse. Le domaine  $x < \xi(t)$  correspond au lieu de précipitation des oxydes. Or, les valeurs de  $\xi$  (152 nm pour le recuit à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 60 secondes, et 71 nm pour le recuit à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  sans palier) sont plus faibles que les profondeurs calculées plus haut mais du même ordre de grandeur. Cette observation suggère que le mode d'oxydation du manganèse est en grande partie externe, car tout le manganèse initialement présent à des profondeurs inférieures à  $\xi$  semble participer à la précipitation des oxydes en surface (c'est aussi ce qu'on observe sur les profils SDL avec le fort enrichissement en surface).

Dans le cas où le processus qui gouverne la cinétique de croissance serait la diffusion en volume de l'oxygène et des éléments d'alliage, on peut évaluer une fraction molaire critique en élément M au-dessus de laquelle l'oxydation de M est externe. Ce modèle est une extension du modèle de Wagner [44,54] et est décrit dans le chapitre 1.

Pour cela, on utilise l'expression 1.48 et les valeurs des coefficients de diffusion et des volumes molaires pour chaque élément (Si, Mn, Al et B) et leur oxyde simple correspondant ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$ ), rapportées dans les tableaux 1.3 et 1.4 du paragraphe 1.3.6. La figure 5.6 représente la variation de la fraction massique critique en élément M ( $M = \text{Si, Mn, Al}$  ou  $\text{B}$ ), au-dessus de laquelle a lieu son oxydation externe, en fonction du point de rosée de l'atmosphère du four à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

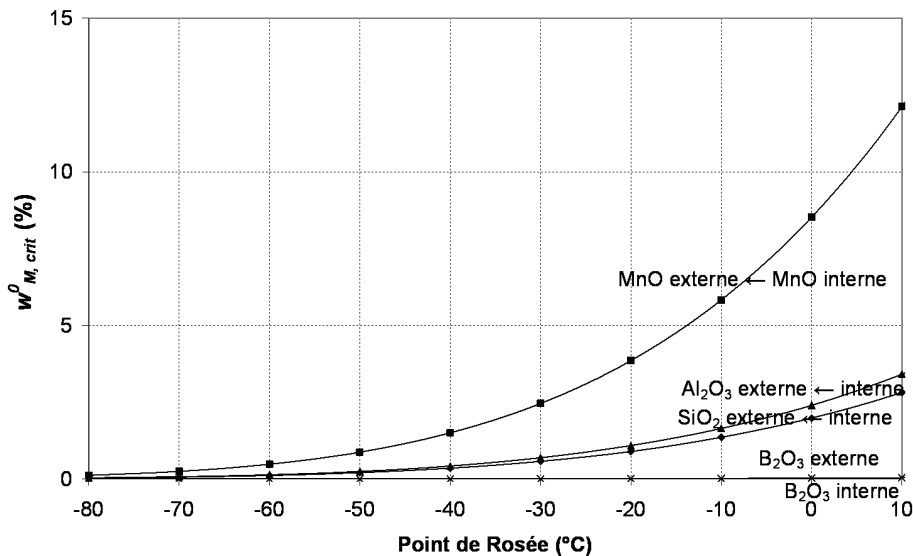


Figure 5.6 – Fraction massique critique de l'élément M ( $M = \text{Si, Mn, Al}$  ou  $\text{B}$ ) en fonction du point de rosée de l'atmosphère du four à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$

Ainsi, d'après la figure 5.6, pour un point de rosée égal à  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  dans l'atmosphère du four et une température de recuit de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , les valeurs critiques de fraction massique de formation d'oxydes simples en surface ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) sont  $w_{Si(SiO_2)}^{0*} = 0,35 \text{ \%mass.}$ ,  $w_{Mn(MnO)}^{0*} = 1,50 \text{ \%mass.}$ ,

$w_{Al(Al_2O_3)}^{0*} = 0,42$  %mass. et  $w_{B(B_2O_3)}^{0*} = 0,005$  %mass.. Nous avons réalisé les calculs de ces fractions massiques en considérant un alliage binaire, grâce à l'équation 1.12. Ce modèle suggère donc que l'oxydation est interne pour le manganèse, le silicium et l'aluminium, et externe pour le bore d'après la composition de l'acier industriel étudié (tableau 2.1). Cependant, ce modèle est valable essentiellement dans le cas d'alliages binaires, et ne semble pas être une bonne prédiction du comportement de l'oxydation externe dans notre étude : d'après les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre 3, les éléments Mn, Si et Al, ont en effet été détectés dans les précipités formés à la surface.

Mataigne et al. [16] ont d'ailleurs proposé un autre critère qui prend en compte les différents éléments présents dans l'acier. D'après ce modèle, l'oxydation externe des éléments d'alliage a lieu lorsque l'inégalité,

$$\sum_M M_0^* (\nu D_M V_{MO\nu})^{1/2} \geq \left( \frac{0,3\pi V}{2} \right)^{1/2} (O_s D_O)^{1/2} \quad (5.11)$$

est vraie. On obtient  $6,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^{5/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$  pour le terme de gauche et  $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^{5/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$  pour le terme de droite. Ce critère simplifié (il ne prend pas en compte la précipitation d'oxydes mixtes, les interactions possibles entre les éléments qui diffusent, l'effet de la recristallisation du matériau [16]) met en évidence l'oxydation externe des éléments Mn, Si, Al et B.

### 5.1.2 Croissance et coalescence des précipités

D'après la description des modèles dans le paragraphe 1.3.4 du chapitre 1, lorsque la diffusion en volume est le processus cinétique limitant, la ségrégation à la surface des éléments d'alliage est modélisée par une loi de croissance parabolique par de Ruyg et al. [39] (équation 1.49). Dans ce modèle, la concentration surfacique  $c_M^{surface}$  en atomes M qui ségrègent par unité d'aire est proportionnelle à  $t^{1/2}$ . En multipliant cette concentration par le nombre d'Avogadro  $N_A$  l'aire occupée par un atome en surface,  $\pi r_{atome}^2$  avec  $r_{atome}$  le rayon de l'atome ségrégé, on aboutit à l'expression du taux de couverture. Dans ce modèle, le taux de couverture est proportionnel à  $t^{1/2}$ .

Dans le cas où la croissance des précipités externes est régie par la diffusion en surface de l'oxygène, le taux de couverture augmente linéairement avec le temps à pression d'oxygène fixée [56, 71, 74].

Si c'est la diffusion en surface de M qui commande la cinétique de croissance des précipités externes, la section de la particule ( $A = \pi R_{eq}^2$ ) suit une loi linéaire en  $t$ , proposée par Rhead [75] (équation 1.52). Dans nos conditions, pour modéliser les phénomènes isothermes, l'essai à 800 °C sans palier est l'échantillon de départ, caractérisé par  $t_0$  ( $= 130$  s, durée de la chauffe) et les valeurs  $R_{eq,0}$ ,  $H_{max,0}$ ,  $n_{particules,0}$  (tableau 3.1) et  $R_{courbure,0}$ ,  $\theta_0$  et  $V_{calotte,0}$  (tableau 5.2) en ce point, ne sont pas nulles. L'équation 1.52 devient :

$$\pi R_{eq}^2 - \pi R_{eq,0}^2 = 4\pi\lambda^2 D_s (t - t_0). \quad (5.12)$$

$(t - t_0)$  correspond à la durée du palier.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux variations du taux de couverture au cours du recuit à 800 °C. La figure 5.7 représente le taux de couverture de la surface par les oxydes en fonction de la durée du recuit. Cette grandeur ne suit pas de tendance monotone dans notre étude et évolue peu pour les essais réalisés sur le palier de température. Il semble qu'il existe une valeur de saturation de la surface. Les modèles de ségrégation régie par la diffusion en volume (en  $t^{1/2}$ ) et d'oxydation externe régie par la diffusion en surface de l'oxygène (en  $t$ ) ne sont pas adaptés à notre étude.

Étudions maintenant l'évolution du logarithme de  $R_{eq}^2 - R_{eq,0}^2$  (valeurs de  $R_{eq}$  dans le tableau 3.1) en fonction du logarithme de la durée du recuit  $t - t_0$  à 800 °C (figure 5.8). Le coefficient directeur de la droite obtenue renseigne sur la valeur de l'exposant de la variable temps. La pente obtenue est proche de 2. Le modèle cinétique régi par la diffusion en surface des éléments d'alliage, n'est donc pas adapté aux conditions de notre étude.

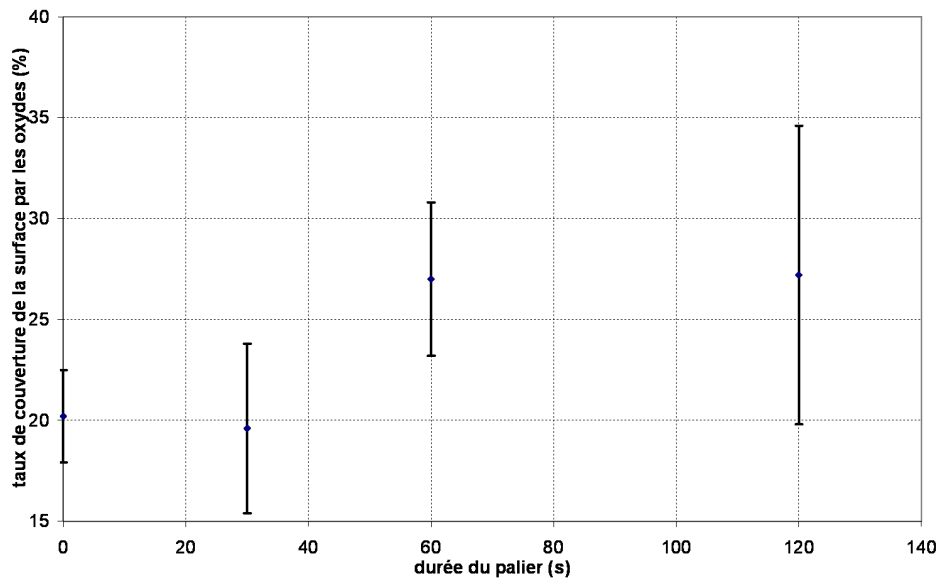


Figure 5.7 – Évolution du taux de couverture de la surface par les oxydes obtenu sur les échantillons d'acier recuits à 800 °C en fonction de la durée du recuit

Si on élargit le champ de notre analyse, on peut montrer que les modèles de précipitation interne (paragraphe 1.3.3) ne décrivent pas mieux nos points expérimentaux.

En ce qui concerne la coalescence, la théorie LSW de précipitation interne, définie dans le premier chapitre, propose la loi classique rendant compte des effets de la maturation d'Ostwald sur le rayon des particules : lorsque c'est la diffusion en volume qui commande la cinétique de coalescence, l'expression est telle que  $R^3 - R_0^3$  est proportionnelle à  $(t - t_0)$  à fraction volumique précipitée constante, dans le cas de particules sphériques [49, 60].

Dans le tableau 5.2,  $V_{total,precipite}$  augmente au cours du temps, ce qui suggère que la fraction volumique précipitée augmente également, et que la croissance est toujours active. Le phénomène d'oxydation sélective externe ne correspond donc pas au modèle de coalescence LSW.

Finalement, les profils obtenus et l'incertitude sur les mesures ne permettent pas de conclure

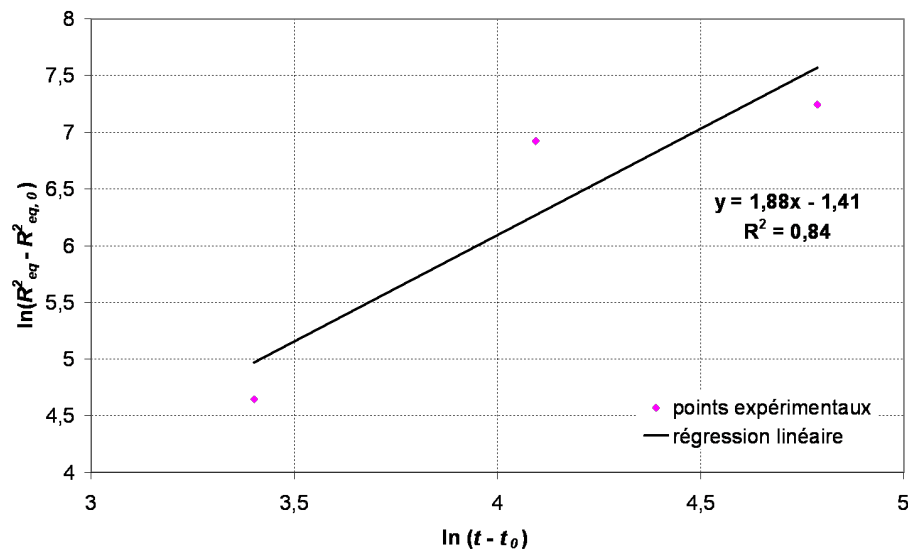


Figure 5.8 – Évolution logarithmique de  $R_{eq}^2 - R_{eq,0}^2$  obtenu sur les échantillons d'acier recuits à 800 °C en fonction de la durée du palier



simplement sur le mécanisme de transport de matière mis en jeu dans l'oxydation externe. Pour limiter la dispersion sur les grandeurs étudiées, il serait judicieux de réaliser l'étude cinétique sur un monocristal, ou sur un large grain d'orientation cristallographique connue.

## 5.2 Comportement intragranulaire du phénomène d'oxydation

Au vu des résultats EBSD présentés dans le chapitre 4, l'orientation des grains semble avoir un effet sur les phénomènes cinétiques de germination et de croissance. Les tableaux 4.2, 4.3, 4.4 et 4.5 représentant les résultats des dimensions géométriques obtenus sur des grains ayant respectivement un plan voisin de la famille  $\{111\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  et  $\{211\}$  parallèle au plan de laminage, montrent que l'oxydation externe observée sur les grains  $\{100\}$  est en retard par rapport aux autres grains. En effet, le nombre de particules par unité de surface est le plus élevé aux deux moments du recuit étudiés (800 °C sans palier et avec un palier de 60 secondes) et le diamètre équivalent moyen des particules est le plus faible. Les résultats à 700 °C vont dans le même sens, c'est-à-dire montrent que la germination est légèrement plus tardive dans le recuit sur les grains  $\{001\}$  que sur les autres. D'après les figures 4.24 et 4.25, il semble que la diminution de la taille des précipités et l'augmentation de leur diamètre équivalent moyen suivent l'ordre suivant :  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{111\}$  et  $\{211\}$ .

On peut se demander quelle est l'importance des facettes formées à la surface qui semblent être des lieux préférentiels de germination, de l'énergie de surface, et de la diffusion en volume des éléments dans ces phénomènes d'oxydation liés à l'orientation.

### 5.2.1 Revue bibliographique

#### Stabilité des plans

Il y a peu de résultats quantitatifs sur l'effet de la cristallographie du fer sur la germination des oxydes. Certains auteurs ont toutefois noté son effet, et établi un lien avec la tension de surface des grains du matériau qui s'oxyde en fonction de leur orientation.

Par exemple, Holloway et al. [91,92] étudient la cinétique de l'oxydation de monocristaux de nickel (structure cristallographique cubique à faces centrées),  $\{100\}$  et  $\{111\}$ , en fonction de la température, et obtiennent des résultats de constantes cinétiques très différentes (contrôle cinétique par la diffusion de l'oxygène seulement) ( $1,5 \cdot 10^{12} \text{ Pa}^2 \cdot \text{s}^{-2}$  sur la face  $\{100\}$  et  $3,6 \cdot 10^{13} \text{ Pa}^2 \cdot \text{s}^{-2}$  sur la face  $\{111\}$  à 250 °C). De même, Zhou et al. [52] établissent la comparaison des cinétiques d'oxydation sur des monocristaux de cuivre (structure cristallographique cubique à faces centrées),  $\text{Cu}\{100\}$  et  $\text{Cu}\{110\}$ . Il obtient une vitesse de germination et une densité surfacique des particules d'oxydes dix fois plus importantes sur  $\text{Cu}\{110\}$  que sur  $\text{Cu}\{100\}$ . De plus, la coalescence des particules est également plus rapide sur  $\text{Cu}\{110\}$  que sur  $\text{Cu}\{100\}$ . Au vu des énergies de surfaces, égale à  $1,28 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  pour  $\text{Cu}\{100\}$  et  $1,4 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  pour  $\text{Cu}\{110\}$ , Zhou indique que la moins bonne stabilité de la surface  $\text{Cu}\{110\}$  facilite la germination des oxydes, avec une plus grande densité surfacique de germes, et une plus faible énergie d'activation de la germination des îlots d'oxydes.

Dans le cas de la ségrégation de surface du silicium sur le fer, les résultats obtenus par De Ruyg [39] montrent des différences importantes pour les orientations  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  et  $\{111\}$  du fer. La vitesse de ségrégation en surface de Si est du même ordre de grandeur pour les faces  $\{100\}$  et  $\{110\}$ . Il faut augmenter la température de 100 °C pour obtenir la même vitesse de ségrégation sur la face  $\{111\}$  (coefficient de diffusion multiplié par 2 environ).

Différents calculs sur les surfaces du fer ont permis d'évaluer leur énergie de surface. Le tableau 5.3 regroupe quelques résultats de la littérature :

Il semble donc qu'en moyenne, la comparaison des énergies de surface de ces plans du fer soit  $\gamma\{100\} \approx \gamma\{110\} < \gamma\{211\} < \gamma\{111\}$ .

Les résultats obtenus sur la germination des précipités à 700 °C (figure 4.7) montrent que la germination est présente sur les grains  $\{111\}$ , mais pas sur les grains  $\{100\}$ . L'énergie de surface du fer  $\{100\}$  étant plus faible que celle du fer  $\{111\}$  (tableau 5.3), le plan  $\{100\}$  est plus stable que le plan  $\{111\}$ . Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux sur la germination des précipités, qui

| Énergie de surface $\gamma$ (J.m <sup>-2</sup> ) |       |       |       |       |
|--|-------|-------|-------|-------|
| Référence  | {100} | {110} | {111} | {211} |
| [93]   | 2,32  | 2,27  | 2,62  |       |
| [94]   | 2,35  | 2,25  | 2,69  |       |
| [95]   | 2,26  | 2,26  | 2,58  |       |
| [96]   | 2,48  | 2,38  | 2,66  | 2,56  |
| [97]   | 2,22  | 2,43  | 2,73  | 2,59  |
| [98]   | 2,46  | 2,36  | 2,66  |       |
| moyenne  | 2,35  | 2,33  | 2,66  | 2,58  |

Tableau 5.3 – Valeurs des énergies de surface des plans du fer cubique centré de la littérature [93–98]

semble favorisée sur les grains {111}. On peut également se demander si l'interface fer { }/oxyde n'a pas un effet sur la germination.

En ce qui concerne la croissance intragranulaire des précipités dans notre étude, elle ne semble pas liée de façon évidente aux énergies de surface. D'après les résultats sur la croissance (figures 4.24 et 4.25), on peut se demander si les différences observées sur chacun des plans ne résident pas dans la diffusion des espèces dans les différents grains. Ceci supposerait une anisotropie de la diffusion des éléments d'alliage qui ségrègent et précipitent en surface.

### Facettage de la surface

En général, l'énergie de surface des matériaux cristallins est fonction de l'orientation de la surface. Si l'orientation d'une surface macroscopique n'est pas dans sa forme d'équilibre, il se construit alors une structure « *hill and valley* », qui a une plus faible énergie qu'une surface plane, tandis que si cette surface est sous sa forme d'équilibre, alors aucune structure « *hill and valley* » ne peut être aussi stable que cette surface [99, 100]. Le recuit à haute température peut entraîner la formation de telles structures (facettage thermique). De même, l'adsorption d'oxygène accentue ce phénomène de variations d'énergie de surface.

Peu d'études rendent compte du phénomène de facettage dans le cas de cristallographie cubique centrée. Il semble cependant que certains auteurs observent un comportement systématique des plans qui stabilisent une surface cubique centrée, soumise à l'adsorption d'oxygène [101–103]. Taylor [102] observe la formation de facettes {211} sur des surfaces de tungstène {111}. Tracy et Blakely [103] ont observé un facettage de W{100}, W{211} et W{111}. Il apparaît que W{110} est stable et que les facettes {211} sont également bien développées. Zhang [101] étudie notamment le cas du molybdène, cubique centré et observe principalement la formation de facettes {211} sur la surface.

L'explication que propose Kofstad [56] au sujet du facettage de la surface repose sur l'adsorption de gaz à la surface d'un solide, qui diminue l'énergie de surface. Les faces du fer ne présentent pas la même affinité avec l'oxygène, il existe donc une adsorption préférentielle sur certaines faces. Ceci a pour conséquence une diminution préférentielle de l'énergie de surface sur certaines faces, tandis que d'autres deviennent instables. C'est la raison de la striation et du facettage des surfaces du métal, quand il est exposé à des atmosphères avec de faibles pressions partielles en oxygène.

Dans un premier temps, on peut supposer que les plans stables de la ferrite se trouvent parmi ses plans les plus denses. Bloński et al. [96] rappellent les principales propriétés des surfaces de fer cubique centré et établit un classement des surfaces en fonction de leur densité atomique. La figure 5.9 représente les sept surfaces les plus denses d'une structure cubique centrée. Le tableau 5.4 présente les valeurs des aires  $A_{2D}$  des motifs élémentaires des sept surfaces les plus denses d'une structure cubique centrée, décrites sur la figure 5.9. Cette valeur  $A_{2D}$  augmente dans le sens {110} < {100} < {211} < {310} < {111} < {321} < {210}, la densité atomique de ces surfaces suit, elle, l'ordre opposé, c'est-à-dire {110} > {100} > {211} > {310} > {111} > {321} > {210}.

Par définition, les plans qui ne présentent pas de facette sont les plans qui stabilisent la surface. Dans notre étude, à cause de l'importance des facettes, qui constituent des lieux préférentiels de présence d'oxydes, il est intéressant d'en étudier leur nature.

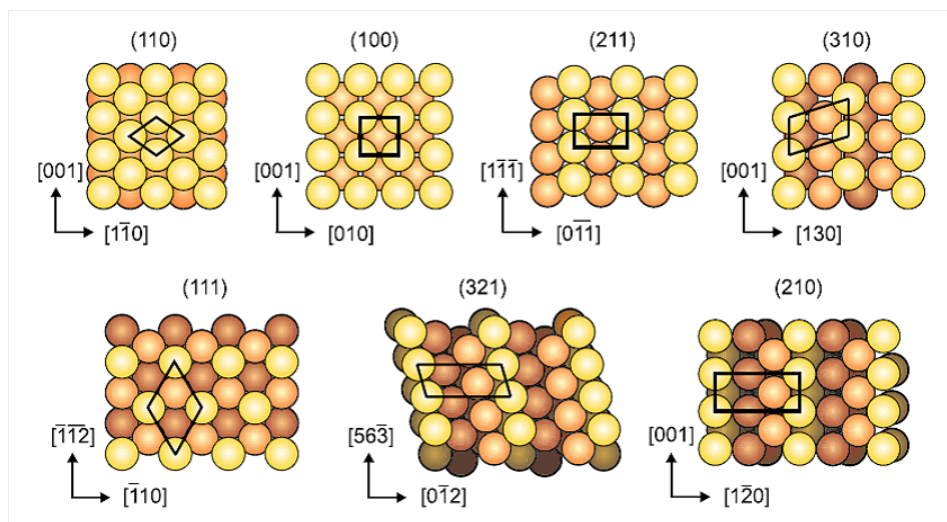


Figure 5.9 – Vue de dessus des sept surfaces les plus denses d'une structure cubique centrée [96] (l'ombre des couches représentées est accentuée lorsque la profondeur de la couche augmente)

| Surface  | (110)                  | (100) | (211)           | (310)           | (111)         | (321)           | (210)         |
|----------|------------------------|-------|-----------------|-----------------|---------------|-----------------|---------------|
| $A_{2D}$ | $\frac{a^2}{\sqrt{2}}$ | $a^2$ | $a^2\sqrt{3/2}$ | $a^2\sqrt{5/2}$ | $a^2\sqrt{3}$ | $a^2\sqrt{7/2}$ | $a^2\sqrt{5}$ |

Tableau 5.4 – Aire  $A_{2D}$  du motif élémentaire des surfaces les plus denses décrites sur la figure 5.9,  $a$  représentant le rayon atomique [96]

## 5.2.2 Comparaison avec nos résultats : Plans stables possibles

Les facettes apparaissent lors de la décomposition de surfaces peu stables en plans stables. Des grains sur lesquels n'apparaissent pas de facette peuvent ainsi être considérés comme stables. La figure 5.10 représente au centre le triangle standard des orientations et quelques familles de plans. Autour de ce triangle, sont placées des micrographies MEB correspondant aux plans localisés sur le triangle. Est représentée également la direction  $[u,v,w]$ , lorsqu'elle est connue, sur certaines micrographies. Il est possible de connaître les facettes mineures ou au moins leur trace sur certaines images. Ces micrographies correspondent notamment à des mesures réalisées sur l'acier *IFTi* (celles où la direction est connue) et sur les alliages *Fe0,5Mn0,1Si* et *Fe0,1Mn0,01Si*.

Dans le cas de notre étude, il semble que les grains présentant le plan  $\{011\}$  parallèle au plan de laminage (en bas à droite du triangle de la figure 5.10) ne présentent pas de facetage de leur surface. On peut supposer dans un premier temps que cette surface  $\{011\}$  est stable. De même, les micrographies réalisées sur une surface  $\{111\}$  semblent relativement dépourvues de facettes. Les micrographies présentant de larges terrasses, comme celles obtenues sur une surface  $\{421\}$  sur la figure 5.10, correspond à une faible désorientation par rapport à un plan stable, et on peut donc s'attendre à l'existence d'un plan stable à son voisinage.

Grâce au positionnement de l'échantillon et aux mesures de la direction du grain et des angles constituant les traces des facettes, on peut accéder à des informations supplémentaires sur la stabilité des plans. Dans un premier temps, on suppose que les indices  $h$ ,  $k$ , et  $l$  définissant des plans stables sont des entiers inférieurs ou égaux à 4. Prenons quelques exemples. La figure 5.11 représente une micrographie MEB réalisée sur un grain d'orientation cristalline  $(0, 2, 3)[31, \bar{3}, 2]$ , de l'acier *IFTi* à 800 °C pendant 60 secondes. Sur cette image, on peut noter la présence de trois plans de facettes. Deux d'entre eux dessinent un angle voisin de 45°. Le premier vecteur est parallèle à la direction  $[31, \bar{3}, 2]$ . Pour faciliter les calculs, on peut approcher cette direction par l'orientation  $[100]$ , l'angle

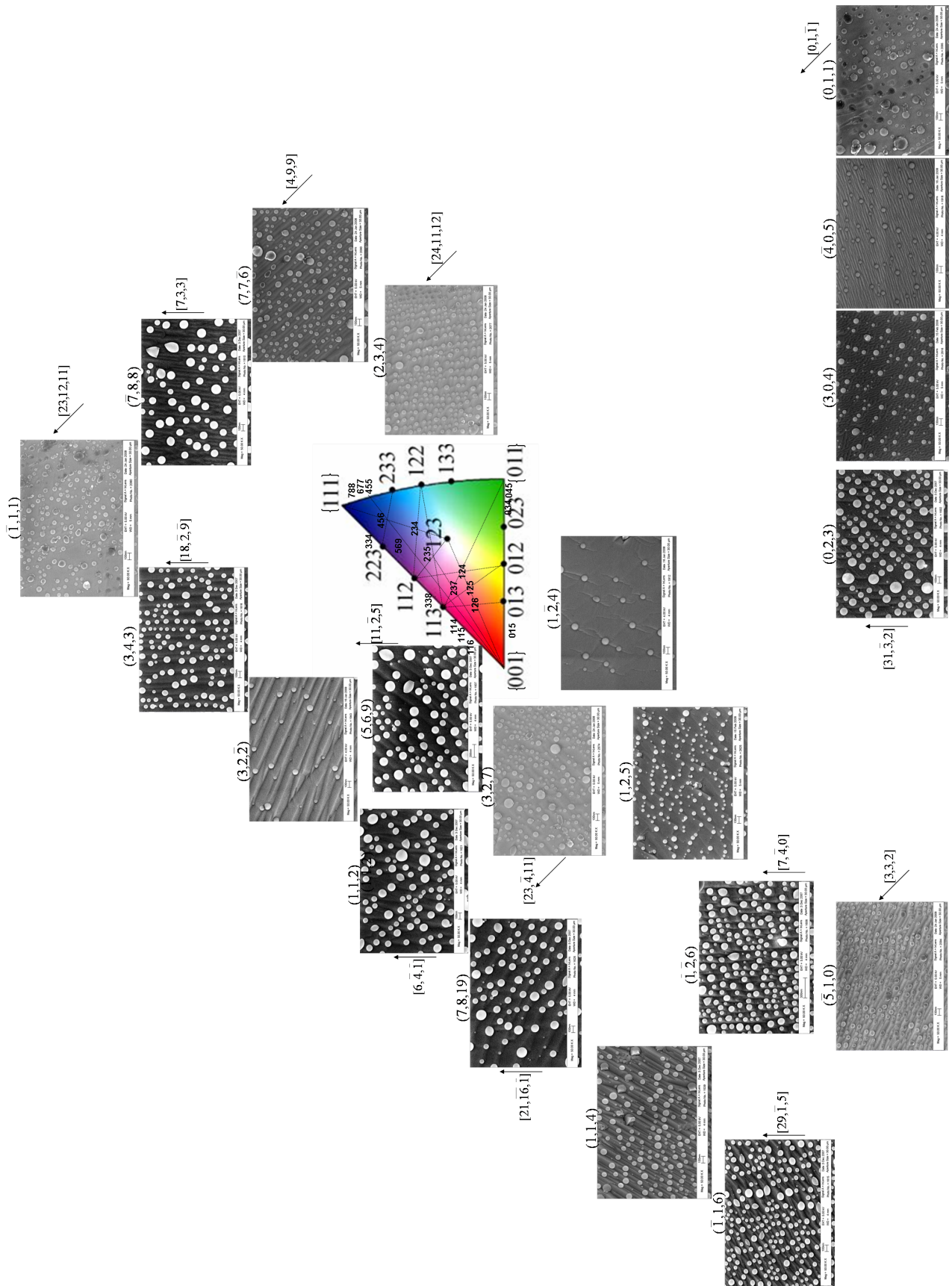


Figure 5.10 – Représentation de micrographies MEB correspondant à différents plans du triangle standard

entre les vecteurs  $[31, \bar{3}, 2]$  et  $[100]$  étant de l'ordre de  $6,6^\circ$ <sup>1,2</sup>. Le premier vecteur est donc  $[100]$ , et le second, obtenu par une rotation de  $45^\circ$  autour de la direction normale au plan, est  $[110]$  (les autres combinaisons possibles sont  $[101]$ ,  $[10\bar{1}]$ , et  $[1\bar{1}0]$ ). Ces deux vecteurs composent la trace observée sur la figure 5.11. Le plan  $(hkl)$  qui contient ces deux vecteurs répond donc au système d'équations :

$$\begin{cases} h \times 1 + k \times 0 + l \times 0 = 0 \\ h \times 1 + k \times 1 + l \times 0 = 0 \end{cases} \quad (5.13)$$

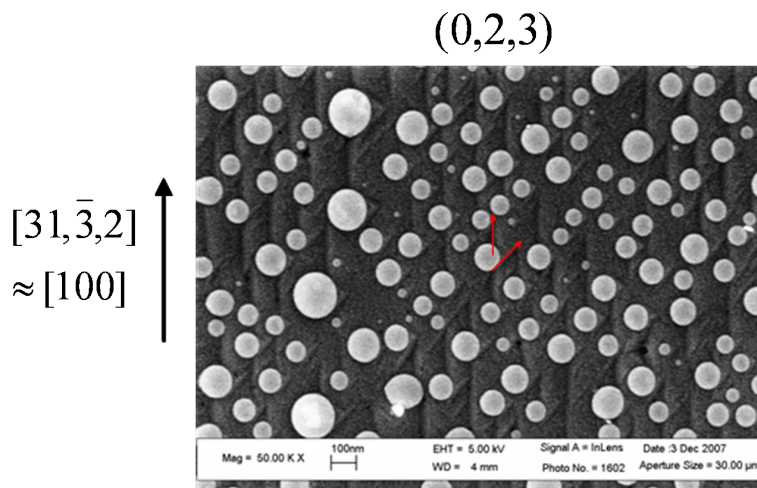


Figure 5.11 – Micrographie MEB réalisée sur un grain d'orientation cristalline  $(0, 2, 3)[31, \bar{3}, 2]$ , de l'acier *IFTi* recuit à  $800^\circ\text{C}$  pendant 60 secondes

La famille de plans qui contient ces deux directions  $[100]$  et  $[110]$  est donc  $\{100\}$  (la résolution de l'équation avec les autres combinaisons possibles de vecteurs aboutit à la même famille de plans  $\{100\}$ ). De plus, le plan qui contient la direction  $[100]$  est du type  $\{0, k, l\}$  et le plan qui contient la direction  $[110]$  est du type  $\{h, \bar{h}, l\}$  (par exemple  $\{011\}$  et  $\{1\bar{1}1\}$ ).

Le second exemple, représenté sur la figure 5.12, est une micrographie MEB obtenue sur un grain d'orientation cristalline  $(7\ 8\ 19)[21\ \bar{1}6\ \bar{1}]$  de l'acier *IFTi* recuit à  $800^\circ\text{C}$  pendant 60 secondes. Sur cette image, on peut également noter la présence de trois plans de facettes. Deux d'entre eux dessinent un angle voisin de  $120^\circ$ . Le premier vecteur est parallèle à la direction  $[21\ \bar{1}6\ \bar{1}]$ . Pour faciliter les calculs, on peut approcher cette direction par l'orientation  $[1\bar{1}0]$ , l'angle que font les vecteurs  $[21, \bar{1}6, \bar{1}]$  et  $[1\bar{1}0]$  étant de l'ordre de  $8,0^\circ$ .

Par un calcul identique au précédent, on trouve que les deux directions (séparées de  $120^\circ$ ) correspondent à  $[1\bar{1}0]$  et à  $[011]$  (les autres combinaisons possibles sont  $[\bar{1}01]$ ,  $[\bar{1}0\bar{1}]$  et  $[01\bar{1}]$ ). La famille de plans obtenue pour cet exemple est  $\{111\}$ . On retrouve une des premières propositions de plans stables, déduites de l'observation des micrographies sur lesquels on n'observe pas de facettage de la surface. De plus, le plan qui contient la direction  $[1\bar{1}0]$  est du type  $\{h, h, l\}$  et le plan qui contient la direction  $[101]$  est du type  $\{h, k, -h\}$ .

Les plans stables obtenus par ces calculs sur plusieurs exemples appartiennent majoritairement aux familles  $\{111\}$  et  $\{100\}$ . Il est cependant difficile de conclure sur la nature des plans stables. On pourrait d'une part penser à une combinaison des plans stables  $\{100\}$ ,  $\{011\}$  et  $\{111\}$ , d'autre part, à une combinaison composée de  $\{011\}$ ,  $\{111\}$  et  $\{421\}$  qui irait dans le sens des observations (absence de facettage en surface, larges terrasses), et enfin, à une combinaison qui prendrait en compte les différents points de vue et qui serait composée des plans stables  $\{001\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{111\}$  et  $\{421\}$ .

1. Le calcul de l'angle  $\beta$  formé par deux vecteurs  $[uvw]$  et  $[u'v'w']$  (ou deux plans) est  $\cos(\beta) = [uvw].[u'v'w']$   
 2.  $= \frac{uu'+vv'+ww'}{\sqrt{(u^2+v^2+w^2)(u'^2+v'^2+w'^2)}}$

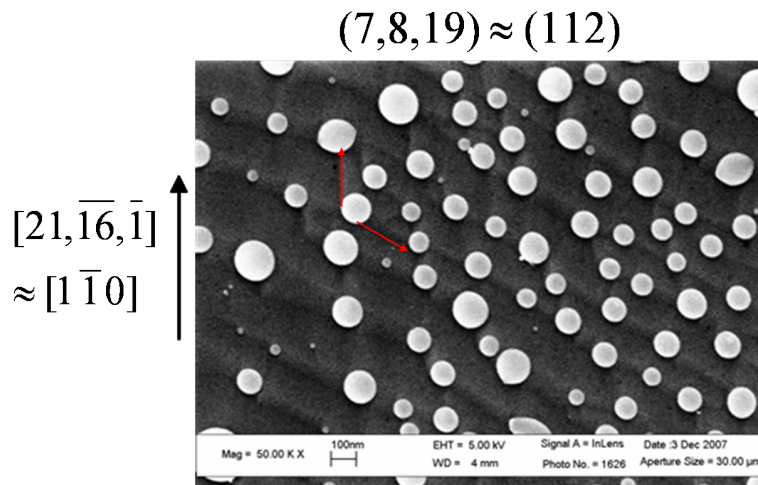


Figure 5.12 – Micrographie MEB réalisée sur un grain d'orientation cristalline  $(7, 8, 19)[21, \bar{1}6, \bar{1}]$ , de l'acier *IFTi* recuit à 800 °C pendant 60 secondes

### 5.2.3 Récapitulation

Formulons l'hypothèse que l'énergie d'interface fer-oxyde dépend peu de l'orientation des grains. D'après les valeurs des énergies de surface (tableau 5.3) et nos résultats expérimentaux à 700 °C sur la germination des précipités, on peut admettre que plus l'énergie de surface est faible, plus la surface correspondante est stable et plus la germination est difficile. On peut s'attendre à ce que la germination ait lieu d'abord sur les grains  $\{111\}$ , puis sur les grains  $\{211\}$  et les grains  $\{110\}$  et  $\{100\}$ .

Il est difficile de conclure sur la nature des plans stables qui stabilisent la surface, les résultats des calculs et des observations n'étant pas tout à fait en accord. Pour aller plus loin, il serait intéressant de réaliser des expériences plus systématiques.

Enfin, d'après les résultats sur la croissance (figures 4.24 et 4.25), on peut se demander si les différences observées sur chacun des plans ne résident pas dans la diffusion des espèces dans les différents grains. Ceci supposerait une anisotropie de la diffusion des éléments d'alliage qui ségrègent et précipitent en surface, et les résultats montreraient alors que la diffusion des éléments d'alliage à la surface est plus rapide dans les grains  $\{211\}$ ,  $\{111\}$  et  $\{110\}$  que dans les grains  $\{100\}$ , ceci indépendamment de la densité de ces plans ( $\{110\} < \{100\} < \{211\} < \{111\}$ ) (tableau 5.4 [96]) et de leur énergie de surface telle que  $\gamma\{100\} \approx \gamma\{110\} < \gamma\{211\} < \gamma\{111\}$  (tableau 5.3 [93–98]).

## 5.3 Oxydation interne : comportement moyen en profondeur

Dans cette partie, nous nous intéressons aux profils SDL en profondeur du manganèse et du silicium. Grâce à un modèle simplifié adapté aux conditions de cette étude, il est possible de déterminer des coefficients de diffusion du manganèse et du silicium dans le fer alpha, et de les comparer aux valeurs mesurées par d'autres auteurs.

### 5.3.1 Modélisation des profils SDL du manganèse et du silicium

Le minimum de la courbe rendant compte de la teneur massique en manganèse en fonction de la profondeur pour un recuit à 800 °C pendant 60 secondes, est localisé au voisinage de  $0,15 \mu\text{m}$  (figure 3.33 et tableau 3.4). Il correspond à la profondeur d'oxydation  $\xi(t)$  définie dans les modèles de Wagner [44] et de Huin [62], c'est-à-dire le lieu de précipitation des oxydes. À partir de la profondeur  $\xi(t)$ , la concentration en manganèse augmente jusqu'à atteindre la concentration dans l'acier. Ce profil de concentration est caractéristique de l'appauvrissement en espèce oxydable dans la matrice ferritique au front d'oxydation.

Dans les profils obtenus en SDL, puisque c'est l'espèce atomique (par exemple Mn) qui est mesurée, la teneur massique correspond soit à Mn sous une forme oxydée, soit à Mn dans la matrice ferritique. On considère que, pour des profondeurs inférieures à  $\xi(t)$ , Mn est principalement sous forme oxydée, tandis qu'à des profondeurs supérieures à  $\xi(t)$ , il est présent dans la ferrite sous sa forme élémentaire. C'est également valable pour le silicium Si. La valeur de la teneur massique en élément oxydable minimale n'est pas nulle, elle dépend du produit de solubilité des oxydes et de leur stabilité thermodynamique.

En considérant la ségrégation du manganèse vers la surface de l'acier pour une profondeur supérieure à  $\xi(t)$ , nous pouvons proposer un modèle de diffusion simplifié avec des conditions aux limites adaptées aux profils SDL que nous avons mesurés.

Intéressons-nous au domaine des  $x \geq \xi(t)$ . D'après la loi de Fick :

$$\frac{\partial Mn}{\partial t} = D_{Mn} \frac{\partial^2 Mn}{\partial x^2}, \quad \text{pour } x > \xi(t) \quad (5.14)$$

Afin d'adapter les conditions isothermes du modèle proposé (coefficients de diffusion de Mn et Si dans le fer supposés constants) à nos résultats expérimentaux, nous avons introduit un temps équivalent  $t_{eq}$ . Ce temps correspond à la durée au terme de laquelle un échantillon chauffé instantanément à 800 °C (vitesse de chauffe infinie) correspond à notre échantillon en fin de montée de température à 800 °C (sans palier). Cette valeur de temps équivalent  $t_{eq}$  est ajustée à partir des profils réalisés à 800 °C.

Dans le tableau 3.4, on remarque que la valeur de la fraction massique en manganèse varie peu pour les essais sur le palier à 800 °C.

Les conditions initiales et aux limites sont :

$$Mn(x, 0) = Mn_0, \quad \text{pour } x \geq 0 \quad (5.15)$$

où  $Mn_0$  est la fraction massique de Mn dans le coeur de l'alliage.

$$Mn(+\infty, t) = Mn_0, \quad \text{pour } t > 0 \quad \text{et} \quad Mn(\xi(t), t) = Mn_\xi \quad (5.16)$$

Afin d'ajuster au mieux le modèle aux mesures, nous avons choisi  $Mn_\xi = 0,1 \text{ \%mass.}$  et  $Mn_0 = 0,37 \text{ \%mass.}$ . On observe un léger décalage de ces valeurs par rapport aux valeurs des tableaux 2.1 et 3.4, lié d'une part à la calibration de l'appareil, d'autre part, au choix d'une valeur moyenne  $Mn_\xi$  sur une cinquantaine de points.

La solution analytique est alors [53] :

$$Mn(x, t) = (Mn_\xi - Mn_0) \left( \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{(2\sqrt{D_{Mn}t})}\right)}{\operatorname{erfc}\left(\frac{\xi(t)}{(2\sqrt{D_{Mn}t})}\right)} \right) + Mn_0, \quad \text{pour } x > \xi(t) \quad (5.17)$$

Dans un premier temps, nous utilisons les valeurs du coefficient de diffusion du manganèse  $D_{Mn}$  dans le fer  $\alpha$  (en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ), défini par Oikawa [79] :

$$D_{Mn} = 7,56.10^{-5} \exp\left(\frac{-26983}{T}\right) \quad (5.18)$$

avec  $T$ , la température en K.

À 800 °C,  $D_{Mn} = 9,1.10^{-16} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  ( $D_{Mn}(800 \text{ °C}) = 7,0.10^{-16} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  pour Kucera [80]). Comme l'indique le tableau 1.3, le coefficient de diffusion du manganèse dans le fer appartient au domaine  $[6,4-9,1].10^{-16} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ .

En considérant les profils de teneurs massiques en manganèse, mesurés sur les échantillons recuits à 800 °C sans palier et avec un palier de 30, 60, 120 et 320 secondes (soit cinq courbes), et grâce à la méthode des moindres carrés qui consiste à minimiser la somme  $\sum (Mn_{\text{expérimental}} - Mn_{\text{modèle}})^2$ , on évalue un temps  $t_{eq}$  en isotherme (800 °C) équivalent à la chauffe de l'échantillon jusqu'à 800 °C.

Avec la valeur  $D_{Mn}(800\text{ °C}) = 9,1 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [79], on aboutit à un temps équivalent de 184 secondes. Ce temps est supérieur à la durée de la chauffe en elle-même (environ 130 secondes) et n'est donc pas en accord avec les résultats expérimentaux (on s'attend à une valeur  $t_{eq}$  inférieure à 130 secondes).

En optimisant les deux paramètres  $t_{eq}$  et  $D_{Mn}$  pour ces cinq profils à 800 °C, on trouve, par la méthode des moindres carrés, le couple ( $D_{Mn}(800\text{ °C}) = 2,6 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $t_{eq} = 33 \text{ s}$ ). Le coefficient de diffusion obtenu par optimisation est trois fois plus grand que celui de la littérature. La valeur de temps équivalent est plus en accord avec l'expérience et les courbes expérimentales et modélisées sont très proches comme le montrent les figures 5.13, 5.14 et 5.15, où sont superposées les courbes expérimentales, et les courbes modélisées avec les couples ( $D_{Mn}(800\text{ °C, Oikawa}) = 9,1 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $t_{eq} = 184 \text{ s}$  en jaune) et  $D_{Mn}(800\text{ °C, optimisation}) = 2,6 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $t_{eq} = 33 \text{ s}$  en bleu ciel), pour les essais à 800 °C avec un palier de 0, 60, et 320 secondes.

La valeur du coefficient de diffusion est supérieure à la gamme de coefficients de diffusion du manganèse dans le fer alpha de la littérature, comprise entre  $6,4$  et  $9,1 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [16, 79, 80]. On peut expliquer cette différence par l'état initial écroui de l'acier industriel, qui contient de nombreux sous-joints de grains et des dislocations, qui constituent des chemins préférentiels de diffusion, alors que les coefficients de diffusion de référence sont en général mesurés dans des matrices recristallisées.

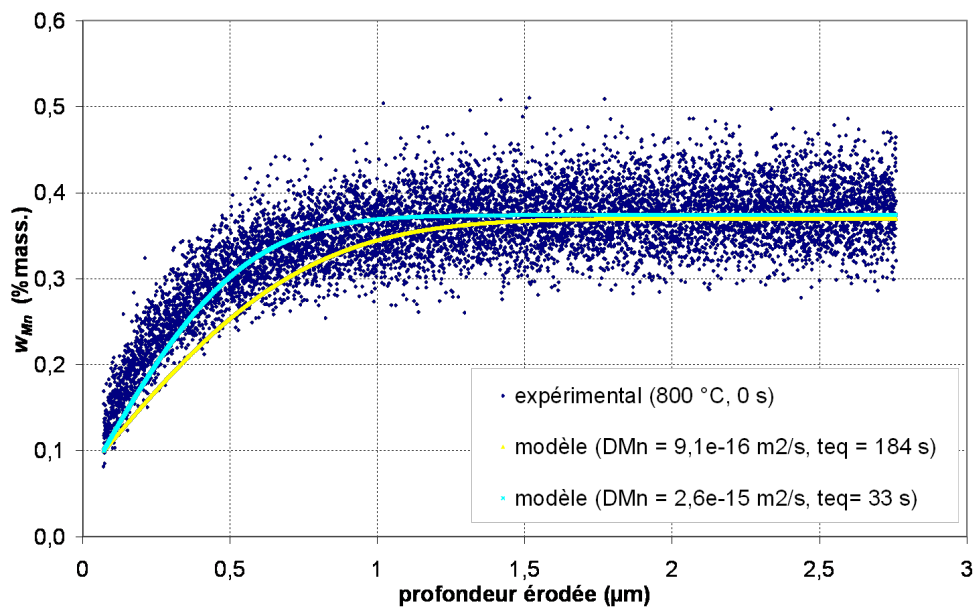


Figure 5.13 – Évolution de la teneur massique en manganèse en fonction de la profondeur érodée de l'échantillon chauffé à 800 °C sans palier : Résultats expérimentaux et modèles



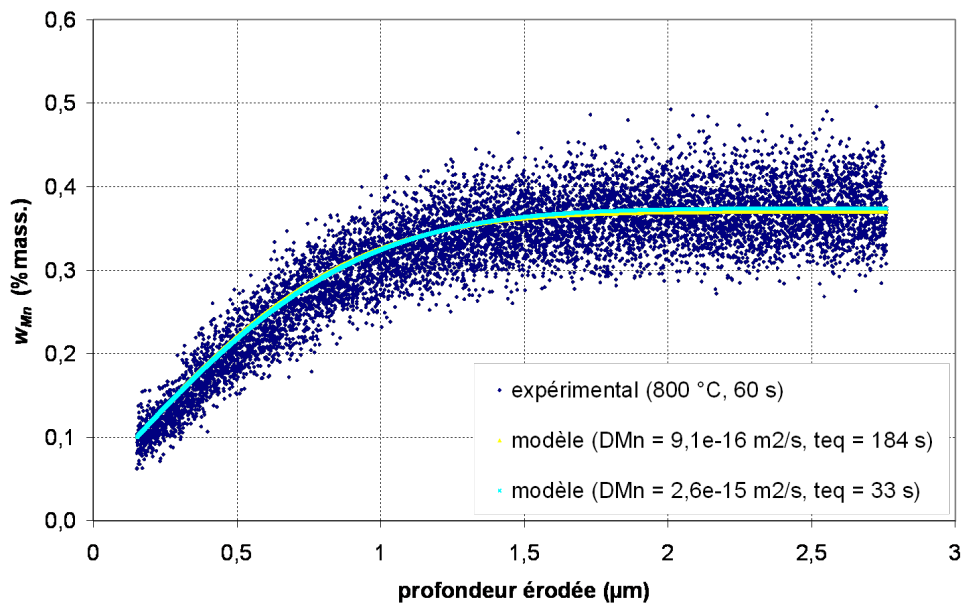


Figure 5.14 – Évolution de la teneur massique en manganèse en fonction de la profondeur érodée de l'échantillon chauffé à 800 °C avec un palier de 60 s : Résultats expérimentaux et modèles

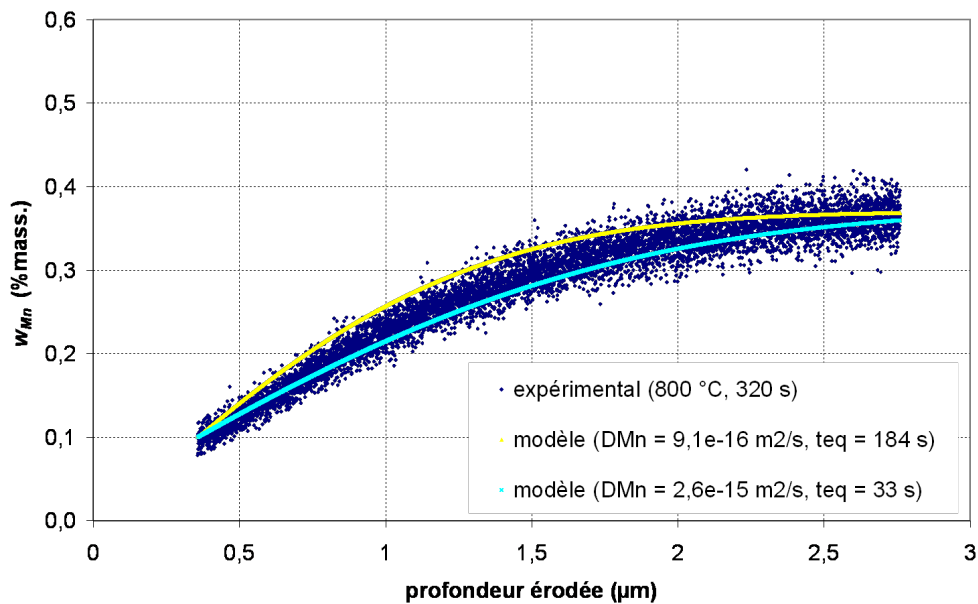


Figure 5.15 – Évolution de la teneur massique en manganèse en fonction de la profondeur érodée de l'échantillon chauffé à 800 °C avec un palier de 320 s : Résultats expérimentaux et modèles

En appliquant le système d'équations décrit précédemment au cas du silicium, on peut de la même façon, étudier le comportement des profils de teneurs massiques en silicium en fonction de la profondeur.

Dans un premier temps, nous utilisons les valeurs du coefficient de diffusion du silicium dans le fer  $\alpha$ ,  $D_{Si}$  en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  défini par Oikawa [79] :

$$D_{Si} = 7,35.10^{-5} \exp\left(\frac{-26439}{T}\right) \quad (5.19)$$

avec  $T$ , la température en K. À  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $D_{Si} = 1,5.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ .

Dans le modèle, les valeurs de  $S_{i\xi}$  et  $S_{i0}$  choisies sont  $0,011\text{ \%mass.}$  et  $0,06\text{ \%mass.}$ .

En considérant les profils de teneurs massiques en silicium, mesurés sur les échantillons recuits à  $800\text{ }^\circ\text{C}$  sans palier, et avec un palier de 30, 60, 120 et 320 secondes (soit cinq courbes), et grâce à la méthode des moindres carrés qui consiste à minimiser la somme  $\sum(S_{i\text{expérimental}} - S_{i\text{modèle}})^2$ , on évalue un temps  $t_{eq}$  en isotherme ( $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) équivalent à la chauffe de l'échantillon jusqu'à  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Avec la valeur  $D_{Si}(800\text{ }^\circ\text{C}) = 1,5.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  [79], on aboutit à un temps équivalent de 72 secondes.

En faisant varier les deux paramètres  $t_{eq}$  et  $D_{Si}$  pour ces cinq profils à  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , on trouve que l'optimum au sens des moindres carrés est obtenu pour le couple  $(D_{Si}(800\text{ }^\circ\text{C}) = 3,6.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}, t_{eq} = 7\text{ s})$ . Le coefficient de diffusion obtenu par optimisation est donc deux fois plus grand que celui de la littérature. Les figures 5.16, 5.17 et 5.18, présentent les courbes expérimentales, et les courbes modélisées avec les couples  $(D_{Si}(800\text{ }^\circ\text{C}, \text{Oikawa}) = 1,5.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}, t_{eq} = 72\text{ s}$  en jaune) et  $(D_{Si}(800\text{ }^\circ\text{C}, \text{optimisation}) = 3,6.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}, t_{eq} = 7\text{ s}$  en rose), pour les essais à  $800\text{ }^\circ\text{C}$  sans palier et avec un palier de 60 et 320 secondes. Sur ces courbes, le bruit des profils des teneurs massiques en silicium est important à cause de leurs faibles valeurs. C'est pourquoi nous avons tracé la moyenne sur 100 points afin de mieux visualiser l'allure globale de la courbe.

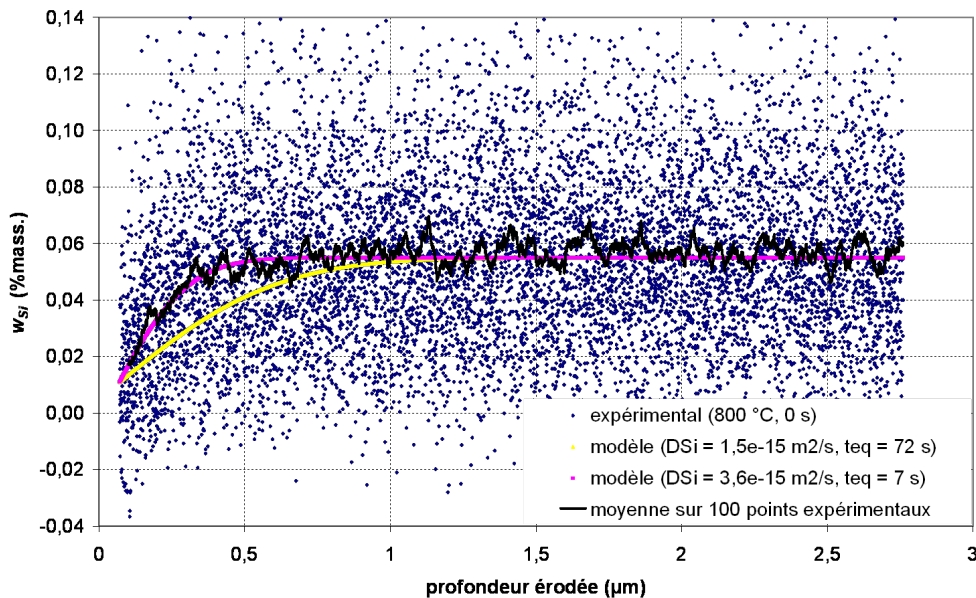


Figure 5.16 – Évolution de la teneur massique en silicium en fonction de la profondeur érodée de l'échantillon chauffé à  $800\text{ }^\circ\text{C}$  sans palier : Résultats expérimentaux et modèles

La valeur du coefficient de diffusion du silicium dans le fer alpha est supérieure à la gamme de coefficients de diffusion de la littérature, comprise entre  $0,34$  et  $1,8.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  [16,39,79]. Comme dans le cas du manganèse, cette différence s'explique par l'érouissage initial du matériau laminé à froid, qui contient de nombreux sous-joints de grains et des dislocations.

Les temps équivalents obtenus dans le cas du silicium sont inférieurs à ceux obtenus dans le cas du manganèse. Ceci peut s'expliquer par la diffusion plus rapide du silicium par rapport au manganèse,

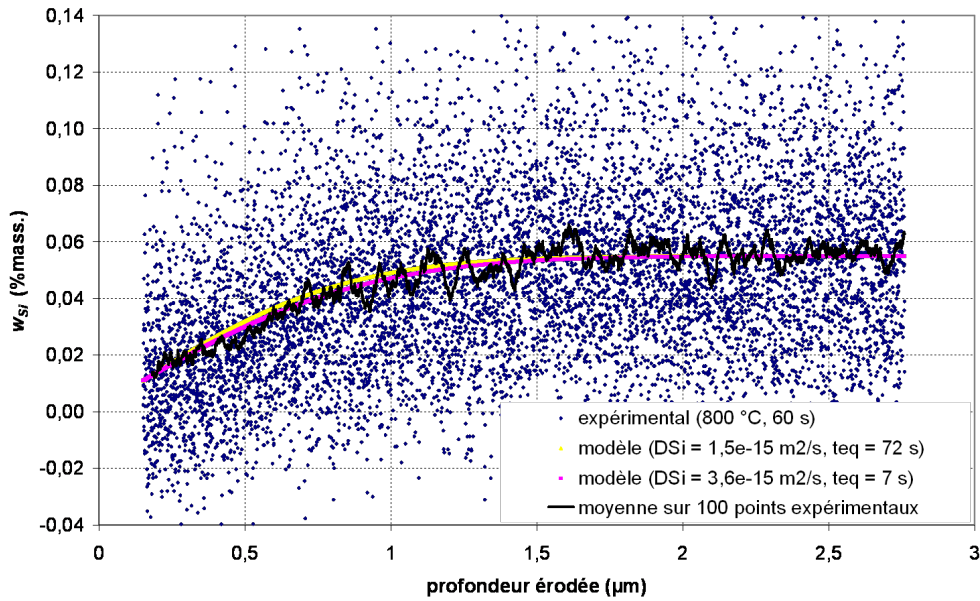


Figure 5.17 – Évolution de la teneur massique en silicium en fonction de la profondeur érodée de l'échantillon chauffé à 800 °C avec un palier de 60 s : Résultats expérimentaux et modèles

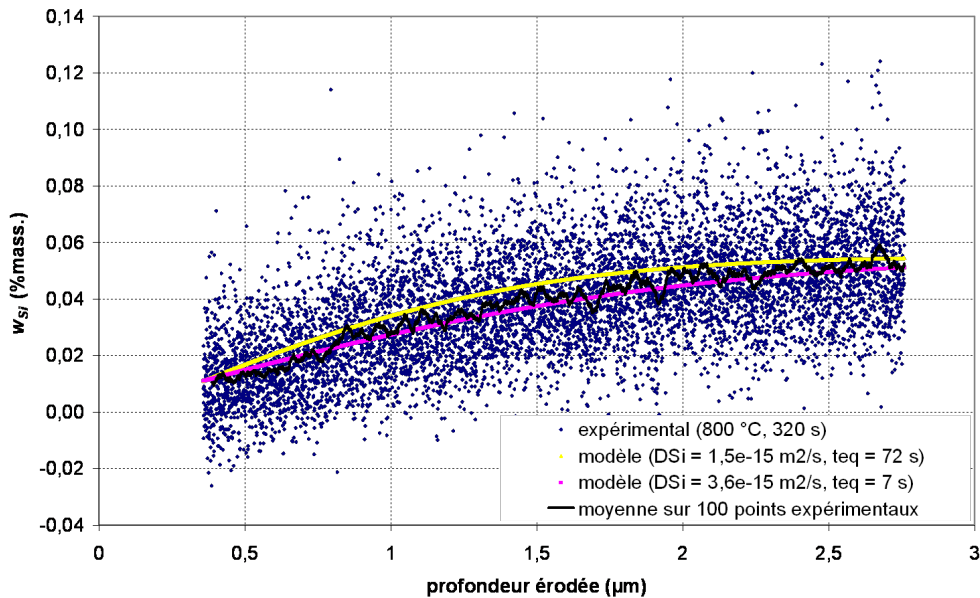


Figure 5.18 – Évolution de la teneur massique en silicium en fonction de la profondeur érodée de l'échantillon chauffé à 800 °C avec un palier de 320 s : Résultats expérimentaux et modèles

et par la différence entre les teneurs massiques minimale et maximale (pour  $x \geq \xi$ ) beaucoup plus faible dans le cas du silicium ( $\Delta w_{Si} = 0,049$  %mass.) que dans le cas du manganèse ( $\Delta w_{Mn} = 0,27$  %mass.). Les atomes de silicium sont moins nombreux et diffusent plus vite vers la surface que les atomes de manganèse. Le temps équivalent nécessaire pour obtenir un état d'oxydation de référence (800 °C sans palier) est donc plus faible pour le silicium que pour le manganèse.

### 5.3.2 Calculs d'erreurs

Pour connaître l'erreur sur les valeurs de coefficient de diffusion et de temps équivalent obtenues, nous avons constitué des profils des teneurs massiques en manganèse et en silicium avec les moyennes et écarts-types sur cinquante points expérimentaux (correspondant à  $\Delta x = 0,0156 \mu\text{m}$ ). Ces écarts-types permettent d'obtenir deux nouveaux profils avec les valeurs dites « supérieures », correspondant à l'addition de cette moyenne sur cinquante points et de la valeur de l'écart-type, et les valeurs dites « inférieures », correspondant aux valeurs de cette moyenne auxquelles on soustrait la valeur de l'écart-type en chaque point. On applique ensuite le modèle décrit précédemment aux cinq courbes du profil (800 °C sans palier et avec un palier de 30, 60, 120 et 320 secondes) pour les valeurs « supérieures » et pour les valeurs « inférieures ». L'optimisation de cette modélisation au sens des moindres carrés aboutit à un couple (coefficient de diffusion, temps équivalent) optimal de ces courbes. Le tableau 5.5 présente les résultats de l'optimisation pour les profils moyen (correspondant aux résultats de l'optimisation obtenus sur les points expérimentaux), supérieur (moyenne additionnée de l'écart-type) et inférieur (moyenne retranchée de l'écart-type) réalisés sur les valeurs des teneurs massiques en manganèse. La figure 5.19 représente ces trois profils (moyen, supérieur et inférieur), et les courbes modélisées correspondantes, pour l'essai réalisé à 800 °C avec un palier de 30 secondes. Les barres d'erreurs sont également représentées sur ce graphe.

L'écart relatif entre le modèle du profil moyen et le modèle du profil moyen ajouté ou soustrait de l'écart-type est de l'ordre de 20 %.

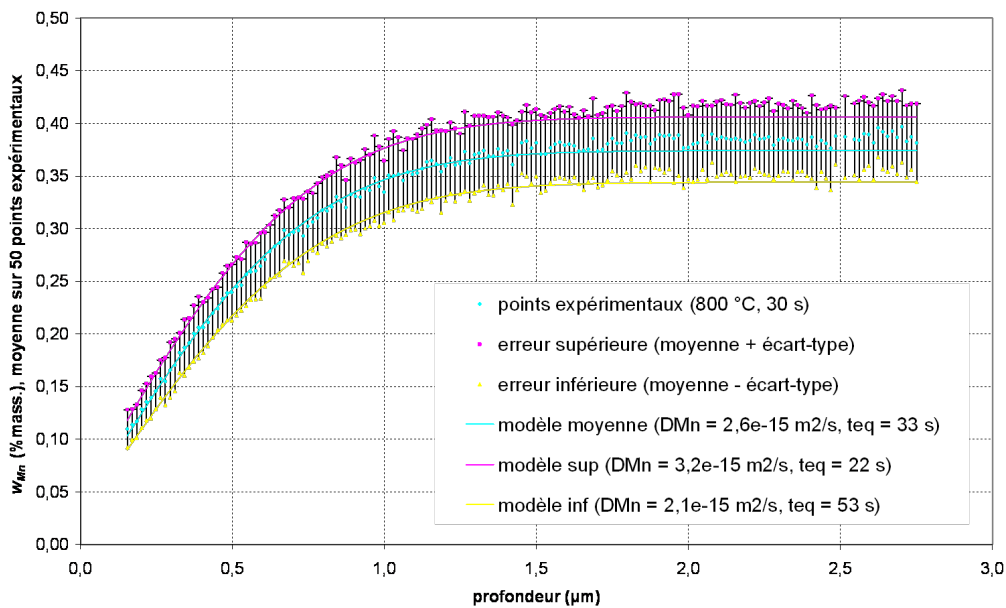


Figure 5.19 – Profils de la moyenne avec sa barre d'erreur sur 50 points expérimentaux des teneurs massiques en manganèse pour l'essai réalisé à 800 °C pendant 30 secondes, profils supérieur (moyenne + écart-type) et inférieur (moyenne - écart-type), et courbes modélisées correspondantes

|   | $D_{Mn}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) | temps équivalent (s) |
|---|---|----------------------|
| Moyenne                                     | $2,6 \cdot 10^{-15}$                          | 33                   |
| Profil « supérieur » (Moyenne + écart-type) | $3,2 \cdot 10^{-15}$                          | 53                   |
| Profil « inférieur » (Moyenne - écart-type) | $2,1 \cdot 10^{-15}$                          | 22                   |

Tableau 5.5 – Valeurs du coefficient de diffusion du manganèse dans le fer alpha et du temps équivalent obtenues par optimisation des cinq profils de teneurs massiques en manganèse en fonction de la profondeur, pour les valeurs moyennes du profil, les valeurs moyennes additionnées de l'écart-type, et les valeurs moyennes retranchées de l'écart-type

Le tableau 5.6 présente les résultats de l'optimisation pour les profils moyen (correspondant aux résultats de l'optimisation obtenus sur les points expérimentaux), supérieur (moyenne additionnée de l'écart-type) et inférieur (moyenne retranchée de l'écart-type) réalisés sur les valeurs des teneurs massiques en silicium. L'écart relatif entre le modèle du profil moyen et le modèle du profil moyen ajouté ou soustrait de l'écart-type est très grand et les valeurs obtenues pour le temps équivalent sont aberrantes (687 secondes!). La dispersion des points expérimentaux et les faibles valeurs de teneurs massiques en silicium étudiées rendent l'exploitation de ces courbes difficile.

|   | $D_{Si}$ ( $m^2.s^{-1}$ ) | temps équivalent (s) |
|---|---------------------------|----------------------|
| Moyenne                                     | $3,6.10^{-15}$            | 7                    |
| Profil « supérieur » (Moyenne + écart-type) | $7,1.10^{-15}$            | 2                    |
| Profil « inférieur » (Moyenne - écart-type) | $3,7.10^{-16}$            | 687                  |

Tableau 5.6 – Valeurs du coefficient de diffusion du silicium dans le fer alpha et du temps équivalent obtenues par optimisation des cinq profils de teneurs massiques en silicium en fonction de la profondeur, pour les valeurs moyennes du profil, les valeurs moyennes additionnées de l'écart-type, et les valeurs moyennes retranchées de l'écart-type

### 5.3.3 Coefficient de diffusion apparent

Le coefficient de diffusion obtenu en modélisant les résultats expérimentaux est un coefficient de diffusion apparent prenant en compte la diffusion en volume, la diffusion dans les joints de grains et la diffusion par les dislocations. La diffusion intergranulaire peut être définie, en première approximation, par l'expression [46, 60] :

$$D_{global} \approx D_{volume} + \frac{3\delta}{d} D_{joint} \quad (5.20)$$

où  $D_{global}$ ,  $D_{volume}$  et  $D_{joint}$  sont les coefficients de diffusion global, en volume et aux joints de grains,  $\delta$  est l'épaisseur d'un joint de grain ( $\approx$  quelques nanomètres) et  $d$  le diamètre d'un grain ( $\approx 10 \mu m$ ). Dans le cas des métaux,  $\frac{D_{joint}}{D_{volume}}$  est compris entre  $10^3$  et  $10^6$  [60].

La valeur du coefficient global devient donc  $D_{global} \approx [2 - 10^3] \times D_{volume}$ .

Le rapport du coefficient de diffusion du manganèse ou du silicium dans le fer alpha calculé par les courbes SDL et du coefficient de diffusion obtenu dans la littérature (où c'est le coefficient de diffusion en volume qui est souvent mesuré) est tel que  $\frac{D_{calcul}}{D_{biblio}} \approx 1 - 10$ . La composante du coefficient de diffusion dans les joints de grains est donc probablement importante dans la valeur du coefficient global.

La diffusion dans les dislocations peut également être importante dans notre étude, à cause de l'écroutissage initial de l'acier industriel. L'expression du coefficient de diffusion dans les dislocations  $D_d$  s'exprime [60] :

$$D_d \approx \frac{D_{joint} \delta h}{\pi a^2} \quad (5.21)$$

avec  $h$ , la distance entre dislocations et  $a$ , le rayon de la dislocation lorsqu'elle est assimilée à un tube cylindrique.

Si on prend  $a$  et  $h$  de l'ordre du nanomètre (comme  $\delta$ ), alors  $D_d$  et  $D_{joint}$  sont du même ordre de grandeur. L'effet de la diffusion dans les joints de grains et dans les dislocations est sans doute présent dans notre étude.

L'étude de l'acier *IFTi* recuit à 800 °C pendant 60 secondes, avec et sans recuit préalable de recristallisation<sup>3</sup>, montre que, à temps équivalent égal (par exemple 33 secondes), le coefficient de diffusion global calculé dans le cas d'une recristallisation préalable est inférieur ( $D_{Mn} \approx 1,3.10^{-15} m^2.s^{-1}$ ) à celui obtenu sans recristallisation préalable ( $D_{Mn} = 2,6.10^{-15} m^2.s^{-1}$ ). La figure 5.20

3. Pour l'acier pré-recristallisé, comme l'optimisation est réalisée sur une unique courbe à 800 °C pendant 60 secondes, c'est le produit  $D_{Mn} \times (t_{eq} + 60)$  qui est optimisé

montre les courbes expérimentales et modélisées obtenues dans l'acier *IFTi* recuit à 800 °C pendant 60 secondes, avec et sans recuit préalable de recristallisation.

Ces résultats peuvent s'expliquer par les relations 5.20 et 5.21 [60]. En effet, la taille des grains qui intervient dans la formule, est de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres dans le cas de l'acier *IFTi* pré-recristallisé. Si on considère que les dimensions des joints de grains et des dislocations est du même ordre de grandeur dans ces matériaux, alors l'effet de la diffusion rapide dans les joints de grains et les dislocations est réduit par la plus grande taille des grains et le plus faible nombre de dislocations de l'acier qui a été soumis à un recuit préalable de recristallisation.

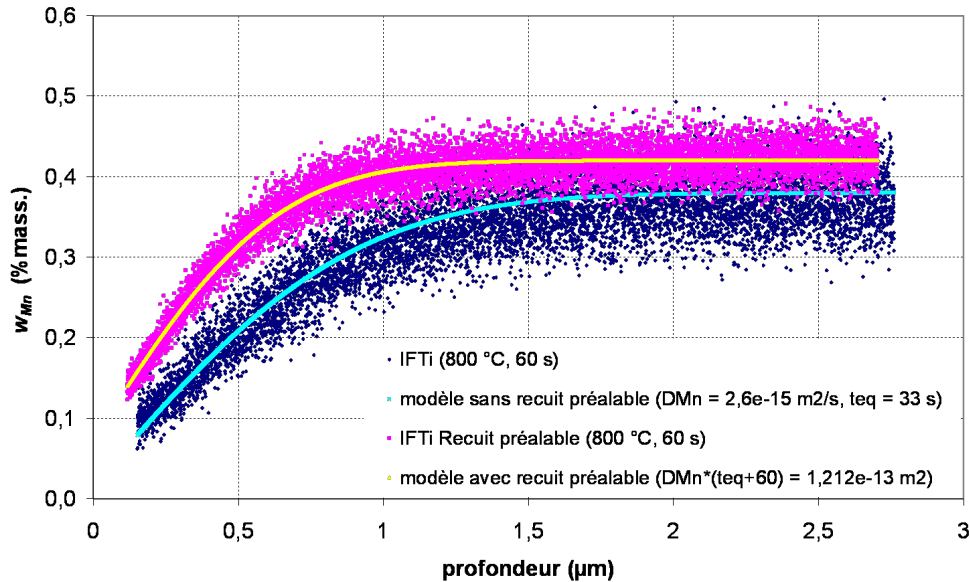


Figure 5.20 – Évolution de la teneur massique en manganèse en fonction de la profondeur érodée de l'acier *IFTi* recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes, avec et sans recuit préalable de recristallisation : Résultats expérimentaux et modèles

### 5.3.4 Récapitulation

Le modèle simplifié de Wagner appliqué aux profils du manganèse et du silicium à 800 °C fournit des informations sur les coefficients de diffusion du manganèse et du silicium dans le fer. Grâce à une optimisation par la méthode des moindres carrés, les valeurs obtenues pour ces coefficients de diffusion sont  $D_{Mn} = 2,6 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $D_{Si} = 3,6 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Elles sont supérieures à la gamme de coefficients de diffusion relevés dans différents articles. On peut expliquer cette différence par l'état initial écroui de l'acier industriel, qui contient de nombreux sous-joints de grains et des dislocations, qui constituent des chemins préférentiels de diffusion (les coefficients de diffusion de référence sont en général mesurés dans des matrices recristallisées).

D'après les résultats obtenus sur l'acier *IFTi*, la diffusion du manganèse dans l'acier écroui est plus rapide que dans l'acier ayant été recristallisé au préalable. Cette différence repose sur l'importance des termes de diffusion dans les joints de grains et dans les dislocations de l'acier écroui, qui augmentent la diffusion apparente de l'élément.

# Conclusions et perspectives

La galvanisation des tôles d'acier en continu, procédé le plus répandu pour l'élaboration des revêtements en zinc, est de nos jours, bien maîtrisée. La recherche vise maintenant à augmenter la productivité des lignes industrielles et à améliorer encore la qualité des revêtements. Ces préoccupations amènent à s'interroger sur les mécanismes de l'oxydation sélective, qui intervient pendant l'étape de recuit. En effet, lors du traitement thermique à 800 °C sous atmosphère N<sub>2</sub>-5%vol. H<sub>2</sub>, le fer est réduit et les éléments d'alliage ségrègent vers la surface où ils peuvent s'oxyder. La présence de particules d'oxydes sur le fer peut alors gêner la mouillabilité par le zinc des tôles d'acier.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux études déjà menées sur l'oxydation sélective lors d'un recuit de galvanisation, qui ont orienté notre choix des caractéristiques du recuit (température, composition de l'atmosphère, point de rosée), proches des conditions industrielles. Grâce à une étude succincte de la stabilité thermodynamiques des oxydes, nous avons pu établir une première liste d'oxydes potentiellement présents dans notre étude. Enfin, le recensement de différents modèles classiques cinétiques de l'oxydation a permis de prévoir certains comportements de l'oxydation, à la surface et en profondeur du matériau.

Les expériences ont été principalement réalisées sur un acier *IFTi* ferritique, laminé à froid, contenant 0,45 %mass. en manganèse et 0,074 %mass. en silicium, sur deux alliages de laboratoire ternaires FeMnSi ( $w_{Mn} = 0,5$  %mass. et  $w_{Si} = 0,1$  %mass. pour *Fe0,5Mn0,1Si* et  $w_{Mn} = 0,1$  %mass. et  $w_{Si} = 0,01$  %mass. pour *Fe0,1Mn0,01Si*) et sur un alliage de laboratoire binaire FeSi ( $w_{Si} = 0,1$  %mass.).

Nous avons effectué des essais à différents moments du recuit pour mieux observer l'évolution des propriétés géométriques et chimiques de l'oxydation. Grâce à plusieurs techniques de caractérisation, nous avons pu accéder à des informations précises de tailles de particules en surface, de nature chimique de ces particules, et du comportement en profondeur des éléments constituant l'acier. On observe la présence de précipités dès 650 °C sur les joints de grains. Puis, la germination sur les grains semble apparaître à partir de 700 °C, préférentiellement sur certaines orientations de grains de la ferrite. Ensuite, les précipités grandissent, leur nombre diminue, soit par coalescence soit en englobant leurs voisins. En parallèle, des facettes se forment sur la surface de l'acier. Les oxydes sont principalement localisés sur ces facettes ou sur les joints de grains. Les principaux oxydes présents en surface après le recuit à 800 °C pendant 60 secondes de l'acier étudié sont la silice SiO<sub>2</sub>, l'oxyde de manganèse MnO, l'oxyde mixte de manganèse et d'aluminium MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, l'oxyde mixte de manganèse et de silicium Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, et l'oxyde de bore B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, analysés grâce à la microscopie électronique à transmission et à la spectroscopie des photoélectrons X. La spectroscopie de décharge lumineuse a permis d'obtenir d'importantes informations à l'extrême surface des échantillons, en mettant en évidence les variations des teneurs massiques de manganèse et de silicium, et des intensités du fer, de l'aluminium et du bore. De même, grâce à cette technique, le profil de concentration de ces éléments en profondeur au cours du recuit permet de rendre compte des phénomènes diffusionnels internes.

La dispersion des résultats expérimentaux sur les paramètres géométriques des particules formées à la surface de l'acier nous a conduits à étudier l'influence de l'orientation cristalline et de la recristallisation du grain de ferrite sous-jacent. Nous nous sommes ainsi intéressés à la texture des matériaux, et avons cherché à déterminer les paramètres propres à chaque plan {111}, {100}, {110} et {211}. La nature du plan a une influence sur les propriétés géométriques des oxydes externes, puisque pour l'acier *IFTi* étudié, les valeurs de densité surfacique des particules se classent suivant l'ordre suivant :

« grains non recristallisés » > grains {100} > grains {110} > grains {111}  $\approx$  grains {211}. En ce qui concerne les valeurs des diamètres équivalents moyens des particules, on obtient : « grains non recristallisés » < grains {100} < grains {110} < grains {111} < grains {211}. La croissance est donc plus en avance sur les grains {211} et {111} que sur les grains {110} et {100}. Sur les grains non recristallisés, les chemins de diffusion sont très nombreux, ce qui explique la multiplicité des sites potentiels de germination et la forte densité surfacique de petits précipités.

Pour l'alliage ternaire  $Fe_{0,5}Mn_{0,1}Si$ , qui a une composition en manganèse et en silicium voisine de celle de l'acier, les résultats sont similaires. Les caractéristiques de l'oxydation externe sur les grains {111} et {110} sont voisines, et la surface des grains {100} contient de très nombreuses et petites particules. L'alliage de laboratoire est complètement recristallisé avant le recuit et possède de larges grains. Le nombre de particules formées sur les grains de cet alliage et le diamètre des précipités sont plus faibles que sur l'acier industriel initialement laminé à froid. La recristallisation de l'alliage avant recuit diminue son oxydation sélective.

Pour modéliser le comportement moyen de l'oxydation externe, nous avons choisi la calotte sphérique comme forme de référence. Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu pour l'oxydation externe dans notre étude, nous avons comparé l'évolution de nos résultats expérimentaux aux modèles de précipitation décrits dans la littérature. Toutefois, les profils obtenus et l'incertitude sur les mesures ne permettent pas de conclure simplement sur le mécanisme de transport de matière. Les valeurs des énergies de surface mesurées par différents auteurs donnent une indication sur la stabilité des surfaces. La germination est plus facile sur les surfaces les moins stables, comme observé sur des échantillons recuits à 700 °C où de très petits précipités sont présents sur les surfaces {111} mais pas sur les grains {100} (qui ont une énergie de surface plus faible). La croissance des précipités qui présente des résultats différents sur chacun des plans, ne semble pas corrélée avec l'énergie de surface. On peut se demander s'il existe une anisotropie de la diffusion des éléments qui ségrègent.

Enfin, la modélisation des profils SDL en profondeur a permis d'évaluer des coefficients de diffusion globaux du manganèse et du silicium dans la ferrite. On obtient  $D_{Mn} = 2,6.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  et  $D_{Si} = 3,6.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . Ces résultats sont supérieurs aux valeurs mesurées par certains auteurs. Cette différence s'explique par l'écrouissage initial de l'acier industriel qui a pour conséquence la présence de nombreux sous-joints de grains et dislocations, qui constituent des courts-circuits de diffusion. Les coefficients de diffusion obtenus par le calcul prennent en compte d'une part la diffusion en volume (celle qui est en général mesurée dans les articles), d'autre part, la diffusion dans les joints de grains et la diffusion dans les dislocations.

Pour poursuivre ce travail, il serait intéressant d'approfondir les mesures cinétiques en s'intéressant à une seule orientation, afin de limiter la dispersion des résultats. Il est probable qu'on trouverait alors plus facilement des correspondances avec les modèles de précipitation externe existants. De plus, cela permettrait d'obtenir de plus amples informations sur la stabilité des surfaces et leur facettage, et leur lien avec le comportement des oxydes.

En associant l'étape de recuit et l'étape d'immersion dans le zinc fondu (par la méthode de la goutte posée par exemple), les résultats sur la mouillabilité de la surface par le zinc liquide en fonction des conditions initiales de l'échantillon (état de recristallisation du matériau, orientation cristalline des grains de ferrite) pourrait fournir des résultats intéressants pour la galvanisation.



# Références bibliographiques

- [1] Marder, A.R. *Prog. Mater. Sci.*, 45(3) (2000), 191.
- [2] Isobe, M., C. Kato et K. Mochizuki. *39th Mechanical Working and Steel Processing Conf. Proc., Iron and Steel Society*, XXXV (1998), 121.
- [3] Hertveldt, I., B.C. de Cooman et S. Claessens. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, 31A(4) (2000), 1225.
- [4] Bordignon, L. *ISIJ Interbational*, 41(2) (2001), 168.
- [5] VandenEynde, X., J. P. Servais, L. Bordignon et M. Lamberigts. *Proc. of 5th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steels Galvatech'01, Brussels, Belgium*, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, (2001), 187.
- [6] VandenEynde, X., J. P. Servais, L. Bordignon et M. Lamberigts. *Proc. of 6th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steels Galvatech'04, Chicago, USA, The Association for Iron and Steel Technology*, (2004), 373.
- [7] Drillet, P., Z. Zermout, D. Bouleau, J. Mataire et S. Claessens. *Proc. of the 6th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steels Galvatech'04, Chicago, USA, The Association for Iron and Steel Technology*, (2004), 1123.
- [8] Mahieu, J., S. Claessens et B.C. de Cooman. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, 32A(11) (2004), 2905.
- [9] Maki, J., J. Mahieu, S. Claessens et B.C. de Cooman. *Proc. of 5th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steels Galvatech'01, Brussels, Belgium*, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, (2001), 623.
- [10] Cvijović, I., I. Parezanović et M. Spiegel. *Corros. Sci.*, 48 (2006), 98.
- [11] Bordignon, L., G. Angeli, H. Bolt, R. Hekkens, W. Maschek, J. Paavilainen et X. Vanden Eynde. *Proc. of the 44th MWSP Conf., Mechanical Work and Steel Processing Conference Proceedings, Iron and Steel Society*, XL (2002), 833.
- [12] Leijon, W., P.E. Augustsson et I. Olejford. *Surf. Eng.*, 4(3) (1988), 250.
- [13] Parezanović, I. et M. Spiegel. *Proc. of 6th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steels Galvatech'04, Chicago, USA, The Association for Iron and Steel Technology*, (2004), 401.
- [14] Bellhouse, E.M., A.I.M. Mertens et J.R. McDermid. *Mat. Sci. Eng. A, Struct. mater. : prop. microstruct. process.*, 463 (2007), 147-156.
- [15] Angeli, G., H. Deinhammer, J. Angeli, I. Papst et M. Wolpers. *Proc. of the 44th MWSP Conf., Mechanical Work and Steel Processing Conference Proceedings, Iron and Steel Society*, XL (2002), 825.
- [16] Mataire, J. M., M. Lamberigts et V. Leroy. *Developments in the annealing of steel sheets, Proceedings of an international symposium, TMS Ferrous Metallurgy Committee, 1991 Fall Meeting Cincinnati*, (1992), 511.
- [17] Drillet, P., Z. Zermout, D. Bouleau et J.M. Mataire. *Proc. of 5th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steels Galvatech'01, Brussels, Belgium*, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, (2001), 195.
- [18] Hertveldt, I.: *Hot Dip Galvanizing and Galvannealing of Ti and Nb Stabilized Interstitial Free High Strength Steels*. Ph.D. Thesis, University of Ghent, (2000).

- [19] Olefjord, I., W. Leijon et U. Jelvestam. *Appl. Surf. Sci.*, 6 (1980), 241.
- [20] Parezanović, I. et M. Spiegel. *Steel Res. int.*, 76(11) (2005), 832.
- [21] Feliu Jr., S. et M.L. Pérez-Revenga. *Appl. Surf. Sci.*, 229 (2004), 112.
- [22] Giorgi, M. L., M. Zaïdi et J. B. Guillot: *Continuous annealing of ferritic steels and wettability by liquid metals*. ILZRO Project ZCO-40-1, (2007).
- [23] Loison, D., D. Huin, V. Lantéri, J. P. Servais et R. Cremer. *Proc. of 5th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steels Galvatech'01, Brussels, Belgium*, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, (2001), 203.
- [24] VandenEynde, X., J. P. Servais et M. Lamberigts. *Surf. Interface Anal.*, 33 (2002), 322.
- [25] Martinez, C., R. Cremer, D. Loison et J. P. Servais. *Steel Res.*, 72 (2001), 508.
- [26] Lamberigts, M. et J. P. Servais. *Surf. Interface Anal.*, 30 (2000), 327.
- [27] Parezanović, I. et M. Spiegel. *Surf. Eng.*, 20(4) (2004), 285.
- [28] Swaminathan, S. et M. Spiegel. *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007), 4607.
- [29] Créton, B. *Techniques de l'Ingénieur, Traité Mesures et Contrôles*, R3047 (2004), 1.
- [30] Lamberigts, M. et J. P. Servais. *Appl. Surf. Sci.*, 144/145(3) (1999), 334.
- [31] Usuki, N. *CAMP-ISIJ*, 8 (1995), 647.
- [32] Feliu Jr., S. et M.L. Pérez-Revenga. *Metall. Mater. Trans. A*, 35A (2004), 2039.
- [33] Giorgi, M. L., A. Abel et J. B. Guillot: *Continuous annealing of high strength steels*. ILZRO Project ZCO-40-1, (2003).
- [34] Giorgi, M. L., J. B. Guillot, A. Ollivier et F. Goodwin. *Proc. of 7th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steels Galvatech'07, Japan, Osaka*, (2007), 409.
- [35] Suzuki, Y., K. Kyono, C. Kato et K. Mochizuki. *Tetsu-to-Hagané*, 88(11) (2002), 763.
- [36] Nishimoto, A., J. I. Inagaki et K. Nakaoka. *Tetsu-to-Hagané*, 68(9) (1982), 1404.
- [37] Suzuki, Y. et K. Kyono. *Tetsu-to-Hagané*, 89(11) (2003), 66.
- [38] Grabke, H.J., V. Leroy et H. Viehhaus. *ISIJ Int.*, 35(2) (1995), 95.
- [39] Ruy, H. de et H. Viehhaus. *Surf. Sci.*, 173 (1986), 418-438.
- [40] Grabke, H.J. *Steel Res.*, 57(4) (1986), 178.
- [41] Barin, I., O. Knacke et O. Kubaschewski: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf, (1973).
- [42] Barin, I., O. Knacke et O. Kubaschewski: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances (Supplement)*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf, (1977).
- [43] Lantéri, V., H. Gaye et F. Molière. *Rev. Métall. CIT*, (1991), 879.
- [44] Wagner, C. *Z. Elektrochem.*, 63 (1959), 772.
- [45] Bénard, J.: *L'oxydation des métaux, tome 1*. Gauthier-Villars, Paris (1962).
- [46] Sarrazin, P., A. Galerie et J. Fouletier: *Les mécanismes de la corrosion sèche*. EDP Sciences (2000).
- [47] Scacchi, G., M. Bouchy, J. F. Foucaut et O. Zahraa: *Cinétique et catalyse, Génie des procédés de l'École de Nancy*. (1996).
- [48] Li, H. Z.: *Germination et mécanismes de croissance, Cours de génie des produits 3e année, ENSIC*. (2005).
- [49] Dubost, B. et P. Sainfort. *Techniques de l'Ingénieur, Traité Matériaux métalliques, Durcissement par précipitation*, M240, 1.
- [50] Johnson, W.C., C.L. White, P.E. Marth, P.K. Ruf, S.M. Tuominen, K.D. Wade, K.R. Russell et H.I. Aaronson. *Met. Trans. A*, 6A (1975), 911.

- [51] Rollet, A.D.: *Microstructure-Properties : Nucleation Rates Lecture 2, Cours de 2e année, École Centrale Paris.* (2002).
- [52] Zhou, G. et J.C. Yang. *Surf. Sci.*, 531 (2003), 359.
- [53] Böhm, G. et M. Kahlweit. *Acta Metall.*, 12 (1964), 641.
- [54] Rapp, R.A. *Corrosion*, 21 (1965), 382.
- [55] Atkinson, A. *Mat. Sci. Technol.*, 4 (1988), 1046.
- [56] Kofstad, P. *High temperature corrosion*, Elsevier Applied Science London and New-York (1988).
- [57] Crank, J.: *The Mathematics of diffusion.* Oxford Science Publications (1975).
- [58] Vedula, K.M., A.W. Funkenbusch et R.W. Heckel. *Oxid. Met.*, 16 (1981), 385.
- [59] Whittle, D. P., F. Gesmundo, B. D. Bastow et G. C. Wood. *Oxid. Met.*, 16 (1981), 159.
- [60] Philibert, J.: *Diffusion et transport de matière dans les solides, les éditions de Physique.* (1985).
- [61] Huin, D., V. Lanteri, D. Loison, P. Autesserre et H. Gaye. *Proc. on Microscopy of oxidation 3, Cambridge*, (1996), 573.
- [62] Huin, D., P. Flauder et J. B. Leblond. *Ox. of Metals*, 64(1-2) (2005), 131.
- [63] Bohnenkamp, K. et H. J. Engell. *Arch. Eisenhüttenw.*, 35 (1964), 1011.
- [64] Hepworth, M.T., R.P. Smith et E.T. Turkdogan. *Trans. Metall. Soc. AIME*, 236 (1966), 1278.
- [65] Swisher, J.H. *Trans. Metall. Soc. AIME*, 242 (1968), 1035.
- [66] Kirkaldy, J.S. *Can. Metall. Q.*, 8 (1) (1969), 35.
- [67] Laflamme, G.R. et J.E. Morral. *Acta Metall.*, 26 (1978), 1791-1794.
- [68] Douglass, D. L. *Oxid. Met.*, 44 (1995), 211.
- [69] Guan, S.W., H.C. Yi et W.W. Smeltzer. *Oxid. Met.*, 41 n°5-6 (1994), 377.
- [70] Huin, D., H. Saint-Raymond, D. Loison, F. Bertrand et M. J. Cornu. *Proc. of the 6th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steels Galvatech'04, Chicago, USA*, (2004), 1135.
- [71] Birks, N. et G.H. Meier: *Introduction to high temperature oxidation of metals*, Arnold. (1983).
- [72] Krupp, U. et H.J. Christ. *Proc. 1st Conf. Diffusion in solids and liquids DSL-2005, 6-8 Jul*, (2002), 385.
- [73] Hudson, R.M., H.E. Biber, E.J. Oles Jr. et C.J. Warning. *Met. Trans. A.*, 8A (1977), 1713.
- [74] Bénard, J., F. Gronlund, J. Oudar et M. Duret. *Z. Elektrochem.*, 63 (7) (1959), 799.
- [75] Rhead, G.E. *Trans. Faraday Soc.*, 61 (1965), 797.
- [76] Blakely, J.M. et H. Mykura. *Acta Metall.*, 11 (1963), 399.
- [77] Weast, R.C. *Handbook of Physics and Chemistry, 51st edition*, The Chemical Co., Cleveland, Ohio (1970-1971).
- [78] Swisher, J.H. et E. T. Turdokan. *Trans. Metall. Soc. AIME*, 239 (1967), 426.
- [79] Oikawa, H. *Trans. Iron Steel Inst. Jpn*, 68 (1982), 1489.
- [80] Kucera, J. *Mat. Sci. Eng.*, 52 (1982), 1-38.
- [81] Takada, J., S. Yamamoto et M. Adachi. *Z. Met. kd.*, 77 (1986), 6.
- [82] Guillot, J.B.: *Génie des matériaux, Ecole Centrale Paris, cours de 2e année.* 1995.
- [83] [www.struers.com](http://www.struers.com).
- [84] Fachinformationszentrum Karlsruhe, National Institute of Standards et Technology: *Inorganic Crystal Structure Database.* Prog. Mater. Sci., Karlsruhe, Germany (2006).
- [85] Stadelmann, P.: *Java Electron Microscopy Simulation (JEMS) software.* CIME-EPFL, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland (1999-2006).
- [86] Randle, V. et O. Engler. *Introduction to texture analysis*, Gordon and Brach Science publishers (2000).
- [87] Corriou, J.P.: *Méthodes statistiques, cours de 2e année, ENSIC.* (2004).

- [88] Humphreys, F.J. et M. Hatherly: *Recrystallisation and related annealing phenomena*, Elsevier Science Ltd. (1995).
- [89] Bunge, H.J. et C. Esling. *Techniques de l'Ingénieur, Traité Matériaux métalliques, Texture et anisotropie des matériaux*, M605, 1.
- [90] Souchier, C. *Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse et caractérisation*, P855 (2004), 1.
- [91] Holloway, P.H. et J.B. Hudson. *Surf. Sci.*, 43 (1974), 123.
- [92] Holloway, P.H. et J.B. Hudson. *Surf. Sci.*, 43 (1974), 140.
- [93] Spencer, M. J.S., A. Hung, I. K. Snook et I. Yarovsky. *Surf. Sci.*, 513 (2002), 389.
- [94] Spencer, M. J.S., A. Hung, I. K. Snook et I. Yarovsky. *Surf. Sci. Lett.*, 515 (2002), L464.
- [95] Bloński, P. et A. Kiejna. *Vacuum*, 74 (2004), 179.
- [96] Bloński, P. et A. Kiejna. *Surf. Sci.*, 601 (2007), 123.
- [97] Vitos, L., A. V. Ruban, H. L. Skriver et J. Kollár. *Surf. Sci.*, 411 (1998), 186.
- [98] Chamati, H., N.I. Papanicolaou, Y. Mishin et D.A. Papaconstantopoulos. *Surf. Sci.*, 600 (2006), 1793.
- [99] Herring, C. *Phys. Rev.*, 82 (1951), 87.
- [100] Chatain, D., P. Wynblatt et G.S. Rohrer. *Acta Metall. Mater.*, 53 (2005), 4057.
- [101] Zhang, C., A.J. Gellman, M.H. Farias et G.A. Somorjai. *Mat. Res. Bull.*, 20 (1985), 1129.
- [102] Taylor, N.J. *Surf. Sci.*, 2 (1964), 544.
- [103] Tracy, J.C. et J.M. Blakely. *Surf. Sci.*, 13 (1968), 313.
- [104] Karlik, M. et B. Jouffrey. *Techniques de l'Ingénieur, Étude des métaux par Microscopie Électronique à Transmission*, M4134, 1.

# Nomenclature

|                 |   |
|-----------------|---|
| $A$             | Aire du front de précipitation ou Aire de la section circulaire de la particule ( $\text{m}^2$ )                      |
| $a$             | Longueur de saut (m)  |
| $a$             | Rayon d'une dislocation assimilée à un tube cylindrique (m)   |
| $A, B, C, D, E$ | Constantes caractéristiques de l'équilibre liquide-vapeur de l'eau  |
| $a, c$          | Paramètres de maille d'un cristal (m)   |
| $a_i$           | activité de l'élément i   |
| $A_{reelle}$    | Aire réelle de la section de la particule au niveau de la surface ( $\text{m}^2$ )                                    |
| $C$             | Concentration surfacique de l'élément M dans la particule (atomes. $\text{m}^{-2}$ )                                  |
| $c$             | Concentration de l'élément M dans l'alliage (atomes. $\text{m}^{-3}$ ou atomes. $\text{m}^{-2}$ )                     |
| $c'$            | Constante d'Euler (= 0,5772)  |
| $c_{b,min}^-$   | Concentration minimale de l'élément M dans la matrice b à l'interface précipité-base plane (atomes. $\text{m}^{-3}$ ) |
| $c_0$           | Concentration de l'élément M dans le cœur de l'alliage (atomes. $\text{m}^{-3}$ )                                     |
| $c_\infty$      | Concentration surfacique de l'élément M loin de la particule (atomes. $\text{m}^{-2}$ )                               |
| $c_{b,min}$     | Concentration minimale de l'élément M dans la matrice b à l'interface précipité-matrice (atomes. $\text{m}^{-3}$ )    |
| $c_b$           | Concentration de l'élément M dans la matrice métallique b (atomes. $\text{m}^{-3}$ )                                  |
| $c_{p,m}$       | Capacité calorifique massique à pression constante du matériau ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )                   |
| $c_p$           | Concentration de l'élément M dans le précipité p (atomes. $\text{m}^{-3}$ )   |
| $c_s$           | Concentration surfacique de l'élément M à l'interface particule-matrice (atomes. $\text{m}^{-2}$ )                    |
| $d, d_{12}$     | Distance entre deux particules (coalescence) (m)  |
| $D_{(hkl)}$     | Distance interréticulaire (m)   |
| $D_d$           | Coefficient de diffusion dans les dislocations ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )   |
| $D_{eq}$        | Diamètre équivalent d'une particule (m)   |
| $D_{F,max}$     | Diamètre de Féret maximal d'une particule (m)   |
| $D_{F,min}$     | Diamètre de Féret minimal d'une particule (m)   |
| $D_{global}$    | Coefficient de diffusion global ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )  |
| $D_i$           | Coefficient de diffusion de i ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )  |
| $D_{joint}$     | Coefficient de diffusion dans les joints de grains ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )                                     |
| $D_s$           | Coefficient de diffusion en surface d'une espèce adsorbée (O) ou ségréguée (M) ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )         |
| $D_{volume}$    | Coefficient de diffusion en volume ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )   |

|                  |   |
|------------------|---|
| $DL$             | Direction de laminage   |
| $DN$             | Direction normale au plan de la tôle  |
| $DT$             | Direction transverse  |
| $E_m$            | Erreur sur la moyenne (loi statistique)   |
| $Fo$             | Nombre de Fourier $Fo$  |
| $g$              | Fraction molaire d'oxyde $MO_\nu$   |
| $g_v^*$          | Fraction volumique d'oxyde $MO_\nu$ critique qui conduit à l'oxydation externe uniquement                       |
| $g_v$            | Fraction volumique d'oxyde $MO_\nu$ précipité dans la matrice métallique  |
| $G_i$            | Énergie de Gibbs standard de formation de $i$ ( $J.mol^{-1}$ )  |
| $h$              | Distance entre dislocations (m)   |
| $h, k, l$        | Indices du plan cristallographique d'un grain   |
| $H_{max}$        | Hauteur maximale moyenne (m)  |
| $i$              | Nombre d'atomes de $M$ qui se fixent sur le précipité par unité de temps ( $s^{-1}$ )                           |
| $IA$             | Facteur d'allongement $IA = \frac{D_{F,max}}{D_{F,min}}$  |
| $IC$             | Facteur de circularité $IC = \frac{4\pi A_{reelle}}{P^2}$   |
| $IH$             | Indice d'hémisphéricité $IH = \frac{V_{calotte}}{V_{reel}}$   |
| $K$              | Constante d'équilibre   |
| $k$              | Constante de vitesse ( $m.s^{-1}$ )   |
| $k_0$            | Constante de vitesse ( $s^{-1}$ )   |
| $k_1, k_2, k_3$  | Facteurs géométriques   |
| $k_B$            | Constante universelle de Boltzmann ( $1,3806.10^{23} J.K^{-1}$ )  |
| $k_i$            | Rayon de la sphère d'Ewald (MET) ( $m^{-1}$ )   |
| $L$              | Dimension de conduction caractéristique (nombre de Fourier $Fo$ ) (m)   |
| $M$              | Fraction molaire de $M$ dans l'alliage  |
| $m$              | Moyenne réelle (loi statistique)  |
| $m, n, q$        | Coefficients stœchiométriques $M_m N_n O_q$   |
| $M_0^*$          | Fraction molaire critique de $M$ dans le cœur de l'alliage  |
| $M_0$            | Fraction molaire de $M$ dans le cœur de l'alliage   |
| $M_i$            | Masse molaire de $i$ ( $g.mol^{-1}$ )   |
| $N$              | Concentration surfacique de l'élément $M$ (dans la particule) qui prend part à la diffusion (atomes. $m^{-2}$ ) |
| $N$              | Taille de la population (loi statistique)   |
| $n$              | Nombre d'échantillons (loi statistique)   |
| $N_0$            | Nombre de sites de germination potentiels   |
| $N_a$            | Nombre d'Avogadro ( $= 6,0221415.10^{23} mol^{-1}$ )  |
| $N_s$            | Nombre de sites de germination  |
| $n_{particules}$ | Densité surfacique des précipités (nombre de précipités par micromètre carré)                                   |

|                       |   |
|-----------------------|---|
| $O$                   | Fraction molaire d'oxygène dans l'alliage                                 |
| $O_s$                 | Fraction molaire d'oxygène à l'extrême surface                            |
| $P$                   | Périmètre 2D d'un précipité (m)   |
| $p_i$                 | Pression partielle du gaz $i$ (Pa)  |
| $PR$                  | Point de rosée ( $^{\circ}C$ )  |
| $Q$                   | Flux de matière (coalescence) (unité $at.s^{-1}$ )                        |
| $R$                   | Distance de la projection de $D_{(hkl)}$ sur l'écran (MET) (m)            |
| $R, r$                | Rayon du germe ou de la particule (m)                                     |
| $R^*$                 | Rayon critique du germe (m)   |
| $r^*$                 | Rayon critique de la particule (coalescence) (m)                          |
| $R_{courbure}^*$      | Rayon de courbure critique du germe                                       |
| $R_a$                 | Rugosité moyenne (m)  |
| $R_m$                 | Constante universelle des gaz parfaits ( $8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$ )      |
| $r_{atome}$           | Rayon atomique (m)  |
| $R_{courbure}$        | Rayon de courbure du germe ou de la particule (m)                         |
| $R_{eq}$              | Rayon équivalent d'une particule (m)                                      |
| $s$                   | Surface de l'embryon ( $m^2$ )  |
| $T$                   | Température ( $^{\circ}C$ ou K)   |
| $t$                   | Temps, durée (s)  |
| $u, v, w$             | Indices de la direction cristallographique d'un grain                     |
| $V$                   | Volume molaire de l'alliage de base ( $m^3.mol^{-1}$ )                    |
| $v$                   | Volume de la particule ( $m^3$ )  |
| $V_{calotte}$         | Volume d'une calotte sphérique ( $m^3$ )                                  |
| $v_{germ}$            | Vitesse de germination ( $s^{-1}.m^{-3}$ ou $s^{-1}.m^{-2}$ )             |
| $V_{M_nN_nO_q}$       | Volume molaire de l'oxyde $M_mN_nO_q$ ( $m^3.mol^{-1}$ )                  |
| $V_{reel}$            | Volume réel d'un précipité ( $m^3$ )                                      |
| $V_{total,precipite}$ | Volume total précipité ( $m^3$ )  |
| $W$                   | Longueur effective du chemin de diffusion (m)                             |
| $w_i$                 | Fraction massique de l'élément $i$  |
| $w_{M,MO\nu}$         | Teneur massique de $M$ dans l'oxyde $MO\nu$ (%mass.)                      |
| $x$                   | Profondeur dans l'alliage, distance à la surface (m)                      |
| $X, Y, Z$             | Axes du repère lié à la tôle  |
| $x, y, z$             | Axes du repère lié au grain   |
| $x_i$                 | Fraction molaire de l'élément $i$   |
| $Z$                   | Coefficient de pondération selon un niveau de confiance (loi statistique) |
| $z_M$                 | Profondeur d'acier appauvrie en $M$ (m)                                   |
| $\alpha$              | Diffusivité thermique du matériau ( $m^2.s^{-1}$ )                        |

|                              |  |
|------------------------------|--|
| $\beta$                      | Paramètre sans dimension défini par Wagner [44]  |
| $\Delta G_{germ}^*$          | Variation d'énergie libre de Gibbs de germination critique (J)                             |
| $\Delta G_{oxyde}^0$         | Variation d'énergie libre de Gibbs standard de formation d'un oxyde (J.mol <sup>-1</sup> ) |
| $\Delta G_{\epsilon}$        | Variation d'énergie libre de Gibbs de déformation (J.m <sup>-3</sup> )                     |
| $\Delta G_{germ}$            | Variation d'énergie libre de Gibbs de germination (J)                                      |
| $\Delta G_{oxyde}$           | Variation d'énergie libre de Gibbs de formation d'un oxyde (J.mol <sup>-1</sup> )          |
| $\Delta G_s$                 | Variation d'énergie libre de Gibbs liée aux énergies de surface (J.m <sup>-2</sup> )       |
| $\Delta G_v$                 | Variation d'énergie libre de Gibbs volumique (J.m <sup>-3</sup> )                          |
| $\delta$                     | Épaisseur d'un joint de grains (m)   |
| $\Gamma$                     | Fréquence de sauts (s <sup>-1</sup> )  |
| $\gamma$                     | Énergie de surface solide-gaz  |
| $\Gamma_A$                   | Concentration de surface de A (mol.m <sup>-2</sup> )                                       |
| $\gamma_{i-j}$               | Énergie d'interface i-j (J.m <sup>-2</sup> )   |
| $\lambda$                    | Conductivité thermique du matériau (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )                   |
| $\lambda$                    | Longueur d'onde de la radiation (MET) (m)  |
| $\lambda$                    | Paramètre sans dimension défini par Rhead [75]   |
| $\mu$                        | Potentiel chimique du précipité  |
| $\nu$                        | Valence des atomes M (= $q/m$ )  |
| $\Omega$                     | Volume atomique du précipité   |
| $\phi$                       | Rapport du coefficient de diffusion de l'oxygène par celui de M (= $D_O/D_M$ )             |
| $\rho$                       | Masse volumique du matériau (kg.m <sup>-3</sup> )  |
| $\tau$                       | Temps (s)  |
| $\theta$                     | Angle de contact (°)   |
| $\varphi_1, \Phi, \varphi_2$ | Angles d'Euler décrivant l'orientation d'un grain dans une tôle (°)                        |
| $\xi$                        | Profondeur d'oxydation (m)   |
| $d$                          | Diamètre d'un grain (m)  |
| AES                          | Auger Electron Spectroscopy  |
| EBSD                         | Electron Back Scattering Diffraction   |
| EDS                          | Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy   |
| ESCA                         | Electron Spectroscopy for Chemical Analysis  |
| LEED                         | Low Energy Electron Diffraction  |
| MEB                          | Microscopie Électronique à Balayage  |
| MET                          | Microscopie Électronique à Transmission  |
| PEELS                        | Parallel Electron Energy Loss Spectroscopy   |
| RHEED                        | Reflection High Energy Electron Diffraction  |
| SDL                          | Spectroscopie de Décharge Luminescente   |
| SIMS                         | Secondary Ion Mass Spectroscopy  |
| SPX                          | Spectroscopie des photoélectrons X   |



# Liste des figures

|      |  |    |
|------|--|----|
| 1.1  | Compositions en manganèse et en silicium des aciers ferritiques étudiés dans la littérature [2, 3, 6, 7, 11, 13, 15–28] . . . . .  | 8  |
| 1.2  | Conditions de recuit étudiées dans la littérature, point de rosée en fonction de la composition en H <sub>2</sub> dans l’atmosphère [2–11, 13–17, 19–28, 30–36] . . . . .  | 10 |
| 1.3  | Profil de température d’un recuit industriel . . . . .   | 10 |
| 1.4  | Modes d’oxydation externe et interne en fonction du point de rosée et de la température de recuit . . . . .  | 13 |
| 1.5  | Nature des principaux oxydes formés pendant un recuit continu, en fonction du point de rosée et de la composition en manganèse et en silicium de l’acier . . . . .   | 14 |
| 1.6  | Taux de couverture (en %) en fonction du point de rosée et de la somme des fractions massiques en manganèse, silicium, aluminium, titane et vanadium de l’acier . . . . .  | 15 |
| 1.7  | Profondeurs d’oxydation obtenues dans différentes conditions de recuit (température, point de rosée, durée du recuit) [23] . . . . .   | 16 |
| 1.8  | Profondeurs d’oxydation obtenues à différents points de rosée [16, 20, 22, 23, 25] . . . . .   | 16 |
| 1.9  | Stabilité du fer et de ses oxydes (atmosphère N <sub>2</sub> -5 %vol. H <sub>2</sub> ) . . . . .   | 19 |
| 1.10 | Stabilité des oxydes de fer et de silicium (800 °C, N <sub>2</sub> -5 %vol. H <sub>2</sub> , binaire Fe-Si) . . . . .  | 20 |
| 1.11 | Stabilité des oxydes de manganèse (800 °C, N <sub>2</sub> -5 %vol. H <sub>2</sub> , binaire Fe-Mn) . . . . .   | 20 |
| 1.12 | Stabilité de l’oxyde d’aluminium (800 °C, N <sub>2</sub> -5 %vol. H <sub>2</sub> , binaire Fe-Al) . . . . .  | 21 |
| 1.13 | Stabilité de l’oxyde de bore (800 °C, N <sub>2</sub> -5 %vol. H <sub>2</sub> , binaire Fe-B) . . . . .   | 21 |
| 1.14 | Stabilité des oxydes de titane (800 °C, N <sub>2</sub> -5 %vol. H <sub>2</sub> , binaire Fe-Ti) . . . . .  | 22 |
| 1.15 | Stabilité de l’oxyde de chrome (800 °C, N <sub>2</sub> -5 %vol. H <sub>2</sub> , binaire Fe-Cr) . . . . .  | 22 |
| 1.16 | Stabilité des oxydes mixtes de manganèse et de silicium, pour la composition d’acier ( $w_{Mn} = 0,45$ %mass. et $w_{Si} = 0,074$ %mass.) dans N <sub>2</sub> -5 %vol. H <sub>2</sub> (ternaire Fe-Mn-Si) . . . . .  | 23 |
| 1.17 | Stabilité de l’oxyde de manganèse et d’aluminium MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , pour la composition d’acier ( $w_{Mn} = 0,45$ %mass., $w_{Al} = 0,05$ %mass.) dans N <sub>2</sub> -5 %vol. H <sub>2</sub> (ternaire Fe-Mn-Al) . . . . .  | 24 |
| 1.18 | Description des différents phénomènes (adsorption et dissociation du dioxygène, diffusion en surface et à l’intérieur de l’acier de l’oxygène et de l’élément d’alliage M, et germination, croissance et coalescence des précipités d’oxydes) mis en jeu lors de l’oxydation sélective d’un alliage Fer-M sous une atmosphère N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O . . . . . | 25 |
| 1.19 | Formes possibles d’un précipité sur un joint de grain [50, 51] . . . . .   | 26 |
| 1.20 | Schéma d’un germe formé sur une surface solide [48] . . . . .  | 27 |
| 1.21 | Allures des courbes de $\Delta G_{germ.}$ (en rouge), $v\Delta G_v$ , $s\Delta G_s$ et $v(\Delta G_v - \Delta G_e)$ en fonction de la taille de l’embryon [49] . . . . .   | 27 |
| 1.22 | Évolution de la fraction molaire d’oxygène dissous, dans le domaine $0 \leq x \leq \xi(t)$ , puis de la fraction molaire de M dans le domaine $x > \xi(t)$ , en fonction de la distance $x$ à la surface . . . . .   | 29 |
| 1.23 | Profils des concentrations en M du précipité p et de la base b à l’interface R [60] . . . . .  | 31 |
| 1.24 | Cinétique de coalescence de particules sphériques, $\langle R \rangle_1 < \langle R \rangle_2 < \langle R \rangle_3$ [60] . . . . .  | 36 |
| 1.25 | a) Variations de la densité surfacique de particules d’oxydes de fer en fonction de l’orientation pour la ferrite à 850 °C ( $1,3 \cdot 10^{-2}$ Pa) et b) Variations de la diffusion en surface du fer $\alpha$ avec l’orientation à 880 °C ( $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa) [75, 76] . . . . .  | 38 |
| 2.1  | Diagramme d’équilibre fer-carbone partiel [82, 83] . . . . .   | 42 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 2.2  | Cartes 1 mm × 1 mm d'indices de qualité pour l'alliage <i>Fe0,5Mn0,1Si</i> , a) Échantillon brut sans recuit, b) Recuit (930 °C, 30 min, He) . . . . .   | 44 |
| 2.3  | Cartes d'indices de qualité a) pour l'alliage <i>Fe0,1Mn0,01Si</i> (1 mm × 1 mm) b) pour l'alliage <i>Fe0,1Si</i> (610 μm × 610 μm), soumis à un recuit préalable de recristallisation à 930 °C pendant 30 minutes sous atmosphère d'hélium . . . . .  | 44 |
| 2.4  | Micrographie 5 μm × 5 μm de la surface d'un échantillon d'acier <i>IFTi</i> poli miroir . . .  | 45 |
| 2.5  | Évolution de l'intensité des deux signaux du fer en fonction de la profondeur dans le matériau, pour l'acier <i>IFTi</i> poli non recuit, et pour l'alliage <i>Fe0,5Mn0,1Si</i> après le recuit préalable de recristallisation et le polissage sur une profondeur de 0,1 μm . . . . .  | 46 |
| 2.6  | Évolution de la fraction massique en manganèse (échelle de gauche) et en silicium (échelle de droite) en fonction de la profondeur dans le matériau, pour l'acier <i>IFTi</i> poli non recuit, et pour l'alliage <i>Fe0,5Mn0,1Si</i> après le recuit préalable de recristallisation et le polissage, sur une profondeur de 0,1 μm . . . . .      | 46 |
| 2.7  | Photographie du four à lampes, annotation des principales composantes . . . . .  | 48 |
| 2.8  | Localisation des soudures des thermocouples de régulation et de mesure sur l'échantillon (vue de dessus) . . . . .   | 48 |
| 2.9  | Schéma de l'enceinte du four à lampes (vue de côté) . . . . .  | 49 |
| 2.10 | Évolution des températures des thermocouples de régulation et de mesure, et de leur différence Δ <i>T</i> en fonction de la durée de l'expérience . . . . .  | 49 |
| 2.11 | Courbes de température des recuits réalisés sur l'acier <i>IFTi</i> . . . . .  | 50 |
| 2.12 | Courbes de température lors d'un recuit dans le four à lampes, essais réalisés sur les alliages de laboratoire . . . . .   | 51 |
| 2.13 | Définition des diamètres de Féret maximal et minimal et du diamètre équivalent . . . . .   | 52 |
| 2.14 | a) Micrographie MEB et b) Image scannée correspondante des contours des particules dessinés à la main . . . . .  | 52 |
| 2.15 | a) Micrographie MFA de la surface d'un échantillon et b) Image Matlab des maxima locaux correspondante . . . . .   | 53 |
| 2.16 | Image MFA et coupe mettant en évidence la topographie de la surface . . . . .  | 54 |
| 2.17 | Schéma de la réplique après dépôt de carbone . . . . .   | 55 |
| 2.18 | a) Champ clair et b) Champ sombre d'une particule allongée monocristalline et c) Cliché de diffraction mettant en évidence un spot de diffraction correspondant à un plan (hkl) . . . . .  | 55 |
| 2.19 | Cliché de diffraction obtenu sur un alliage binaire fer-silicium . . . . .   | 58 |
| 2.20 | Simulation de la diffraction dans le plan [001] de la silice alpha au moyen du logiciel EMS . . . . .  | 58 |
| 2.21 | Évolution de la fraction massique (en %mass.) de manganèse en fonction de la profondeur érodée dans un acier recuit a) à l'extrême surface de l'échantillon [0-0,07 μm] et b) vers le coeur du matériau [0-3 μm] . . . . .   | 59 |
| 2.22 | Carte 155 μm × 155 μm de l'indice de qualité d'un acier partiellement recristallisé, les angles de désorientation sont dessinés en rouge, vert (angles inférieurs à 15 °, faibles désorientations, sous-joints de grains), et bleu (angles supérieurs à 15 °, fortes désorientations, joints de grains) . . . . .                                | 60 |
| 2.23 | Protocole expérimental d'étude des échantillons . . . . .  | 61 |
| 3.1  | Micrographies MEB (2,15 μm × 1,36 μm) réalisées sur l'acier industriel <i>IFTi</i> recuit à 650 °C sans palier . . . . .   | 64 |
| 3.2  | Micrographies MEB obtenues sur l'acier industriel <i>IFTi</i> recuit à 700 °C sans palier, dimensions de l'image a) : 5,65 μm × 4,21 μm et b) : 2,15 μm × 1,36 μm, c) Image MFA de la surface, sur laquelle est indiquée la section d'analyse par un trait rouge et d) Topographie d'une partie de la section au niveau du trait rouge . . . . . | 67 |
| 3.3  | Micrographies MEB (dimensions de l'image a) : 5,65 μm × 4,21 μm et b) : 2,15 μm × 1,36 μm), c) Distribution de diamètres équivalents de l'image MEB b) et d) Micrographie MFA, de la surface d'un acier <i>IFTi</i> recuit à 750 °C sans palier . . . . .  | 68 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 3.4  | Micrographies MEB (dimensions de l'image a) : 5,65 $\mu\text{m}$ $\times$ 4,21 $\mu\text{m}$ et b) : 2,15 $\mu\text{m}$ $\times$ 1,36 $\mu\text{m}$ ), c) Distribution de diamètres équivalents de l'image MEB b) et d) Micrographie MFA, de la surface d'un acier <i>IFTi</i> recuit à 800 °C sans palier . . . . .                    | 69 |
| 3.5  | Micrographies MEB (dimensions de l'image a) : 5,65 $\mu\text{m}$ $\times$ 4,21 $\mu\text{m}$ et b) : 2,15 $\mu\text{m}$ $\times$ 1,36 $\mu\text{m}$ ), c) Distribution de diamètres équivalents de l'image MEB b) et d) Micrographie MFA, de la surface d'un acier <i>IFTi</i> recuit à 800 °C avec un palier de 30 secondes . . . . .  | 70 |
| 3.6  | Micrographies MEB (dimensions de l'image a) : 5,65 $\mu\text{m}$ $\times$ 4,21 $\mu\text{m}$ et b) : 2,15 $\mu\text{m}$ $\times$ 1,36 $\mu\text{m}$ ), c) Distribution de diamètres équivalents de l'image MEB b) et d) Micrographie MFA, de la surface d'un acier <i>IFTi</i> recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes . . . . .  | 71 |
| 3.7  | Micrographies MEB (dimensions de l'image a) : 5,65 $\mu\text{m}$ $\times$ 4,21 $\mu\text{m}$ et b) : 2,15 $\mu\text{m}$ $\times$ 1,36 $\mu\text{m}$ ), c) Distribution de diamètres équivalents de l'image MEB b) et d) Micrographie MFA, de la surface d'un acier <i>IFTi</i> recuit à 800 °C avec un palier de 120 secondes . . . . . | 72 |
| 3.8  | a) Image MFA de la figure 3.6c sur laquelle est indiquée la section d'analyse par un trait rouge, et Topographie de la surface au niveau du trait rouge (b) sur une largeur de 2 $\mu\text{m}$ et b') sur une largeur de 400 nm) . . . . .  | 73 |
| 3.9  | Profils SDL des intensités des signaux du fer, du manganèse, du bore, du silicium et de l'aluminium d'un échantillon d'acier <i>IFTi</i> recuit à 800 °C sans palier . . . . .  | 74 |
| 3.10 | Profils SDL des intensités des signaux du manganèse et de l'aluminium pour un échantillon d'acier <i>IFTi</i> recuit à 800 °C sans palier . . . . .   | 75 |
| 3.11 | Profils SDL de l'intensité du signal du fer pour les essais réalisés sur l'acier <i>IFTi</i> à 800 °C sans palier et avec un palier de 30, 60 et 120 secondes . . . . .   | 77 |
| 3.12 | Profils SDL de la teneur massique en manganèse pour les essais réalisés sur l'acier <i>IFTi</i> au cours de la chauffe entre 550 et 800 °C sans palier . . . . .  | 78 |
| 3.13 | Profils SDL de la teneur massique en manganèse pour les essais réalisés sur l'acier <i>IFTi</i> à 800 °C sans palier et avec un palier de 30, 60 et 120 secondes . . . . .  | 78 |
| 3.14 | Profils SDL de la teneur massique en silicium pour les essais réalisés sur l'acier <i>IFTi</i> au cours de la chauffe entre 550 et 800 °C sans palier . . . . .   | 79 |
| 3.15 | Profils SDL de la teneur massique en silicium pour les essais réalisés sur l'acier <i>IFTi</i> à 800 °C sans palier et avec un palier de 30, 60 et 120 secondes . . . . .   | 80 |
| 3.16 | Profils SDL de l'intensité du signal de l'aluminium pour les essais réalisés sur l'acier <i>IFTi</i> recuit à 800 °C pendant 0 et 60 secondes . . . . .   | 80 |
| 3.17 | Profils SDL de l'intensité du signal du bore pour les essais réalisés sur l'acier <i>IFTi</i> recuit à 800 °C pendant 0 et 60 secondes . . . . .  | 81 |
| 3.18 | Spectres de photoémission des niveaux de cœur 2p du fer pour les neuf échantillons . . . . .  | 82 |
| 3.19 | Spectre de photoémission des niveau de cœur 1s de l'oxygène pour les échantillons <i>Fe0,1Si</i> et <i>IFTi</i> recuit pendant 120 secondes . . . . .   | 83 |
| 3.20 | Spectres de photoémission des niveaux de cœur 2p du manganèse pour l' <i>IFTi</i> et le <i>Fe0,5Mn0,1Si</i> . . . . .   | 84 |
| 3.21 | Spectres de photoémission des niveaux de cœur 2p du silicium pour les neuf échantillons . . . . .   | 85 |
| 3.22 | Spectres de photoémission des niveaux de cœur 2p de l'aluminium pour l' <i>IFTi</i> . . . . .   | 86 |
| 3.23 | Spectres de photoémission des niveaux de cœur 1s du bore pour l' <i>IFTi</i> . . . . .  | 86 |
| 3.24 | Cliché de diffraction expérimental représentant des parties d'anneaux, attribués aux premiers plans de diffraction (111), (002) et (022) de l'oxyde de manganèse MnO . . . . .  | 87 |
| 3.25 | Cliché de diffraction expérimental attribué à l'oxyde de bore B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans la direction d'incidence électronique [001] . . . . .  | 87 |
| 3.26 | Cliché de diffraction expérimental et simulation de la diffraction des électrons de l'oxyde mixte de manganèse et de silicium Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> dans la direction d'incidence des électrons [100] au moyen du logiciel JEMS [85] . . . . .   | 88 |
| 3.27 | Champ clair et champs sombres correspondants obtenus lors de la diffraction électronique d'une particule globulaire sur la réplique de la surface de l'alliage <i>Fe0,5Mn0,1Si</i> recuit à 800 °C pendant 60 secondes . . . . .  | 88 |

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 3.28 | Principaux résultats obtenus sur l'oxydation externe au cours du recuit . . . . .   | 89  |
| 3.29 | Profils SDL des intensités des signaux du fer (échelle de gauche) et du manganèse (échelle de droite) d'un échantillon d'acier <i>IFTi</i> recuit à 800 °C sans palier . . . . .  | 90  |
| 3.30 | Profils SDL des intensités des signaux du manganèse (échelle de gauche) et de l'aluminium (échelle de droite) d'un échantillon d'acier <i>IFTi</i> recuit à 800 °C sans palier . . . . .  | 91  |
| 3.31 | Profils SDL des intensités des signaux du manganèse (échelle de gauche), du silicium et du bore (échelle de droite) d'un échantillon d'acier <i>IFTi</i> recuit à 800 °C . . . . .  | 91  |
| 3.32 | Évolution de la teneur massique de manganèse en fonction de la profondeur érodée pour les essais réalisés pendant la montée en température . . . . .  | 92  |
| 3.33 | Évolution de la teneur massique de manganèse en fonction de la profondeur érodée pour les essais réalisés sur le palier . . . . .   | 93  |
| 3.34 | Évolution de la teneur massique en silicium en fonction de la profondeur érodée pour les essais réalisés sur le palier (0, 60 et 320 secondes) . . . . .  | 94  |
| 3.35 | Évolution de l'intensité du signal d'aluminium en fonction de la profondeur érodée pour les essais réalisés sur le palier (0, 60 et 320 secondes) et pour l'acier recuit à 800 °C pendant 60 secondes après un recuit préalable . . . . .   | 95  |
| 3.36 | Évolution de l'intensité du signal du bore en fonction de la profondeur érodée pour les essais réalisés sur le palier (0, 60 et 320 secondes) . . . . .   | 95  |
| 3.37 | Principaux résultats obtenus sur l'oxydation interne au cours du recuit . . . . .   | 96  |
| 4.1  | Représentation a) du repère lié au grain, b) du repère lié à la tôle [86] . . . . .   | 97  |
| 4.2  | Schéma représentant les rotations des angles d'Euler ( $\varphi_1, \Phi, \varphi_2$ ), dans l'ordre 1, 2, 3, qui décrivent la rotation des axes de la tôle [86] . . . . .   | 98  |
| 4.3  | a) Représentation dans l'espace d'Euler des principales composantes de la texture des matériaux cubiques centrés laminés et b) Coupe dans l'espace d'Euler à $\varphi_2 = 45^\circ$ [89] . . . . .  | 99  |
| 4.4  | Diffractogramme de rayons X de l'alliage ternaire <i>Fe0,5Mn0,1Si</i> recristallisé et recuit à 800 °C pendant 60 secondes . . . . .  | 100 |
| 4.5  | Diffractogramme de rayons X de l'acier <i>IFTi</i> , laminé à froid et recuit à 800 °C pendant 60 secondes . . . . .  | 100 |
| 4.6  | Coupe de la FDOC à $\varphi_2 = 45^\circ$ pour l'acier <i>IFTi</i> recuit à 700 °C . . . . .  | 101 |
| 4.7  | a) Micrographie MEB et b) Carte EBSD correspondante des plans $\{hkl\}$ parallèles au plan de la tôle, pour l'acier recuit à 700 °C et code de couleurs défini sur le triangle standard . . . . .   | 102 |
| 4.8  | Coupe de la FDOC à $\varphi_2 = 45^\circ$ pour l'acier <i>IFTi</i> recuit à 800 °C sans palier . . . . .  | 102 |
| 4.9  | a) Carte EBSD $60 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$ des plans $\{hkl\}$ parallèles au plan de la tôle et b) Carte EBSD $60 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$ des directions $\langle uvw \rangle$ parallèles à la direction de laminage, pour l'acier recuit à 800 °C sans palier . . . . .                                 | 103 |
| 4.10 | Coupe de la FDOC à $\varphi_2 = 45^\circ$ pour l'acier <i>IFTi</i> recuit à 800 °C pendant 60 secondes . . . . .  | 103 |
| 4.11 | a) Carte EBSD $155 \mu\text{m} \times 155 \mu\text{m}$ des plans $\{hkl\}$ parallèles au plan de la tôle et b) Carte EBSD $155 \mu\text{m} \times 155 \mu\text{m}$ des directions $\langle uvw \rangle$ parallèles à la direction de laminage, obtenues sur l'acier <i>IFTi</i> recuit à 800 °C pendant 60 secondes . . . . . | 103 |
| 4.12 | Carte EBSD $155 \mu\text{m} \times 155 \mu\text{m}$ des plans $\{hkl\}$ au centre et micrographies MEB réalisées sur quatre grains d'orientation de plan $\{hkl\}$ parallèle au plan de la tôle différente, pour l'acier <i>IFTi</i> recuit à 800 °C pendant 60 secondes . . . . .  | 104 |
| 4.13 | Carte EBSD $1100 \mu\text{m} \times 1100 \mu\text{m}$ des plans $\{hkl\}$ parallèle au plan de la tôle au centre et micrographies MEB réalisées sur quatre grains d'orientation de plan $\{hkl\}$ parallèle au plan de la tôle différente, pour l'alliage <i>Fe0,5Mn0,1Si</i> recuit à 800 °C pendant 60 secondes . . . . .   | 105 |
| 4.14 | Micrographies MEB obtenues sur des grains ayant un plan voisin de la famille $\{111\}$ parallèle au plan de laminage, des alliages <i>IFTi</i> et <i>Fe0,5Mn0,1Si</i> soumis à un recuit à 800 °C pendant 0 ou 60 secondes. . . . .   | 106 |
| 4.15 | Micrographies MEB obtenues sur des grains ayant un plan voisin de la famille $\{100\}$ parallèle au plan de laminage, des alliages <i>IFTi</i> et <i>Fe0,5Mn0,1Si</i> soumis à un recuit à 800 °C pendant 0 ou 60 secondes . . . . .  | 107 |

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 4.16 | Micrographies MEB obtenues sur des grains ayant un plan $\{110\}$ parallèle au plan de laminage, des alliages <i>IFTi</i> et <i>Fe0,5Mn0,1Si</i> soumis à un recuit à 800 °C pendant 0 ou 60 secondes . . . . .   | 108 |
| 4.17 | Micrographies MEB obtenues sur des grains ayant un plan $\{211\}$ parallèle au plan de laminage de l'alliage <i>IFTi</i> soumis à un recuit à 800 °C pendant 0 ou 60 secondes . . . . .   | 109 |
| 4.18 | Micrographies MEB obtenues sur un plan voisin de $\{310\}$ de l'alliage <i>Fe0,5Mn0,1Si</i> recuit à 800 °C, a) sans palier et b) avec un palier de 60 secondes . . . . .   | 110 |
| 4.19 | Cartes EBSD 60 $\mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$ a) des plans $\{hkl\}$ parallèles au plan de laminage, b) des directions $\langle uvw \rangle$ parallèles à la direction de laminage et c-d) micrographies MEB réalisées sur deux grains ayant tous deux une direction voisine de $\langle 101 \rangle$ parallèle à la direction de laminage, de l'acier <i>IFTi</i> recuit à 800 °C sans palier . . . . . | 112 |
| 4.20 | Cartes EBSD 155 $\mu\text{m} \times 155 \mu\text{m}$ a) des plans $\{hkl\}$ parallèles au plan de laminage, b) des directions $\langle uvw \rangle$ parallèles à la direction de laminage et c-d) micrographies MEB réalisées sur deux grains ayant tous deux une direction voisine parallèle à la direction de laminage, de l'acier <i>IFTi</i> recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes . . . . .      | 113 |
| 4.21 | Carte EBSD 155 $\mu\text{m} \times 155 \mu\text{m}$ a) des plans, b) des directions et c-d) micrographies MEB réalisées sur deux grains ayant tous deux un plan proche de $(112)$ parallèle au plan de laminage et une direction proche de $[1 -1 0]$ parallèle à la direction de laminage, sur l'acier <i>IFTi</i> recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes . . . . .                                   | 114 |
| 4.22 | Carte EBSD 1100 $\mu\text{m} \times 1100 \mu\text{m}$ des plans $\{hkl\}$ au centre et a-b) Micrographies MEB réalisées sur deux grains ayant tous deux un plan voisin de $(114)$ parallèle au plan de laminage, pour l'alliage <i>Fe0,5Mn0,1Si</i> recuit à 800 °C pendant 60 secondes . . . . .   | 115 |
| 4.23 | a) Carte EBSD 155 $\mu\text{m} \times 155 \mu\text{m}$ des plans $\{hkl\}$ , b) Carte de l'indice de qualité correspondante et micrographies MEB réalisées sur des grains non recristallisés . . . . .  | 116 |
| 4.24 | Densités surfaciques des particules obtenues sur des grains non recristallisés et sur des grains $\{111\}$ , $\{100\}$ , $\{110\}$ et $\{211\}$ de l'acier <i>IFTi</i> recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes . . . . .  | 118 |
| 4.25 | Diamètres équivalents des particules obtenues sur des grains non recristallisés et sur des grains $\{111\}$ , $\{100\}$ , $\{110\}$ et $\{211\}$ de l'acier <i>IFTi</i> recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes . . . . .   | 118 |
| 4.26 | Densités surfaciques des particules obtenues sur des grains non recristallisés et sur des grains $\{111\}$ , $\{100\}$ et $\{110\}$ de l'alliage <i>Fe0,5Mn0,1Si</i> recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes . . . . .  | 119 |
| 4.27 | Diamètres équivalents des particules obtenues sur des grains non recristallisés et sur des grains $\{111\}$ , $\{100\}$ et $\{110\}$ de l'alliage <i>Fe0,5Mn0,1Si</i> recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes . . . . .   | 119 |
| 5.1  | Indices de circularité obtenus sur trois formes de même diamètre équivalent . . . . .   | 122 |
| 5.2  | Exemples de formes possibles ayant un indice d'allongement égal à 1,5 (de même diamètre équivalent) . . . . .   | 122 |
| 5.3  | Schéma d'une calotte sphérique de rayon $R_{eq}$ , de hauteur $H$ , de rayon de courbure $R_{courbure}$ et d'angle de contact $\theta$ . . . . .  | 123 |
| 5.4  | Micrographie MFA réalisée sur l'acier <i>IFTi</i> recuit à 800 °C pendant 60 secondes et mesures de section et de volume réalisées par <i>Nanoscope</i> au niveau du carré rouge . . . . .  | 124 |
| 5.5  | Exemple de profils réalisés sur les précipités, rendant compte de leur déformation par rapport à une calotte sphérique . . . . .  | 124 |
| 5.6  | Fraction massique critique de l'élément M (M = Si, Mn, Al ou B) en fonction du point de rosée de l'atmosphère du four à 800 °C . . . . .  | 126 |
| 5.7  | Évolution du taux de couverture de la surface par les oxydes obtenu sur les échantillons d'acier recuits à 800 °C en fonction de la durée du recuit . . . . .   | 128 |
| 5.8  | Évolution logarithmique de $R_{eq}^2 - R_{eq,0}^2$ obtenu sur les échantillons d'acier recuits à 800 °C en fonction de la durée du palier . . . . .   | 128 |

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 5.9  | Vue de dessus des sept surfaces les plus denses d'une structure cubique centrée [96] (l'ombre des couches représentées est accentuée lorsque la profondeur de la couche augmente) . . . . .   | 131 |
| 5.10 | Représentation de micrographies MEB correspondant à différents plans du triangle standard . . . . .   | 132 |
| 5.11 | Micrographie MEB réalisée sur un grain d'orientation cristalline $(0, 2, 3)[31, \bar{3}, 2]$ , de l'acier <i>IFTi</i> recuit à 800 °C pendant 60 secondes . . . . .   | 133 |
| 5.12 | Micrographie MEB réalisée sur un grain d'orientation cristalline $(7, 8, 19)[21, \bar{16}, \bar{1}]$ , de l'acier <i>IFTi</i> recuit à 800 °C pendant 60 secondes . . . . .   | 134 |
| 5.13 | Évolution de la teneur massique en manganèse en fonction de la profondeur érodée de l'échantillon chauffé à 800 °C sans palier : Résultats expérimentaux et modèles . . . . .   | 136 |
| 5.14 | Évolution de la teneur massique en manganèse en fonction de la profondeur érodée de l'échantillon chauffé à 800 °C avec un palier de 60 s : Résultats expérimentaux et modèles  | 137 |
| 5.15 | Évolution de la teneur massique en manganèse en fonction de la profondeur érodée de l'échantillon chauffé à 800 °C avec un palier de 320 s : Résultats expérimentaux et modèles . . . . .   | 137 |
| 5.16 | Évolution de la teneur massique en silicium en fonction de la profondeur érodée de l'échantillon chauffé à 800 °C sans palier : Résultats expérimentaux et modèles . . . . .  | 138 |
| 5.17 | Évolution de la teneur massique en silicium en fonction de la profondeur érodée de l'échantillon chauffé à 800 °C avec un palier de 60 s : Résultats expérimentaux et modèles . . . . .   | 139 |
| 5.18 | Évolution de la teneur massique en silicium en fonction de la profondeur érodée de l'échantillon chauffé à 800 °C avec un palier de 320 s : Résultats expérimentaux et modèles . . . . .  | 139 |
| 5.19 | Profils de la moyenne avec sa barre d'erreur sur 50 points expérimentaux des teneurs massiques en manganèse pour l'essai réalisé à 800 °C pendant 30 secondes, profils supérieur (moyenne + écart-type) et inférieur (moyenne - écart-type), et courbes modélisées correspondantes . . . . .  | 140 |
| 5.20 | Évolution de la teneur massique en manganèse en fonction de la profondeur érodée de l'acier <i>IFTi</i> recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes, avec et sans recuit préalable de recristallisation : Résultats expérimentaux et modèles . . . . .  | 142 |
| A.1  | Cartes d'indices de qualité pour l'alliage <i>Fe0,5Mn0,1Si</i> , a) Échantillon brut, poli électrolytiquement, non recuit, b) Recuit (930 °C, 30 min, He) et c) Recuit (930 °C, 1 h, He) . . . . .  | 163 |
| A.2  | a) Évolution de la densité de courant en fonction du potentiel, définissant le polissage électrolytique et b) Évolution de l'intensité en fonction du temps pendant le polissage .  | 164 |
| B.1  | Principe de fonctionnement de l'AFM . . . . .   | 165 |
| B.2  | Schéma d'un microscope électronique à transmission [104] . . . . .  | 166 |
| B.3  | Description des deux cylindres de carbone . . . . .   | 167 |
| B.4  | Vue de dessus de la zone d'évaporation . . . . .  | 167 |
| B.5  | Construction de la sphère d'Ewald . . . . .   | 169 |
| B.6  | Intersection de la sphère d'Ewald par un plan $[001]^*$ du réseau réciproque . . . . .  | 170 |
| B.7  | Schéma de principe de l'obtention du cliché de diffraction obtenu . . . . .   | 171 |
| B.8  | Schéma de la zone de décharge et photographie correspondante . . . . .  | 172 |
| B.9  | Principe de formation des diagrammes de Kikuchi (cas de la microscopie électronique à transmission, géométrie plus simple) [86] . . . . .   | 173 |
| C.1  | Micrographies MEB (dimensions de l'image <b>a</b> ) $5,65 \mu\text{m} \times 4,21 \mu\text{m}$ et <b>b</b> ) : $2,15 \mu\text{m} \times 1,36 \mu\text{m}$ ), <b>c</b> ) Micrographie MFA, de la surface de l'alliage <i>Fe0,5Mn0,1Si</i> recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes, après un recuit préalable de recristallisation . . . . .  | 175 |
| C.2  | Micrographies MEB (dimensions de l'image <b>a</b> ) $5,65 \mu\text{m} \times 4,21 \mu\text{m}$ et <b>b</b> ) : $2,15 \mu\text{m} \times 1,36 \mu\text{m}$ ), <b>c</b> ) Micrographie MFA, de la surface de l'alliage <i>Fe0,1Mn0,01Si</i> recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes, après un recuit préalable de recristallisation . . . . . | 176 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| C.3  | a) Micrographie MFA (figure C.1c) sur laquelle est indiquée la section d'analyse par un trait rouge dans une zone sans oxyde, et b) Topographie de la surface au niveau du trait rouge . . . . .   | 177 |
| C.4  | Micrographie MEB obtenue sur la surface de l'alliage binaire $Fe0,1Si$ recuit à 800 °C pendant 60 secondes . . . . .   | 177 |
| C.5  | Profils SDL des teneurs en manganèse et en silicium pour les essais réalisés sur l'alliage $Fe0,5Mn0,1Si$ recuit à 800 °C pendant 0 et 60 secondes (recuit de recristallisation préalable) . . . . .   | 178 |
| C.6  | Profils SDL des teneurs en manganèse et en silicium de l'alliage $Fe0,1Mn0,01Si$ recuit à 800 °C pendant 60 (recuit préalable) . . . . .   | 180 |
| C.7  | Profil SDL de la teneur en silicium de l'alliage $Fe0,1Si$ recuit à 800 °C pendant 60 secondes (recuit préalable) . . . . .  | 180 |
| C.8  | Exemples de micrographies MEB obtenues sur la surface de différents grains de l'alliage ternaire $Fe0,5Mn0,1Si$ recuit à 800 °C pendant 60 secondes . . . . .  | 181 |
| C.9  | Carte EBSD des plans $\{hkl\}$ parallèle au plan de la tôle au centre et micrographies MEB réalisées sur quatre grains de l'alliage $Fe0,1Mn0,01Si$ recuit à 800 °C pendant 60 secondes . . . . .  | 182 |
| C.10 | Densités surfaciques des particules obtenues sur des grains non recristallisés et sur des grains $\{111\}$ , $\{100\}$ et $\{110\}$ de l'alliage $Fe0,1Mn0,01Si$ recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes . . . . .   | 183 |
| C.11 | Diamètres équivalents des particules obtenues sur des grains non recristallisés et sur des grains $\{111\}$ , $\{100\}$ et $\{110\}$ de l'alliage $Fe0,1Mn0,01Si$ recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes . . . . .  | 183 |
| C.12 | Évolution de la teneur massique en manganèse en fonction de la profondeur érodée de l'alliage $Fe0,5Mn0,1Si$ recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes : Résultats expérimentaux et modèles . . . . .  | 184 |
| C.13 | Évolution de la teneur massique en silicium en fonction de la profondeur érodée de l'alliage $Fe0,5Mn0,1Si$ recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes : Résultats expérimentaux et modèles . . . . .   | 185 |
| C.14 | Évolution de la teneur massique en manganèse en fonction de la profondeur érodée des alliages $Fe0,5Mn0,1Si$ et $Fe0,1Mn0,01Si$ recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes : Résultats expérimentaux et modèles . . . . .   | 185 |
| D.1  | Micrographies MEB (dimensions de l'image a) $5,65 \mu m \times 4,21 \mu m$ et b) : $2,15 \mu m \times 1,36 \mu m$ ), c) Micrographie MFA, de la surface de l'acier $IFTi$ recuit à 800 °C avec un palier de 320 secondes . . . . .   | 187 |
| D.2  | Micrographies MEB (dimensions de l'image a) : $5,65 \mu m \times 4,21 \mu m$ et b) : $2,15 \mu m \times 1,36 \mu m$ ), c) Micrographie MFA, de la surface l'acier $IFTi$ recuit à 800 °C pendant 60 secondes, après un recuit préalable de recristallisation sous helium à 930 °C pendant 30 minutes | 188 |
| D.3  | Profils SDL de la teneur massique en manganèse pour les échantillons d'acier $IFTi$ recuits à une température de 800 °C sans palier, 800 °C avec un palier de 60 et 320 secondes, et 800 °C avec un palier de 60 secondes après un recuit préalable . . . . .  | 189 |
| D.4  | Profils SDL de la teneur massique en silicium pour les échantillons d'acier $IFTi$ recuits à une température de 800 °C sans palier, 800 °C avec un palier de 60 et 320 secondes, et 800 °C avec un palier de 60 secondes après un recuit préalable . . . . .   | 190 |
| D.5  | Évolution de la teneur massique de manganèse en fonction de la profondeur érodée pour les essais réalisés sur le palier (0, 60 et 320 secondes) et pour l'acier recuit à 800 °C pendant 60 secondes après un recuit préalable . . . . .  | 191 |
| D.6  | Évolution de la teneur massique en silicium en fonction de la profondeur érodée pour les essais réalisés sur le palier (0, 60 et 320 secondes) et pour l'acier recuit à 800 °C pendant 60 secondes après un recuit préalable . . . . .   | 192 |
| D.7  | Évolution de l'intensité du signal d'aluminium en fonction de la profondeur érodée pour les essais réalisés sur le palier (0, 60 et 320 secondes) et pour l'acier recuit à 800 °C pendant 60 secondes après un recuit préalable . . . . .  | 193 |

D.8 Évolution de l'intensité du signal du bore en fonction de la profondeur érodée pour les essais réalisés sur le palier (0, 60 et 320 secondes) et pour l'acier recuit à 800 °C pendant 60 secondes après un recuit préalable . . . . . 193



# Liste des tableaux

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| 1.1 | Valeurs des paramètres $A, B, C, D$ et $E$ de l'équilibre liquide-vapeur pour $173, 15 K < T < 373, 15 K$ [29] . . . . .  | 9   |
| 1.2 | Points de rosée et pressions partielles en eau correspondantes . . . . .  | 9   |
| 1.3 | Coefficients de diffusion à $800\text{ }^\circ\text{C}$ de O, Mn, Si, Al et B dans le fer cubique centré [16, 39, 64, 78–81] . . . . .  | 39  |
| 1.4 | Valeurs des volumes molaires des principaux oxydes possibles [77] . . . . .   | 39  |
| 2.1 | Composition des substrats en fraction massique exprimée en $\cdot 10^{-3}\%$ . . . . .  | 41  |
| 2.2 | Aspect initial des matériaux avant recuit (LAF : laminé à froid) . . . . .  | 47  |
| 2.3 | Récapitulation de l'état de surface (LAF = laminé à froid), du type de polissage, et des conditions du recuit (température, durée) . . . . .  | 51  |
| 2.4 | Principales caractéristiques des particules obtenues au moyen de l'analyse d'images de la figure 2.14 . . . . .   | 53  |
| 2.5 | Premiers plans (hkl) de diffraction de la silice alpha, et calculs des distances interréticulaires $D_{(hkl)}$ et leur projection $R$ sur l'écran (la diapositive) . . . . .  | 56  |
| 2.6 | Liste de différents types de silice $SiO_2$ d'après la base de données ICSD [84] . . . . .  | 57  |
| 2.7 | Liste de différents types d'oxydes de manganèse et d'oxydes mixtes de manganèse et de silicium, de manganèse et de fer, d'après la base de données ICSD [84] . . . . .  | 57  |
| 2.8 | Liste de différents types d'oxydes de fer, d'oxydes d'aluminium, de bore, et d'oxydes mixtes potentiellement présents sur les répliques d'après la base de données ICSD [84] . . . . .  | 57  |
| 2.9 | Techniques de caractérisation réalisées sur les différentes campagnes d'essais . . . . .  | 61  |
| 3.1 | Tableau des valeurs moyennes obtenues pour l'acier $IFTi$ . . . . .   | 65  |
| 3.2 | Relevé des intensités des signaux des éléments fer, manganèse, silicium, aluminium et bore, aux profondeurs 6 et 12 nm . . . . .  | 76  |
| 3.3 | Tableau des énergies de liaison mesurées pour chaque échantillon . . . . .  | 84  |
| 3.4 | Coordonnées du minimum (teneur massique en manganèse minimale, profondeur correspondante) des profils de concentration des figures 3.32 et 3.33 pour les différents essais . . . . .  | 93  |
| 3.5 | Coordonnées du minimum des graphes de la figure 3.35 (Intensité du signal d'aluminium minimale, profondeur correspondante) . . . . .  | 95  |
| 4.1 | Tableau des principales caractéristiques (angle $2\theta$ , intensité relative, et coordonnées de plan (hkl)) de diffraction du fer cubique centré [85] . . . . .   | 99  |
| 4.2 | Tableau des paramètres géométriques moyens obtenus sur les micrographies MEB des grains ayant un plan de la famille $\{111\}$ parallèle au plan de laminage, pour les essais à $800\text{ }^\circ\text{C}$ sans palier et avec un palier de 60 secondes pour l'acier $IFTi$ et l'alliage $Fe0,5Mn0,1Si$ . . . . . | 106 |
| 4.3 | Tableau des paramètres géométriques moyens obtenus sur les micrographies MEB des grains ayant un plan voisin de $\{100\}$ parallèle au plan de laminage, pour les essais à $800\text{ }^\circ\text{C}$ sans palier et avec un palier de 60 secondes pour l'acier $IFTi$ et l'alliage $Fe0,5Mn0,1Si$ . . . . .     | 107 |
| 4.4 | Tableau des paramètres géométriques moyens obtenus sur les micrographies MEB des grains ayant le plan $\{110\}$ parallèle au plan de laminage, pour les essais à $800\text{ }^\circ\text{C}$ sans palier et avec un palier de 60 secondes pour l'acier $IFTi$ et l'alliage $Fe0,5Mn0,1Si$ . . . . .               | 108 |

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 4.5 | Tableau des paramètres géométriques moyens obtenus sur les micrographies MEB des grains ayant un plan voisin de $\{211\}$ parallèle au plan de laminage, pour les essais à 800 °C sans palier et avec un palier de 60 secondes sur l'acier <i>IFTi</i> . . . . .   | 109 |
| 5.1 | Volume réel déterminé par <i>Nanoscope</i> à partir des mesures MFA et volume calculé à partir de l'équation 5.6 et des données $H_{max}$ et $R_{eq}$ de la particule matérialisée en rouge sur la figure 5.4 de section égale $6994 \text{ nm}^2$ . . . . .   | 124 |
| 5.2 | Calculs des paramètres caractéristiques des particules assimilées à des calottes sphériques  | 125 |
| 5.3 | Valeurs des énergies de surface des plans du fer cubique centré de la littérature [93–98]  | 130 |
| 5.4 | Aire $A_{2D}$ du motif élémentaire des surfaces les plus denses décrites sur la figure 5.9, $a$ représentant le rayon atomique [96] . . . . .  | 131 |
| 5.5 | Valeurs du coefficient de diffusion du manganèse dans le fer alpha et du temps équivalent obtenues par optimisation des cinq profils de teneurs massiques en manganèse en fonction de la profondeur, pour les valeurs moyennes du profil, les valeurs moyennes additionnées de l'écart-type, et les valeurs moyennes retranchées de l'écart-type . . . . . | 140 |
| 5.6 | Valeurs du coefficient de diffusion du silicium dans le fer alpha et du temps équivalent obtenues par optimisation des cinq profils de teneurs massiques en silicium en fonction de la profondeur, pour les valeurs moyennes du profil, les valeurs moyennes additionnées de l'écart-type, et les valeurs moyennes retranchées de l'écart-type . . . . .   | 141 |
| B.1 | Potentiels d'accélération et longueurs d'onde associées . . . . .  | 169 |
| B.2 | Teneur massique des matériaux de référence utilisés pour la calibration du spectroscope de décharge lumineuse . . . . .  | 172 |
| C.1 | Tableau des valeurs moyennes obtenues sur les surfaces des alliages ternaires $Fe_{0,5}Mn_{0,1}Si$ et $Fe_{0,1}Mn_{0,01}Si$ . . . . .  | 177 |
| C.2 | Teneurs massiques en manganèse et en silicium et rapport des teneurs entre chaque borne des trois domaines définis précédemment pour l'alliage $Fe_{0,5}Mn_{0,1}Si$ recuit à 800 °C sans palier . . . . .  | 178 |
| C.3 | Teneurs massiques du manganèse et du silicium et rapport des teneurs entre chaque borne des trois domaines définis précédemment pour l'alliage $Fe_{0,5}Mn_{0,1}Si$ recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes . . . . .  | 179 |
| C.4 | Tableau des paramètres géométriques moyens obtenus sur les micrographies MEB des grains ayant un plan voisin de $\{111\}$ , $\{100\}$ et $\{110\}$ parallèle au plan de laminage, sur la surface de l'alliage $Fe_{0,1}Mn_{0,01}Si$ recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes  | 182 |
| D.1 | Tableau des valeurs moyennes obtenues pour l'acier <i>IFTi</i> recuit à 800 °C pendant 320 secondes . . . . .  | 186 |
| D.2 | Coordonnées du minimum des graphes de la figure D.7 (Intensité du signal d'aluminium minimale, profondeur correspondante) . . . . .  | 192 |

# Annexe A

## Préparation des échantillons

### A.1 Recuit de recristallisation des alliages de laboratoire

Afin d'homogénéiser leur état initial, les alliages de laboratoire  $Fe0,5Mn0,1Si$ ,  $Fe0,1Mn0,01Si$  et  $Fe0,1Si$  sont soumis à un recuit préalable de recristallisation, précédant le recuit continu. Pour les mesures EBSD, les échantillons sont polis mécaniquement avec le papier SiC *Struers Grit 2400*, puis polis électrolytiquement au moyen de l'appareil *Electropol-5* avec une tension de polissage de l'ordre de 40 V, un taux de flux de 15 sur une surface rectangulaire de  $2\text{ cm}^2$  pendant 10 s.

Le recuit de recristallisation a lieu dans un four à résistance horizontal, avec un thermocouple qui mesure la température au centre du four, sous un balayage d'hélium de  $40\text{ L.h}^{-1}$ , à  $950\text{ °C}$ .

La figure A.1 représente les cartes de l'indice de qualité sur un carré de 1 mm de côté de l'échantillon  $Fe0,5Mn0,1Si$  poli électrolytiquement, et recuit sous hélium à  $930\text{ °C}$  pendant 30 minutes et une heure. Ces micrographies rendent compte de l'état de recristallisation du matériau par la mise en évidence des angles de désorientation (en rouge et en vert) au sein d'un grain par exemple (sous-joints de grains). Les échantillons reçus (figure A.1a) sont en cours de recristallisation, car on remarque la présence de nombreux sous-joints de grains.

Comme nous n'avons pas observé de différence notable dans la taille des grains entre les recuits à  $930\text{ °C}$  et d'autres réalisés à  $1000\text{ °C}$ , nous avons choisi les conditions de  $930\text{ °C}$  et 30 minutes pour réaliser ce recuit. Il reste toutefois quelques grains non recristallisés dans ces conditions, mais la surface est plus homogène en termes de recristallisation et de tailles de grains.

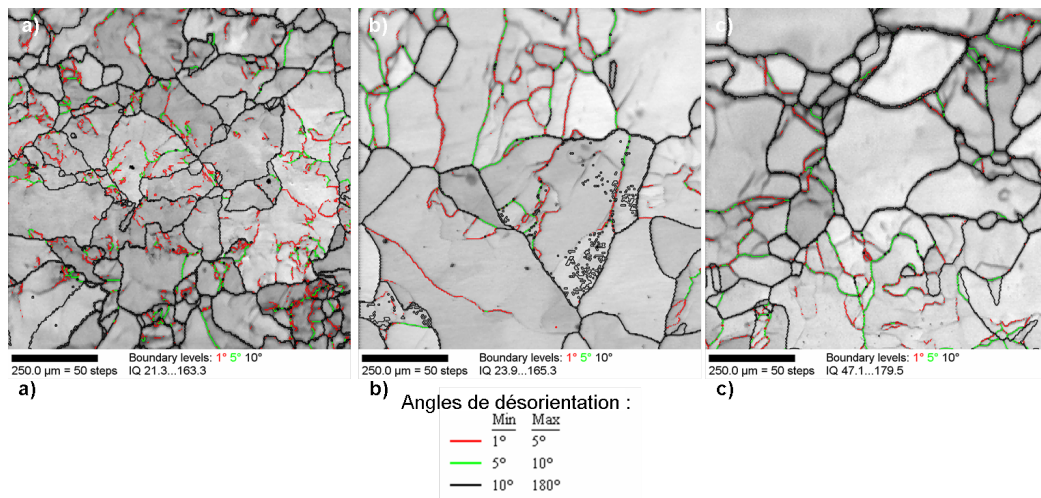


Figure A.1 – Cartes d'indices de qualité pour l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$ , a) Échantillon brut, poli électrolytiquement, non recuit, b) Recuit ( $930\text{ °C}$ , 30 min, He) et c) Recuit ( $930\text{ °C}$ , 1 h, He)

## A.2 Polissage mécanique, commun à tous les échantillons

Chaque échantillon est fixé sur un petit cylindre à l'aide d'adhésif double-face afin d'être poli. La surface d'étude polie correspond à la face extérieure de la bobine pour l'acier industriel *IF Ti*.

Le polissage mécanique a été mis en oeuvre sur l'appareil *RotoPol-31* de Struers, en cinq étapes, avec une vitesse de rotation de 150 tours par minute, et une force exercée sur les échantillons de 10 Newton :

1. Papier SiC (Struers *Grit 320*), 6 minutes, lubrifiant eau, 6 minutes
2. Papier SiC (Struers *Grit 1000*), 6 minutes, lubrifiant eau, 6 minutes
3. Disque (Struers *MD-Largo*), pâte diamantée  $9\ \mu\text{m}$  (Struers *DiaDuo 9\ \mu\text{m}*), 6 minutes
4. Disque (Struers *MD-Mol*), pâte diamantée  $3\ \mu\text{m}$  (Struers *DiaDuo 3\ \mu\text{m}*), 5 minutes
5. Disque (Struers *MD-Nap*), pâte diamantée  $1\ \mu\text{m}$  (Struers *DiaDuo 1\ \mu\text{m}*), 2 minutes

Il est parfois nécessaire de refaire les deux dernières étapes si des rayures visibles à l'oeil persistent. Après chacune des étapes, l'échantillon est soigneusement rincé, dans un premier temps, à l'eau, puis, après chaque étape de polissage avec la pâte diamantée, à l'éthanol. Enfin, on place l'échantillon dans un bain d'éthanol dans un bac à ultrasons, on le rince, et on le place une nouvelle fois dans le bain à ultrasons pendant quelques minutes avant de le rincer délicatement. L'échantillon est ensuite séché avec du gaz pur inerte sous pression (*Jet-Pur* de PRESI).

L'échantillon poli a alors un aspect miroir, sa rugosité moyenne  $R_a$  est de l'ordre de quelques nanomètres, valeur mesurée au moyen du microscope à force atomique.

## A.3 Polissage électrolytique

Avant tout polissage, il est nécessaire de mesurer la courbe intensité-potentiel de l'échantillon sur une gamme de tensions de 0 à 60 V, dont l'allure est représentée sur la figure A.2a), afin d'évaluer la tension de polissage optimale. Dans le cas de nos échantillons, le polissage semble efficace à des tensions voisines de 37 V, pendant une durée de 1 à 2 secondes. La température de l'électrolyte est maintenue à 0 °C. Le polissage est réussi lorsque la courbe représentant l'intensité en fonction du temps suit l'allure de la courbe de la figure A.2b) sans présenter d'irrégularités. L'échantillon est ensuite rincé à l'éthanol et placé dans un bac à ultrasons pendant quelques minutes, avant d'être séché à l'air pur.

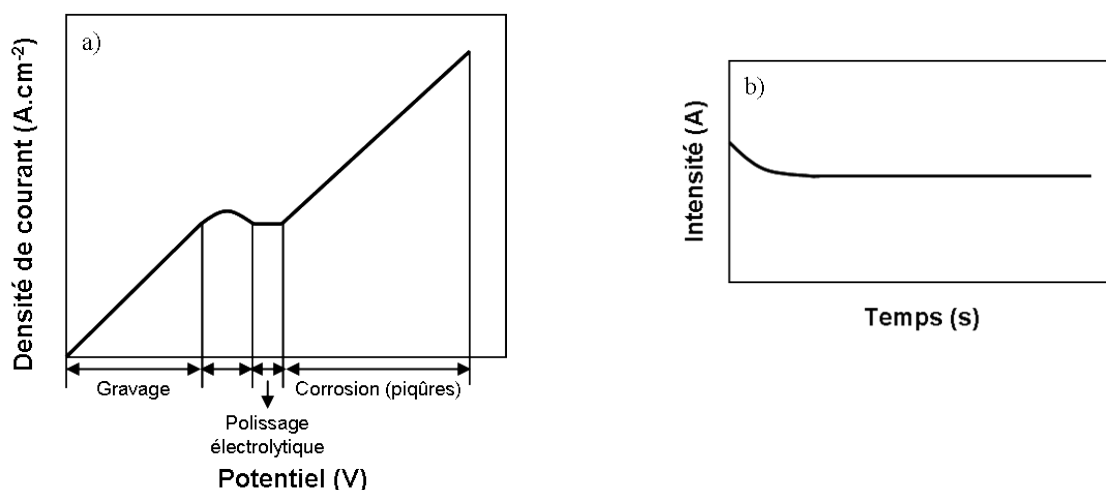


Figure A.2 – a) Évolution de la densité de courant en fonction du potentiel, définissant le polissage électrolytique et b) Évolution de l'intensité en fonction du temps pendant le polissage

## Annexe B

# Techniques de caractérisation utilisées

### B.1 Microscopie électronique à balayage

Les échantillons recuits sont tout d'abord caractérisés au moyen du microscope électronique à balayage à effet de champ MEB *LEO 1530*. La technique est principalement fondée sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaie la surface observée. Les conditions de fonctionnement du microscope pour une observation optimale des surfaces analysées sont une distance de travail (*Working Distance WD*) de 3 ou 4 mm, une tension d'accélération des électrons (*Extra High Tension EHT*) de 3 kV environ et un diamètre d'ouverture du diaphragme de 20  $\mu\text{m}$ . Le détecteur sélectif en énergie (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy, *Princeton Gamma-Tech*) du microscope électronique à balayage permet également l'analyse élémentaire de certaines zones, particules ou répliques, par la détection de rayons X.

### B.2 Microscopie à force atomique

Dans le mode Tapping du MFA, la pointe, solidaire d'un microlevier, effleure la surface d'un échantillon par intermittence. En surface de l'échantillon, le microlevier oscille près de sa fréquence de résonance et balaie la surface définie. L'amplitude du microlevier est mesurée par l'intensité lumineuse détectée par les photodiodes, lors de la réflexion par un miroir d'un faisceau laser, qui vise la face supérieure du microlevier. Le principe du MFA est schématisé sur la figure B.1.

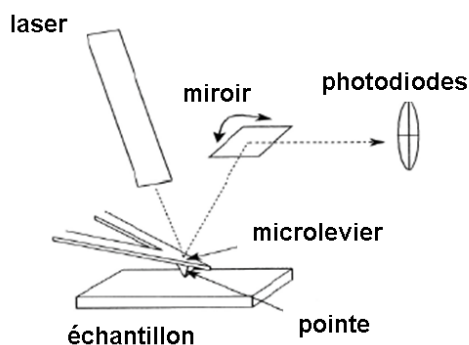


Figure B.1 – Principe de fonctionnement de l'AFM

### B.3 Microscopie électronique à transmission

La microscopie fait intervenir un rayonnement incident qui va interagir avec l'objet et un système optique qui va permettre de former une image agrandie de l'objet.

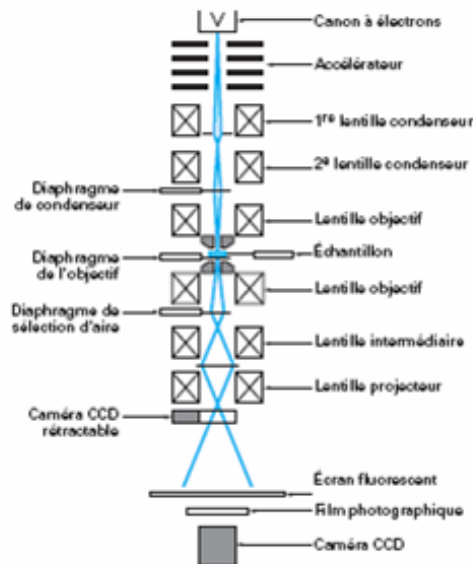


Figure B.2 – Schéma d'un microscope électronique à transmission [104]

On distingue trois éléments principaux dans l'enceinte du microscope électronique à transmission, schématisé sur la figure B.2, le canon à électrons, la colonne et la caméra. Le faisceau d'électrons primaires est émis à partir d'un filament chauffé à très haute température au niveau du canon. Une zone appelée « cross-over » permet de faire converger ce faisceau, lequel traverse ensuite plusieurs condenseurs. Les électrons traversent l'objet, qui doit être d'épaisseur réduite pour éviter d'absorber le faisceau, puis traversent l'objectif, qui permet de donner de l'objet une image agrandie, et enfin un système de lentilles. L'image finale est observée sur un écran.

### B.3.1 Protocole expérimental

La technique de réplique doit être une empreinte fidèle de la surface de l'échantillon à examiner, transparente aux électrons.

Dans notre cas, le protocole de réplique retenu pour l'observation des particules d'oxydes est la double réplique ou réplique positive, inspirée par le laboratoire canadien de la technologie des matériaux de CANMET. Dans un premier temps, l'échantillon subit une attaque au *nital* 3 % (3% massique d'acide nitrique dans l'éthanol) pour faciliter le déchaussement des oxydes. Pour les aciers *IFTi*, une durée d'attaque d'une minute permet une extraction très satisfaisante. Cette durée a également permis une extraction efficace des oxydes sur les alliages de laboratoire.

Puis, on drape la surface de l'échantillon à analyser avec un film de polymère, de l'acétate de cellulose, préalablement assoupli pendant quelques secondes dans l'acétone. Lorsque le solvant s'est évaporé, on retire le film sec avec précaution et on le fixe sur une plaque de verre propre, la face présentant les oxydes extraits vers l'extérieur.

Les plaques sont ensuite recouvertes d'un film fin de carbone au moyen d'un évaporateur sous vide (*LADD*). Pour cela, on prépare deux cylindres de carbone (*E431 3 mm Agar Scientific*), dont les formes taillées sont représentées schématiquement sur la figure B.3. Le cylindre le plus fin s'érode d'environ 2 à 3 mm pendant l'évaporation.

Le positionnement de l'ensemble {crayons + échantillon} doit permettre un recouvrement uniforme de la surface, comme représenté sur la figure B.4. Nous avons utilisé un témoin, un papier filtre placé sous l'échantillon, afin de mieux rendre compte de l'efficacité du film de carbone évaporé.

Le film de carbone obtenu doit en effet présenter de bonnes propriétés de transparence aux électrons pour l'observation au microscope. Il est donc important de contrôler les paramètres influant l'épaisseur de ce film, notamment l'intensité imposée aux bornes des électrodes et la durée de l'évaporation. Les conditions opératoires optimales retenues sont une durée d'évaporation de 4 secondes

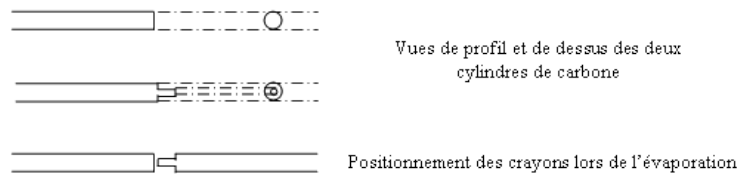


Figure B.3 – Description des deux cylindres de carbone

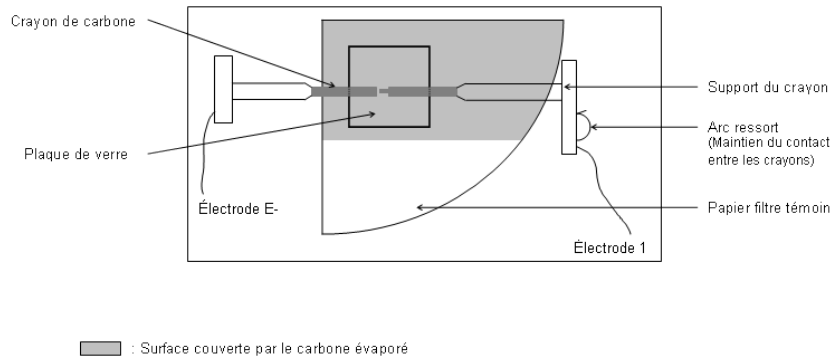


Figure B.4 – Vue de dessus de la zone d'évaporation

avec la commande contrôlant la tension aux bornes des électrodes fixée à 85 V.

Le film de polymère est ensuite dissous pour obtenir le film de carbone et les oxydes uniquement. La dissolution du film de polymère est très lente, pour éviter de casser les films de carbone. Avant cette étape de dissolution, on peut placer les répliques, protégées par des plaques de verre propres, dans une étuve à 110 °C pendant dix minutes pour assouplir légèrement le polymère. Le montage expérimental comporte une ampoule à décanter remplie de billes de verre, au-dessus desquelles est placée une grille en inox. Sur cette première grille sont placées deux à trois grilles carrées de 1 cm de côté en inox. On découpe la réplique en petits carrés de 3 mm de côté, que l'on introduit dans de fines grilles de MET en cuivre au-dessus des grilles en inox. L'ampoule est ensuite remplie d'une solution comprenant 70 % en volume d'acétone et 30 % d'eau distillée, jusqu'à ce que le solvant atteigne la première grille inox, les phénomènes de capillarité permettant une dissolution lente du polymère.

Cinq bains, de quinze minutes chacun, sont nécessaires pour dissoudre complètement les films de polymère :

- 2 bains de 70 % d'acétone et 30 % d'eau distillée
- 3 bains d'acétone

Chaque solution de dissolution est évacuée au moyen du robinet situé à la base de l'ampoule à décanter. On peut enfin stocker les répliques dans un dessiccateur sous vide équipé d'un absorbant d'humidité.

### B.3.2 Observations MET

Les observations au MET des répliques reposent sur les techniques conventionnelles de champ clair et champ sombre.

#### 1. Observations en mode image (champ clair)

La formation d'une image en « champ clair » s'opère par la sélection du faisceau transmis par l'objet au moyen d'un diaphragme dit de « contraste ». Si l'échantillon comporte des défauts

(phases de nature différente, précipités, joints de grains), les faisceaux correspondants subissent un déphasage qui est à l'origine du contraste observé sur l'image. Pour qu'une image soit observable, il est nécessaire que l'objet ait une épaisseur convenable et que les phénomènes d'absorption ne soient pas trop importants.

## 2. Observations en mode diffraction (champ sombre)

Lorsqu'on veut étudier une zone particulière de l'objet, en microdiffraction ou en champ sombre, on commence par sélectionner cette zone à l'aide d'un diaphragme dit de sélection d'aire. On fait ensuite coïncider le foyer image de la lentille objectif et le foyer objet du système de projection, et on forme alors sur l'écran le diagramme de microdiffraction, qui est une coupe bidimensionnelle du réseau réciproque de la plage examinée. Pour réaliser une image dite « en champ sombre », on sélectionne un faisceau diffracté, c'est-à-dire une tache du diagramme correspondant à une famille de plans  $\{hkl\}$  du réseau cristallin de la plage étudiée. On ramène d'abord ce faisceau dans l'axe optique du microscope en inclinant le faisceau primaire d'électrons au moyen de stigmatiseurs ; puis, on sélectionne ce faisceau à l'aide d'un diaphragme (dit d'objectif), ce qui a pour conséquence d'éliminer le faisceau transmis et les autres faisceaux diffractés. On repasse alors en mode image, en modifiant la convergence du système de projection. On observe alors en clair l'image de la zone d'où est issu le faisceau diffracté qui a été sélectionné. Le reste du champ (hors conditions de diffraction) est obscure.

### B.3.3 Équations caractéristiques

Le pouvoir séparateur  $d$ , qui correspond à la distance de résolution de deux points voisins est une fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  de la radiation utilisée. Pour atteindre des distances de l'ordre de celles séparant les atomes (quelques dixièmes de nm à 1 nm), on peut donc, dans un premier temps, chercher à diminuer  $\lambda$ . Les radiations pouvant répondre à cette exigence sont notamment les ondes associées à des électrons accélérés sous potentiel élevé, sur lesquelles repose le principe du microscope électronique à transmission.

La longueur d'onde associée à un électron en mouvement s'exprime par la relation de de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (\text{B.1})$$

avec  $h$ , la constante de Planck,  $h = 6,6262 \cdot 10^{34}$  J.s,  $m$ , la masse de l'électron en mouvement, et  $v$ , la vitesse de cet électron.

Dans le cas où le potentiel accélérateur n'est pas trop élevé, on peut exprimer l'énergie cinétique de l'électron en fonction de l'énergie qui lui a été communiquée,

$$\frac{1}{2}m_0v^2 \approx eV \quad (\text{B.2})$$

où  $V$  est le potentiel d'accélération,  $m_0$ , la masse de l'électron au repos,  $m_0 = 9,10956 \cdot 10^{-31}$  kg, et  $e$ , la charge de l'électron,  $e = 1,60219 \cdot 10^{-19}$  C.

Dans le cas de potentiels accélérateurs élevés (supérieurs à 10 000 V), il faut tenir compte des corrections relativistes, l'expression de  $m$  devient

$$m = \frac{m_0}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{B.3})$$

avec  $c$ , la vitesse de la lumière,  $c = 2,99793 \cdot 10^8$  m.s $^{-1}$ .

L'équation B.1 devient alors

$$\lambda = \frac{h}{\left[2m_0eV\left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2}\right)\right]^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{B.4})$$

Le tableau B.1 montre la correction relativiste pour des tensions d'accélération dépassant 10 kV.



| E (eV) | $\lambda$ (nm) non relativiste | $\lambda$ (nm) relativiste |
|--------|--------------------------------|----------------------------|
| $10^4$ | 0,01226                        | 0,01220                    |
| $10^5$ | 0,00387                        | 0,00370                    |
| $10^6$ | 0,00122                        | 0,00087                    |

Tableau B.1 – Potentiels d'accélération et longueurs d'onde associées

Pour le calcul théorique des distances interréticulaires, on rappelle ici les notions de base directe et de base réciproque (duale).

Soit  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ , la base du réseau direct. Le réseau réciproque est alors défini par la base  $(\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*)$  telle que  $(\vec{a}_i | \vec{a}_j^*) = \delta_{ij}$ . Soit  $\vec{k}$ , le vecteur d'onde associé, exprimé en base réciproque  $r_{hkl}^* = ua_1^* + va_2^* + wa_3^*$  et  $\vec{r}$ , le vecteur position, exprimé en base directe  $\vec{r} = h\vec{a}_1 + k\vec{a}_2 + l\vec{a}_3$ .

On définit également la rangée  $r_{hkl}^*$  du réseau réciproque,  $r_{hkl}^* = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*$ . Toute rangée  $r_{hkl}^*$  du réseau réciproque est perpendiculaire à une famille de plans réticulaires  $\{hkl\}$  du réseau direct. La distance interréticulaire  $D_{hkl}$  entre des plans  $(h k l)$  est l'inverse de la période suivant la rangée  $[hkl]^*$ . C'est la longueur du segment joignant l'origine et le noeud  $(h, k, l)$ , qui se calcule par la norme de la rangée :

$$\|r_{hkl}^*\|^2 = (r_{hkl}^* | r_{hkl}^*) = \frac{1}{D_{hkl}^2} \quad (\text{B.5})$$

Sur la figure B.5 est représentée la construction d'Ewald qui permet de décrire le phénomène de diffraction. Le vecteur  $\vec{k}_i$  représente le faisceau incident  $\vec{OI}$ , et le vecteur  $\vec{k}_d$ , le faisceau diffracté. Si le vecteur  $r_{hkl}^*$ ,  $r_{hkl}^* = \vec{k}_d - \vec{k}_i$ , est tel que  $\vec{OM}$  est une direction de diffraction, alors M est un noeud du réseau réciproque construit avec le point I comme origine  $(0,0,0)$ . La droite  $(AM)$  est parallèle aux plans réticulaires donnant lieu à une diffraction.

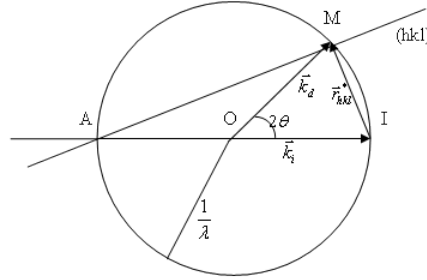


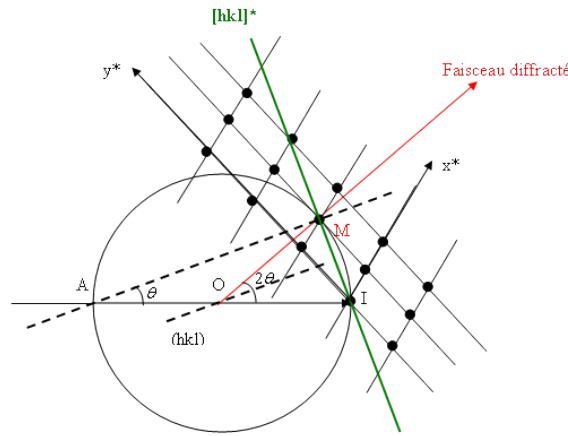
Figure B.5 – Construction de la sphère d'Ewald

Considérons un plan diamétral de cette sphère de réflexion, contenant le faisceau incident et perpendiculaire à une famille de plans en situation de réflexion sélective (diffraction).

Sur la figure B.6, le faisceau incident de longueur d'onde  $\lambda$  pénètre dans la sphère en A, traverse le cristal puis ressort de la sphère en I. On construit le réseau réciproque du cristal en prenant I pour origine et en supposant que l'orientation du cristal est telle qu'un noeud M du réseau réciproque est exactement situé sur la sphère de réflexion. (Pour simplifier la figure, on a supposé que les axes  $(x^*)$  et  $(y^*)$  du réseau réciproque sont dans le plan de la figure).

Or

$$\sin(\widehat{MAI}) = \frac{IM}{IA} = \frac{r_{hkl}^*}{\frac{2}{\lambda}} = \frac{1}{2} \frac{d_{hkl}}{\lambda} \quad (\text{B.6})$$

Figure B.6 – Intersection de la sphère d'Ewald par un plan  $[001]^*$  du réseau réciproque

Comme  $\widehat{MAI} = \theta$ , car  $\widehat{MAI}$  est un angle inscrit interceptant l'angle au centre  $\widehat{MOI}$  égal à  $2\theta$ .

On a donc

$$\sin(\theta) = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad (\text{B.7})$$

Cette expression, comparée à la loi de Bragg, montre que l'angle  $\widehat{MAI}$  est l'angle de Bragg lorsqu'un noeud réciproque est situé sur la sphère d'Ewald. Les coordonnées du noeud M fournissent les indices du plan diffracteur du réseau direct. Les seules directions possibles pour les faisceaux diffractés sont celles des rayons de la sphère de réflexion d'Ewald aboutissant à des noeuds du réseau réciproque situés exactement sur la sphère. Sur l'exemple de la figure B.6, il y a diffraction par les plans réticulaires  $(110)^*$ . Afin de pouvoir identifier les clichés de diffraction obtenus au microscope électronique à transmission, il est nécessaire de calculer les distances interréticulaires pour chaque type d'oxyde au moyen de l'équation B.5.

L'expression de la distance interréticulaire  $D_{hkl}$  pour une famille de plans  $(hkl)$  est :

– pour la maille cubique :

$$\frac{1}{D_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (\text{B.8})$$

– pour la maille quadratique :

$$\frac{1}{D_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{B.9})$$

– pour la maille hexagonale :

$$\frac{1}{D_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{B.10})$$

avec  $a$  et  $c$ , les paramètres de maille du cristal.

Ainsi, un premier tri consiste à comparer les distances interréticulaires attendues et celles mesurées sur le cliché réel. Le calcul de l'angle  $\phi$  entre deux directions  $\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$  permet une plus grande précision pour la détermination de la structure ; il est défini par l'équation B.11 :

$$\cos \phi = \frac{(\vec{r}_1 | \vec{r}_2)}{\|\vec{r}_1\| \|\vec{r}_2\|} \quad (\text{B.11})$$

Pour faciliter la lecture des clichés de diffraction réels et la comparaison avec les valeurs de distances interréticulaires calculées, on peut effectuer le calcul de la distance sur l'écran en centimètres. Pour ce calcul, on introduit les paramètres du microscope, la longueur d'onde de la radiation utilisée  $\lambda = 0,0335 \text{ \AA}$  (et  $k_i$ , le rayon de la sphère d'Ewald et la longueur  $L$  de la focale,  $L = 0,8 \text{ m}$ ). On

calcule donc la distance  $R$  mesurée sur le support photo, grâce à la règle de Thalès présentée sur la figure B.7.

$$R = L \frac{r_{hk\ell}^*}{k_i} \quad (\text{B.12})$$

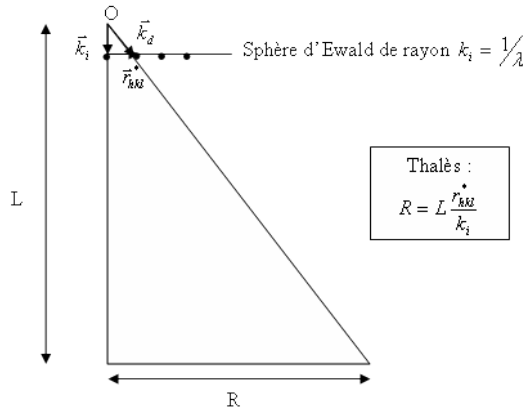


Figure B.7 – Schéma de principe de l'obtention du cliché de diffraction obtenu

## B.4 Spectroscopie des photoélectrons X

La spectroscopie XPS permet de mesurer le nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie, en fonction de l'énergie de liaison des électrons. Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique, cette méthode spectroscopique permet d'analyser la nature chimique d'un matériau donné. La surface de l'échantillon est bombardée par un faisceau de rayons X monochromatiques. L'énergie transférée, somme de l'énergie de liaison et de l'énergie cinétique de l'électron excité, sert à exciter les électrons de coeur des atomes présents. En fixant l'énergie transférée et en mesurant l'énergie cinétique, il est possible de connaître l'énergie de liaison, caractéristique d'une couche électronique pour un élément donné, et donc la nature de l'atome excité. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur la hauteur des pics et sur la surface sous les pics. L'identification de l'état chimique d'un élément peut être obtenue à partir de la mesure exacte de la position des pics et de leurs séparations en énergie.

## B.5 Spectroscopie de décharge lumineuse

La spectroscopie de décharge lumineuse est un procédé de bombardement ionique, dont la source d'excitation est une lampe à décharge. Cette lampe est une application directe de plasma froid à basse pression, où le plasma désigne le gaz ionisé, globalement neutre et comprenant des électrons, des photons, des ions et des neutres par définition, qui résulte de la décharge dans un gaz. Une tension de quelques centaines de volts est appliquée entre une anode et l'échantillon polarisé négativement. Les ions argon créés sont accélérés et bombardent la surface de l'échantillon, ce qui génère une érosion par pulvérisation ionique. Les atomes éjectés sont excités par collision avec les ions ou les électrons du plasma. Ces phénomènes sont décrits sur la figure B.8.

Lors du retour à l'état fondamental, ces atomes excités émettent des photons de longueur d'onde caractéristique. L'analyse par spectrométrie d'émission optique du spectre permet de mesurer les teneurs des éléments présents dans l'échantillon. Les paramètres, pression, tension et intensité, ne sont pas indépendants. Pour fixer un point de fonctionnement d'une lampe à décharge, optimum de la résolution en profondeur et du temps de l'analyse, il suffit donc de fixer deux de ces trois paramètres.

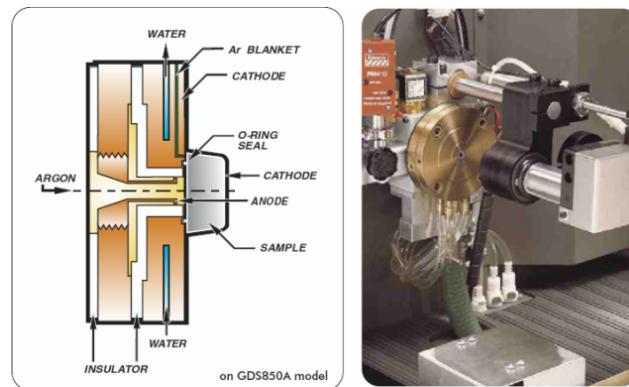


Figure B.8 – Schéma de la zone de décharge et photographie correspondante

Pour accéder à une réponse quantitative, nous avons effectué une calibration préalable, afin de relier le pourcentage massique à l'intensité de l'élément et le temps d'analyse à la profondeur érodée. Le tableau B.2 décrit les teneurs massiques des matériaux de référence, de composition certifiée, utilisés pour la calibration de l'appareil. Ils ont été choisis pour encadrer les teneurs massiques des échantillons à analyser, et ont donc des teneurs massiques comprises entre 0,01 et 0,2 %mass. pour le silicium et entre 0,01 et 1 %mass. pour le manganèse.

| Teneur (%mass.)   | C      | Si     | Mn    | P     | S     | Cr    | Al     | B      | Ti       |
|-------------------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|----------|
| <b>SUS B3</b>     | 0,39   | 0,26   | 0,6   | 0,03  | 0,04  | 1,3   | 0,03   |        |          |
| <b>BSLAS 9</b>    | 0,087  | 0,088  | 1,66  | 0,077 | 0,004 | 1,32  | 0,24   | 0,006  | 0,1      |
| <b>BSLAS 10</b>   | 0,78   | 1,01   | 0,31  | 0,007 | 0,027 | 0,059 | 0,019  | 0,0006 | 0,008    |
| <b>LCI 8</b>      | 3,67   | 1,47   | 1,01  | 0,131 | 0,003 | 0,062 | 0,008  | 0,002  | 0,021    |
| <b>36038</b>      | 0,07   | 0,54   | 1,57  | 0,025 | 0,025 | 17,2  | 0,1    |        |          |
| <b>K6</b>         | 0,51   | 0,3    | 0,79  | 0,02  | 0,026 | 0,96  |        |        |          |
| <b>K9</b>         | 0,096  | 0,59   | 1,53  | 0,01  | 0,018 | 0,64  |        |        | 0,11     |
| <b>K10</b>        | 0,155  | 0,88   | 1,77  | 0,022 | 0,02  | 17,5  |        |        |          |
| <b>Vaskut B20</b> | 0,008  | 0,005  | 0,09  | 0,012 | 0,013 | 0,03  | (0,01) |        | (<0,002) |
| <b>SS457/2</b>    | 0,307  | 0,105  | 0,327 | 0,010 | 0,045 |       | 0,087  | 0,005  |          |
| <b>ECRM 1664</b>  | 0,201  | 0,062  | 0,472 | 0,011 | 0,026 | 0,071 | 0,022  | 0,0002 | 0,001    |
| <b>ECRM064-1D</b> | 0,0026 | 0,0065 | 0,164 | 0,009 | 0,010 | 0,018 | 0,033  |        | 0,019    |

Tableau B.2 – Teneur massique des matériaux de référence utilisés pour la calibration du spectroscope de décharge lumineuse

## B.6 Diffraction des rayons X

Lorsqu'un faisceau de rayons X incident rencontre un matériau métallique, une partie du faisceau est transmise (si l'échantillon est suffisamment mince) ou absorbée. L'autre partie du faisceau, le faisceau de rayons X diffractés, est ré-émise sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde que le rayonnement incident, dans des directions différentes de celles du faisceau incident.

## B.7 EBSD

La technique EBSD (*Nordif/TSL*) est installée sur le microscope électronique à balayage à effet de champ (*LEO 1530*) pour caractériser l'orientation des grains, au sens de son plan (hkl) et de sa direction  $\langle uvw \rangle$  dans un repère bien choisi. À la différence de la diffraction des rayons X, elle analyse uniquement les grains de surface. Dans notre cas, les zones analysées étaient des surfaces

carrées de quelques dizaines de micromètres de côté. Elle permet également de connaître l'état de déformation et de recristallisation du matériau, et la texture du matériau. Cette technique se base sur l'indexation des diagrammes de Kikuchi [86], et s'apparente à la microscopie électronique en transmission (figure B.9).

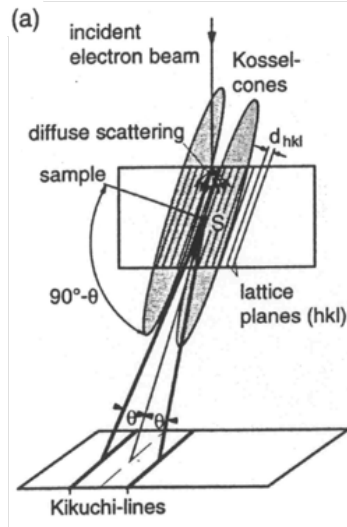


Figure B.9 – Principe de formation des diagrammes de Kikuchi (cas de la microscopie électronique à transmission, géométrie plus simple) [86]

Lorsque le faisceau incident rencontre un solide cristallin, les électrons diffusent dans toutes les directions. Lorsque la condition de Bragg est satisfaite ( $\theta_B$ ), les électrons sont diffractés par les plans cristallins selon des cônes qui s'étendent de la normale aux plans atomiques ( $hkl$ ) à l'angle  $90^\circ - \theta_B$  (chaque cône correspond à une famille de plans). L'intersection de ces cônes avec un plan d'enregistrement donne un ensemble de paires de lignes parallèles (appelées bandes de Kikuchi).

## Annexe C

# Oxydation sélective des alliages de laboratoire

Le protocole de l'analyse de l'oxydation sélective des alliages de laboratoire est le même que celui de l'acier industriel *IFTi*. Dans un premier temps, nous exposons les résultats sur l'oxydation externe, puis sur les profils en profondeur.

### C.1 Comportement moyen de l'oxydation externe

L'étude de l'oxydation externe repose sur l'analyse des caractéristiques géométriques des précipités formés à la surface des échantillons et la nature de ces précipités. Ensuite, c'est le comportement intragranulaire de l'oxydation externe qui sera analysé.

#### C.1.1 Caractéristiques géométriques des précipités formés sur la surface des alliages ternaires de laboratoire $Fe0,5Mn0,1Si$ et $Fe0,1Mn0,01Si$ et de l'alliage binaire $Fe0,1Si$

Les figures C.1 et C.2 représentent des exemples de micrographies MEB (dimensions de l'image a) :  $5,65 \mu\text{m} \times 4,21 \mu\text{m}$  et b) :  $2,15 \mu\text{m} \times 1,36 \mu\text{m}$ ) et une micrographie MFA, réalisées sur les surfaces des alliages ternaires  $Fe0,5Mn0,1Si$  et  $Fe0,1Mn0,01Si$  recuits à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 60 secondes (après un recuit préalable de recristallisation).

Les formes des particules sont plus complexes sur ces alliages que sur l'acier industriel, sur lesquels on trouve principalement des formes circulaires. En effet, sur ces alliages, les particules aux formes arrondies, de diamètres très dispersés, entre quelques nanomètres et quelques centaines de nanomètres, coexistent avec des particules de formes plus complexes, allongées, polygonales de tailles comprises entre quelques dizaines de nanomètres et 200 nanomètres. La topographie d'une section d'une image MFA de l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$  recuit à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 60 secondes (figure C.1c) est présentée sur la figure C.3, afin d'illustrer l'état de la surface. On remarque que la surface est très facettée, voire accidentée, avec des différences de topographies de quelques nanomètres pour les petites facettes, à une vingtaine de nanomètres pour les lieux d'important gravage thermique.

L'alliage binaire de laboratoire  $Fe0,1Si$ , malgré sa composition simple, présente également des caractéristiques de surface bien différentes après un recuit à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 60 secondes. L'image MEB de la figure C.4 en est un exemple. Les particules d'oxydes ont des formes diverses. Elles sont soit de forme arrondie sur le grain, de quelques dizaines de nanomètres de diamètre, formant un collier de particules à certains endroits, notamment aux joints de grains, soit de forme allongée d'une longueur de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs microns. Sur cet alliage, nous n'avons pas réalisé d'analyse d'images. Aussi, dans le tableau C.1, sont présentés uniquement les résultats qui concernent les alliages ternaires  $Fe0,5Mn0,1Si$  et  $Fe0,1Mn0,01Si$ .

Sur l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$ , dont la composition massique en manganèse et en silicium est proche de celle de l'acier *IFTi* étudié, la densité surfacique d'oxydes est divisée par deux entre 0 et 60 secondes, pour un recuit à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le taux de couverture de la surface par les oxydes, le diamètre

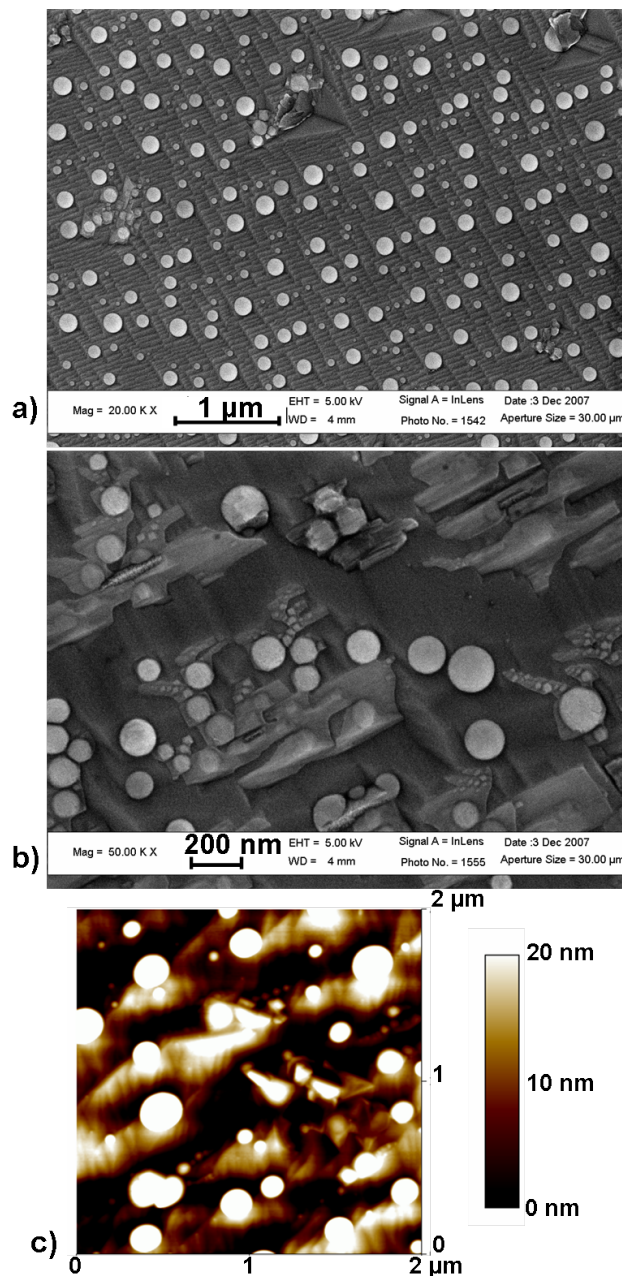


Figure C.1 – Micrographies MEB (dimensions de l'image **a)**  $5,65 \mu\text{m} \times 4,21 \mu\text{m}$  et **b)** :  $2,15 \mu\text{m} \times 1,36 \mu\text{m}$ ), **c)** Micrographie MFA, de la surface de l'alliage  $Fe_{0,5}Mn_{0,1}Si$  recuit à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  avec un palier de 60 secondes, après un recuit préalable de recristallisation

équivalent des oxydes sont, eux, multipliés par 1,6 entre 0 et 60 secondes. Si on compare ces résultats à ceux obtenus sur l'acier, on remarque que la densité surfacique d'oxydes (après un recuit à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 0 et 60 secondes), ainsi que le taux de couverture de la surface par les oxydes, sont deux fois plus grands sur la surface de l'acier que sur l'alliage  $Fe_{0,5}Mn_{0,1}Si$ . Les caractéristiques géométriques des particules, à savoir leur diamètre équivalent et leur hauteur moyenne, sont, elles, du même ordre de grandeur que celles obtenue sur l'acier  $IFTi$ . Ainsi, bien que le nombre d'oxydes précipités, et donc le volume précipité, sur la surface de l'alliage ternaire soit plus faible que sur la surface de l'acier, il y a certaines correspondances entre les deux matériaux.

En ce qui concerne l'alliage  $Fe_{0,1}Mn_{0,01}Si$ , moins allié que  $Fe_{0,5}Mn_{0,1}Si$  (teneurs massiques en manganèse 5 fois plus faible, et en silicium 10 fois plus faible), le nombre d'oxydes par unité de surface est proche de celui obtenu sur l'alliage  $Fe_{0,5}Mn_{0,1}Si$ . Les particules formées à la surface de l'alliage  $Fe_{0,1}Mn_{0,01}Si$  sont toutefois plus petites, puisque leur hauteur moyenne est deux fois moins grande,

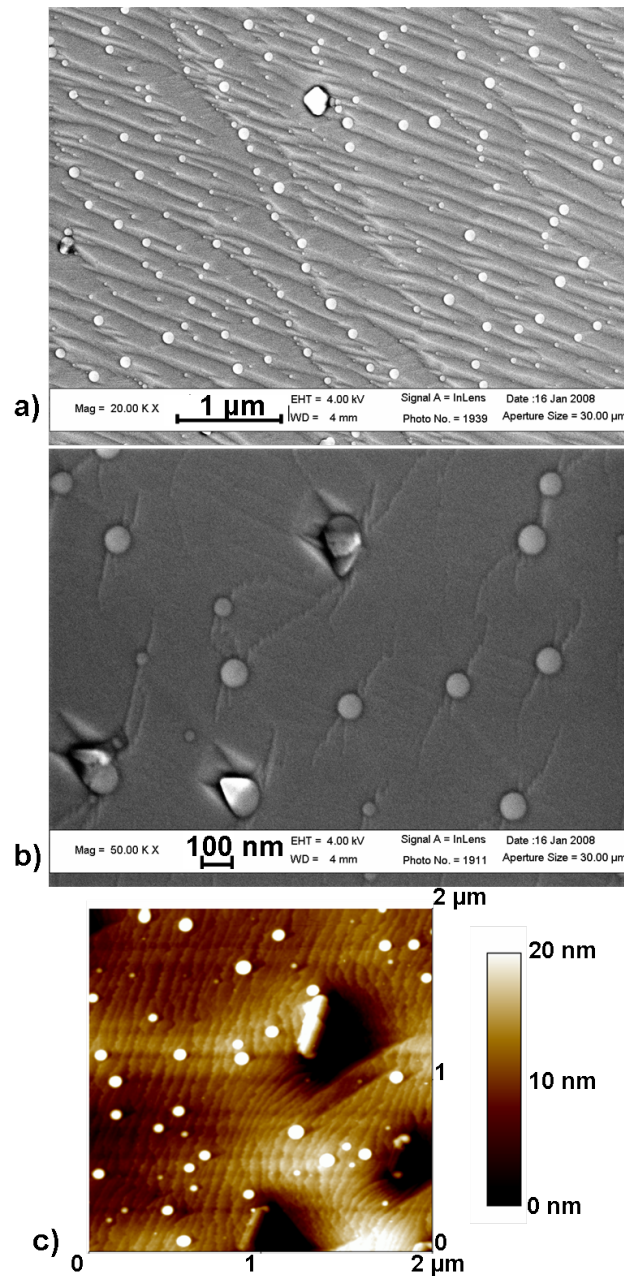


Figure C.2 – Micrographies MEB (dimensions de l'image **a**)  $5,65 \mu\text{m} \times 4,21 \mu\text{m}$  et **b**) :  $2,15 \mu\text{m} \times 1,36 \mu\text{m}$ ), **c**) Micrographie MFA, de la surface de l'alliage  $Fe_{0,1}Mn_{0,01}Si$  recuit à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  avec un palier de 60 secondes, après un recuit préalable de recristallisation

et leur diamètre moyen est divisé par 1,5, par rapport à celles formées sur l'alliage  $Fe_{0,5}Mn_{0,1}Si$ . La grande différence en terme de surface entre ces deux alliages, soumis au même traitement thermique, réside dans le taux de couverture de la surface, quatre fois plus faible dans le cas de l'alliage le moins allié ( $Fe_{0,1}Mn_{0,01}Si$ ) que dans celui de  $Fe_{0,5}Mn_{0,1}Si$ . L'effet de la composition en manganèse et en silicium dans l'alliage sur la précipitation des particules est donc important.



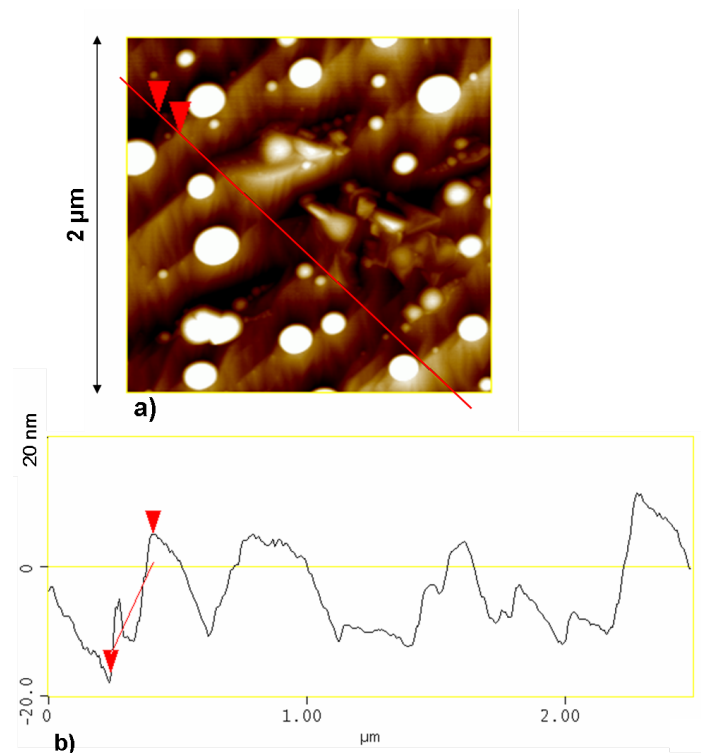


Figure C.3 – a) Micrographie MFA (figure C.1c) sur laquelle est indiquée la section d'analyse par un trait rouge dans une zone sans oxyde, et b) Topographie de la surface au niveau du trait rouge

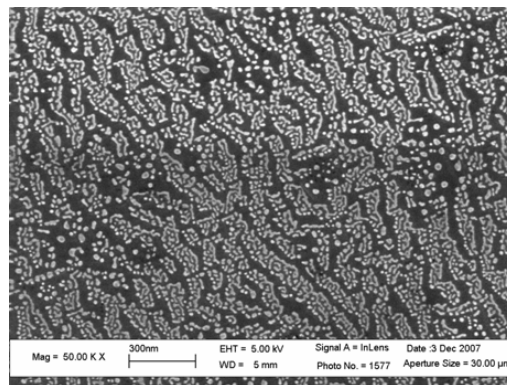


Figure C.4 – Micrographie MEB obtenue sur la surface de l'alliage binaire  $Fe_{0,1}Si$  recuit à 800 °C pendant 60 secondes

| $T$ (°C)  | $Fe_{0,5}Mn_{0,1}Si$ |               | $Fe_{0,1}Mn_{0,01}Si$ |
|---|----------------------|---------------|-----------------------|
|   | 800 °C (sans palier) | 800 °C (60 s) | 800 °C (60 s)         |
| Densité surfacique d'oxydes ( $ox.\mu m^{-2}$ ) | $44 \pm 25$          | $25 \pm 16$   | $19 \pm 15$           |
| Taux de couverture (%)                          | $9 \pm 1$            | $16 \pm 5$    | $4 \pm 1$             |
| $D_{eq}$ (nm)                                   | $44 \pm 27$          | $79 \pm 48$   | $45 \pm 25$           |
| $H$ (nm)  | $13 \pm 6$           | $35 \pm 13$   | $17 \pm 7$            |

Tableau C.1 – Tableau des valeurs moyennes obtenues sur les surfaces des alliages ternaires  $Fe_{0,5}Mn_{0,1}Si$  et  $Fe_{0,1}Mn_{0,01}Si$

### C.1.2 Étude élémentaire de l'extrême surface des alliages de laboratoire $Fe0,5Mn0,1Si$ , $Fe0,1Mn0,01Si$ et $Fe0,1Si$ recuits

Dans le cas de ces alliages de laboratoire, seuls le manganèse et le silicium sont concernés par le phénomène d'oxydation sélective. L'analyse quantitative pour ces éléments est rendue possible grâce au calcul de leur teneur massique, réalisé au moyen d'une calibration préalable. Les figures C.5, C.6 et C.7 représentent les profils SDL des teneurs massiques en manganèse et en silicium jusqu'à une profondeur de 70 nanomètres, pour les échantillons d'alliages ternaires recuits à une température de 800 °C sans palier et avec un palier de 60 secondes pour l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$ , à 800 °C avec un palier de 60 secondes pour les alliages  $Fe0,1Mn0,01Si$  et  $Fe0,1Si$ . Tous ont été soumis à un recuit de recristallisation préalable à 930 °C pendant 30 minutes sous hélium. L'échelle de gauche correspond à la teneur massique en manganèse, tandis que celle de droite, à la teneur massique en silicium, pour les alliages ternaires.

Les tableaux C.2 et C.3 présentent les valeurs des teneurs massiques à chaque borne de ces trois domaines, et leur évolution relative (définie par le rapport de la borne supérieure par la borne inférieure), pour l'alliage ternaire  $Fe0,5Mn0,1Si$ , recuit à 800 °C sans palier et avec un palier de 60 secondes.

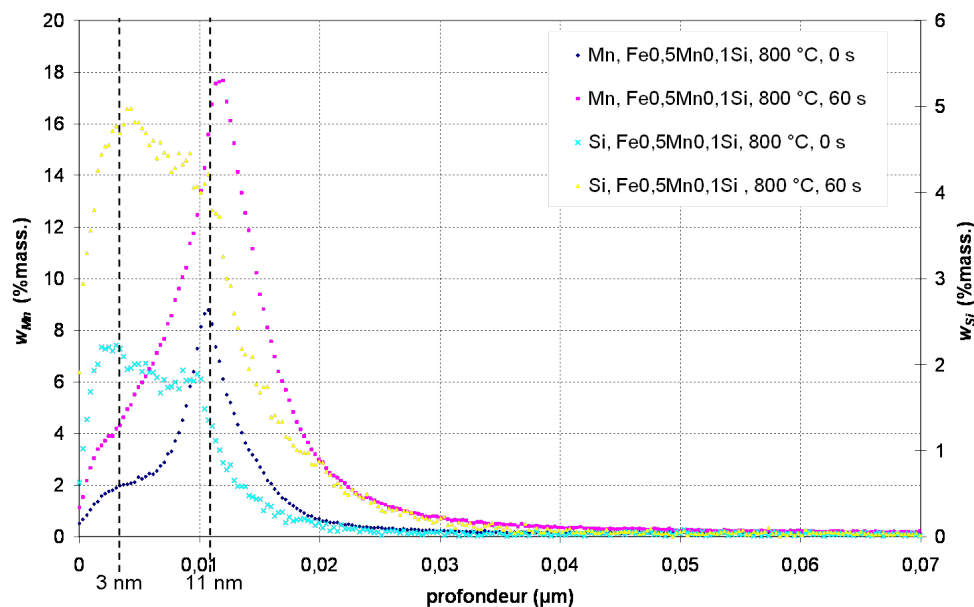


Figure C.5 – Profils SDL des teneurs en manganèse et en silicium pour les essais réalisés sur l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$  recuit à 800 °C pendant 0 et 60 secondes (recuit de recristallisation préalable)

| i | profondeur (nm) | $w_{Mn,i}$ (%) | $w_{Si,i}$ (%) | $\frac{w_{Mn,i}}{w_{Mn,i-1}}$ | $\frac{w_{Si,i}}{w_{Si,i-1}}$ |
|---|-----------------|----------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 1 | 0               | 0,51           | 0,63           |                               |                               |
| 2 | 3               | 1,90           | 2,22           | 3,7                           | 3,5                           |
| 3 | 11              | 8,79           | 1,35           | 4,6                           | 0,6                           |
| 4 | 70              | 0,15           | 0,04           | 0,02                          | 0,03                          |

Tableau C.2 – Teneurs massiques en manganèse et en silicium et rapport des teneurs entre chaque borne des trois domaines définis précédemment pour l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$  recuit à 800 °C sans palier

En ce qui concerne l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$ , on remarque le même type de comportement en trois zones, les bornes des domaines étant toutefois différentes de celles définies pour l'acier  $IFTi$ . On distingue plutôt un premier domaine de profondeurs [0-3 nm], où apparaît un premier temps de croissance de la teneur massique en manganèse et de la teneur massique en silicium, puis le domaine

| i | profondeur (nm) | $w_{Mn,i}$ (%) | $w_{Si,i}$ (%) | $\frac{w_{Mn,i}}{w_{Mn,i-1}}$ | $\frac{w_{Si,i}}{w_{Si,i-1}}$ |
|---|-----------------|----------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 1 | 0               | 1,13           | 1,91           |                               |                               |
| 2 | 3               | 4,19           | 4,77           | 3,7                           | 2,5                           |
| 3 | 11              | 15,57          | 4,21           | 3,7                           | 0,9                           |
| 4 | 70              | 0,17           | 0,04           | 0,01                          | 0,01                          |

Tableau C.3 – Teneurs massiques du manganèse et du silicium et rapport des teneurs entre chaque borne des trois domaines définis précédemment pour l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$  recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes

[3- 11 nm], avec un second temps de croissance de la teneur en manganèse jusqu'à sa valeur maximale, et la formation d'un second pic pour le silicium, et enfin, le domaine [11- 70 nm], où les teneurs en manganèse et en silicium décroissent de façon monotone. Les résultats sont similaires dans le cas du recuit sans palier et avec un palier de 60 secondes, avec des valeurs deux fois plus importantes pour le recuit le plus long.

On peut remarquer que dans la première zone, les valeurs des teneurs massiques en manganèse et en silicium sont proches (malgré leur différence de composition massique initiale, qui est voisine de 0,5 %mass. pour le manganèse et de 0,1 %mass. pour le silicium), et augmentent de façon similaire pour les recuits sans palier et avec un palier de 60 secondes. Dans la seconde zone ([0,003-0,011  $\mu$ m]), les comportements de ces deux éléments deviennent indépendants avec un second temps de croissance de la teneur en manganèse (encore multipliée par 4 par rapport à sa valeur à 3 nm), alors que la teneur en silicium, déjà à son maximum à 3 nm, se stabilise et décroît. Dans la troisième zone, au-delà de 11 nm, on observe la chute des teneurs massiques en manganèse et en silicium, probablement reliée aux valeurs des hauteurs moyenne des particules de 14 nanomètres pour le recuit de l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$  à 800 °C sans palier, et de 35 nanomètres pour le recuit de l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$  à 800 °C pendant 60 secondes.

La figure C.6 présente l'évolution des teneurs massiques en manganèse et en silicium pour l'alliage  $Fe0,1Mn0,01Si$ , moins allié que le précédent (composition en manganèse divisée par cinq (0,1 %mass.) et composition en silicium divisée par dix (0,01 %mass.)), recuit à 800 °C pendant 60 secondes. On observe la présence d'un pic principal sur chacun des deux graphes. Au niveau de la surface, la teneur massique du silicium est deux fois plus grande que celle du manganèse. Au départ de la surface, apparaît une première zone de forte croissance, la composition en manganèse est multipliée par 9 dans un premier temps, tandis que celle en silicium est multipliée par 2. Les teneurs massiques sont cependant du même ordre de grandeur. Chacune des teneurs massiques atteint sa valeur maximale au voisinage de 5 nm. Cette évolution concomitante suggère la présence d'un oxyde reliant ces deux éléments, comme un oxyde mixte de manganèse et de silicium. La croissance est cependant plus rapide dans le cas du manganèse que du silicium.

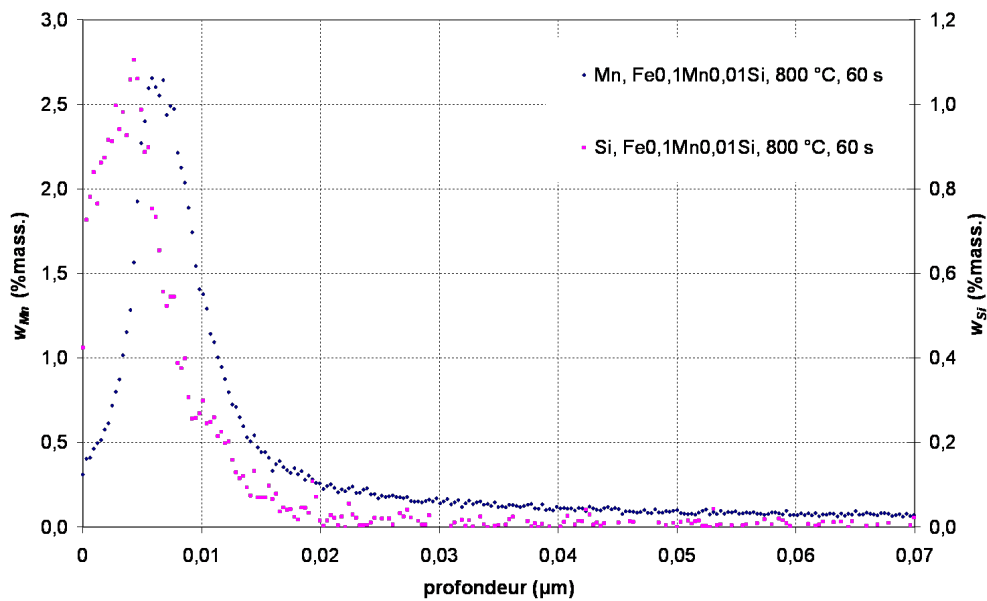


Figure C.6 – Profils SDL des teneurs en manganèse et en silicium de l'alliage  $Fe0,1Mn0,01Si$  recuit à  $800\text{ °C}$  pendant 60 (recuit préalable)

Dans le cas de l'alliage binaire  $Fe0,1Si$ , dont la teneur massique en silicium initiale est de l'ordre de  $0,1\text{ %mass.}$ , on observe, à l'extrême surface, une teneur massique supérieure à  $2\text{ %mass.}$  S'en suit un enrichissement immédiat jusqu'à  $10\text{ %mass.}$  (figure C.7). Puis, la teneur massique en silicium décroît en deux temps, jusqu'à une teneur de  $5,5\text{ %mass.}$  à  $5\text{ nm}$ , puis chute jusqu'à son minimum à  $55\text{ nm}$ .

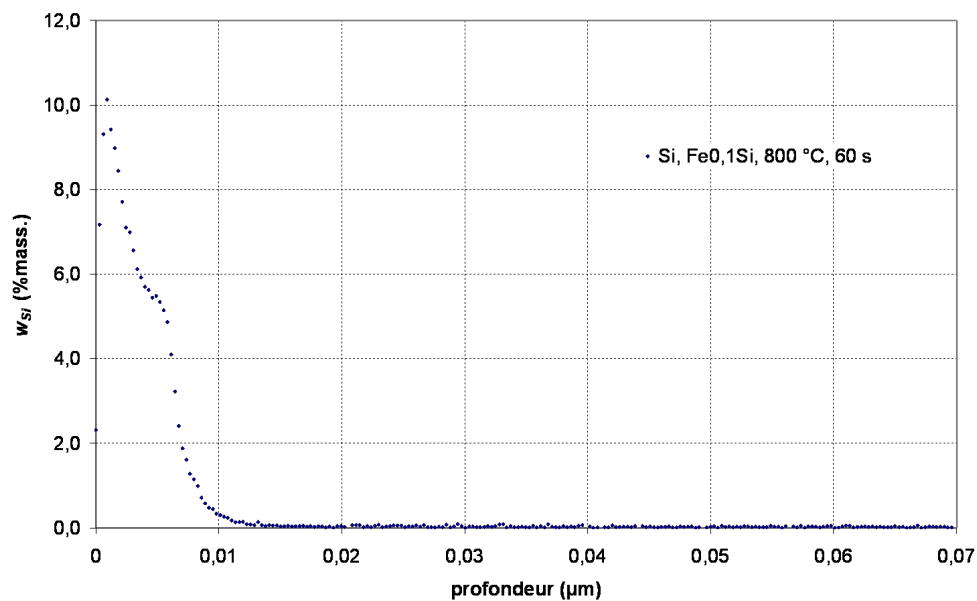


Figure C.7 – Profil SDL de la teneur en silicium de l'alliage  $Fe0,1Si$  recuit à  $800\text{ °C}$  pendant 60 secondes (recuit préalable)

### C.1.3 Nature chimique des particules formées sur la surface des alliages de laboratoire

Sur l'alliage ternaire  $Fe0,5Mn0,1Si$ , les énergies de liaison obtenues sur les spectres Mn2p et Si2p sont caractéristiques de l'état oxydé de ces deux éléments. L'oxyde MnO et l'oxyde mixte de manganèse et de silicium,  $Mn_2SiO_4$  ou  $MnSiO_3$ , sont majoritaires, l'énergie de liaison obtenue sur le spectre Si2p (102,8 eV) étant plus faible que celle de la silice.

En ce qui concerne l'essai sur l'alliage binaire  $Fe0,1Si$ , la composante SPX observée sur le spectre Si2p de la figure 3.21 est située à une énergie de liaison de 103,3 eV, tandis qu'existe une composante localisée à une énergie de liaison de 532,6 eV sur le spectre O1s de la figure 3.19. Dans ce type d'alliage, les oxydes possibles sont la silice  $SiO_2$ , dont les énergies de liaison associées sont de l'ordre de  $103,9 \pm 0,6$  eV pour Si2p et de 533,5 pour O1s [20,24,27,28], et l'oxyde de fer et de silicium  $Fe_2SiO_4$ , qui est associé à une diminution de l'énergie de liaison sur le spectre Si2p (102,3 eV [24]) et une énergie de liaison de l'ordre de 532,3 eV pour O1s. L'oxyde majoritaire sur cet échantillon  $Fe0,1Si$  semble donc être la silice  $SiO_2$ , d'après l'énergie de liaison (103,3 eV) observée sur le spectre Si2p de ce binaire.

## C.2 Comportement intragranulaire de l'oxydation externe

### C.2.1 Analyse qualitative

Les images a), b) et c) de la figure C.8 représentent les surfaces de différents grains (d'orientation différente) de l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$  recuit à 800 °C pendant une minute. Elles illustrent la complexité du phénomène d'oxydation externe sur ces supports.

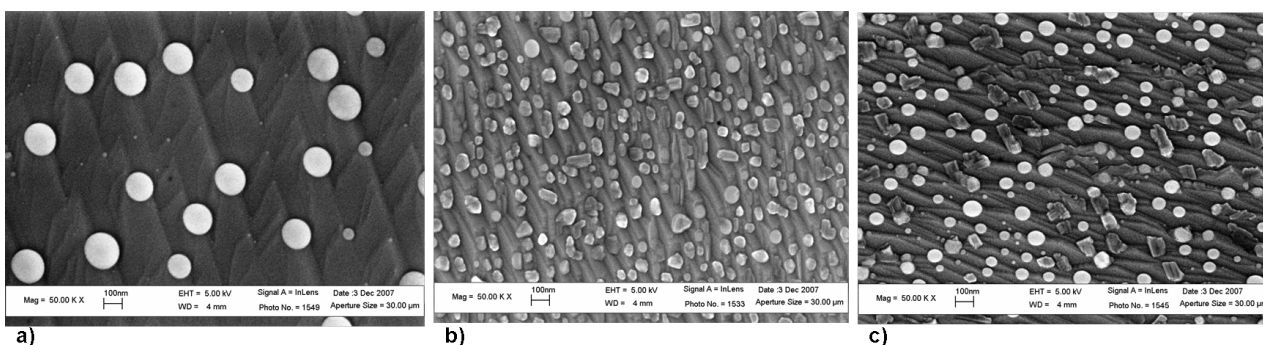


Figure C.8 – Exemples de micrographies MEB obtenues sur la surface de différents grains de l'alliage ternaire  $Fe0,5Mn0,1Si$  recuit à 800 °C pendant 60 secondes

La figure C.9 présente des micrographies MEB réalisées sur trois grains de plan (parallèle au plan de la tôle) différent pour l'alliage  $Fe0,1Mn0,01Si$  recuit à 800 °C pendant 60 secondes. On observe une différence importante de densité surfacique et de taille des particules sur ces grains.

Cependant, contrairement aux observations sur l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$  où les formes de particules sont variées, la forme prédominante des particules obtenues sur la surface de l'alliage  $Fe0,1Mn0,01Si$  est arrondie.

### C.2.2 Paramètres propres à chaque plan pour l'alliage $Fe0,1Mn0,01Si$

Le tableau C.4 présente les paramètres géométriques des particules (densité surfacique de particules et diamètre équivalent) formées sur les grains  $\{111\}$ ,  $\{100\}$  et  $\{110\}$  de la surface de l'alliage  $Fe0,1Mn0,01Si$  recuit à 800 °C pendant 60 secondes.

Sur les grains  $\{111\}$  de l'alliage  $Fe0,1Mn0,01Si$  recuit à 800 °C pendant 60 secondes, la densité surfacique des particules obtenues est deux fois moins grande que sur les grains  $\{111\}$  de l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$  (tableau 4.2), alors que leur diamètre équivalent moyen est similaire.

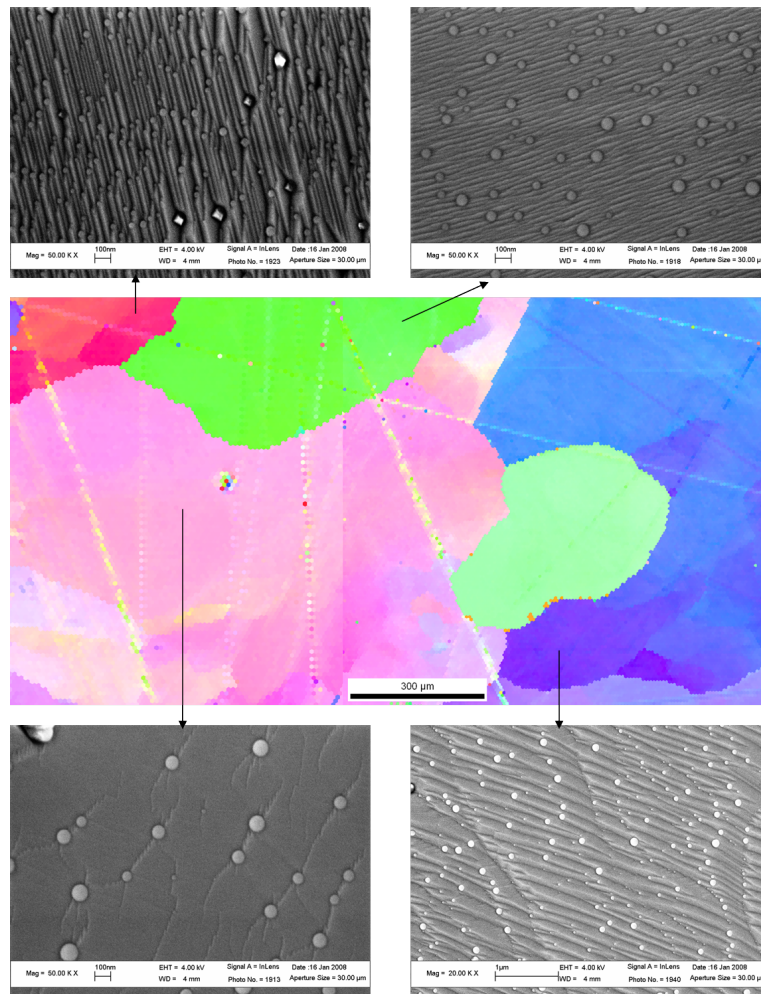


Figure C.9 – Carte EBSD des plans  $\{hkl\}$  parallèle au plan de la tôle au centre et micrographies MEB réalisées sur quatre grains de l'alliage  $Fe0,1Mn0,01Si$  recuit à 800 °C pendant 60 secondes

| Recuit 800 °C avec un palier de 60 secondes | $Fe0,1Mn0,01Si$                      |               |
|---|--------------------------------------|---------------|
|   | $n_{particules}$ (ox. $\mu m^{-2}$ ) | $D_{eq}$ (nm) |
| grains $\{111\}$                            | $9 \pm 2$                            | $54 \pm 36$   |
| grains $\{100\}$                            | $48 \pm 5$                           | $33 \pm 10$   |
| grains $\{110\}$                            | $15 \pm 3$                           | $59 \pm 20$   |

Tableau C.4 – Tableau des paramètres géométriques moyens obtenus sur les micrographies MEB des grains ayant un plan voisin de  $\{111\}$ ,  $\{100\}$  et  $\{110\}$  parallèle au plan de laminage, sur la surface de l'alliage  $Fe0,1Mn0,01Si$  recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes

Sur les surfaces  $\{100\}$  de l'alliage  $Fe0,1Mn0,01Si$  recuit à 800 °C pendant 60 secondes, le nombre de particules obtenu,  $48 \pm 5$  particules par micromètre carré, est comparable à celui obtenu sur la surface de l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$  (tableau 4.3). Le diamètre équivalent moyen des particules sur ces grains ayant le plan  $\{001\}$  parallèle au plan de la tôle ( $33 \pm 10$  nm) est plus petit sur l'alliage  $Fe0,1Mn0,01Si$  que sur l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$ .

Enfin, sur les surfaces  $\{110\}$  de l'alliage  $Fe0,1Mn0,01Si$  recuit à 800 °C pendant 60 secondes, le nombre de particules obtenu ( $15 \pm 3$  particules par micromètre carré) est plus faible que celui obtenu sur la surface de l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$  (tableau 4.4). La taille moyenne des particules sur ces grains ayant le plan  $\{001\}$  est également plus petite sur l'alliage  $Fe0,1Mn0,01Si$  ( $59 \pm 20$  nm) que sur l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$ .

Les figures C.10 et C.11 présentent les valeurs de densités surfaciques des particules et de leur

diamètre équivalent, obtenues sur des grains  $\{111\}$ ,  $\{100\}$  et  $\{110\}$  de l'alliage  $Fe0,1Mn0,01Si$  recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes.

On retrouve les mêmes tendances de densité surfacique des particules en fonction de la nature du plan des grains. On note que les particules sont les plus nombreuses et les plus petites sur les grains  $\{100\}$ . Sur les grains  $\{110\}$ , les particules formées sont moins nombreuses et plus larges. Enfin, on observe les plus petits nombres de particules sur les grains  $\{111\}$ , les diamètres équivalents des particules formées sur les grains  $\{111\}$  et  $\{110\}$  sont très proches.

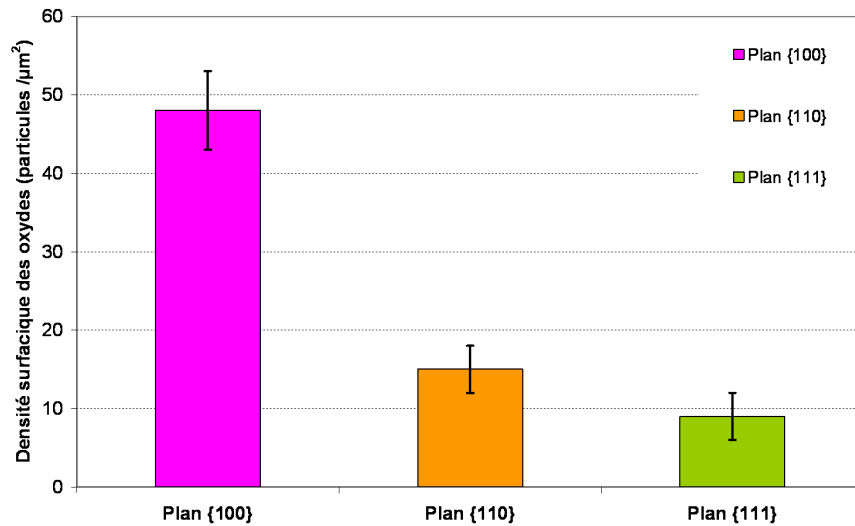


Figure C.10 – Densités surfaciques des particules obtenues sur des grains non recristallisés et sur des grains  $\{111\}$ ,  $\{100\}$  et  $\{110\}$  de l'alliage  $Fe0,1Mn0,01Si$  recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes

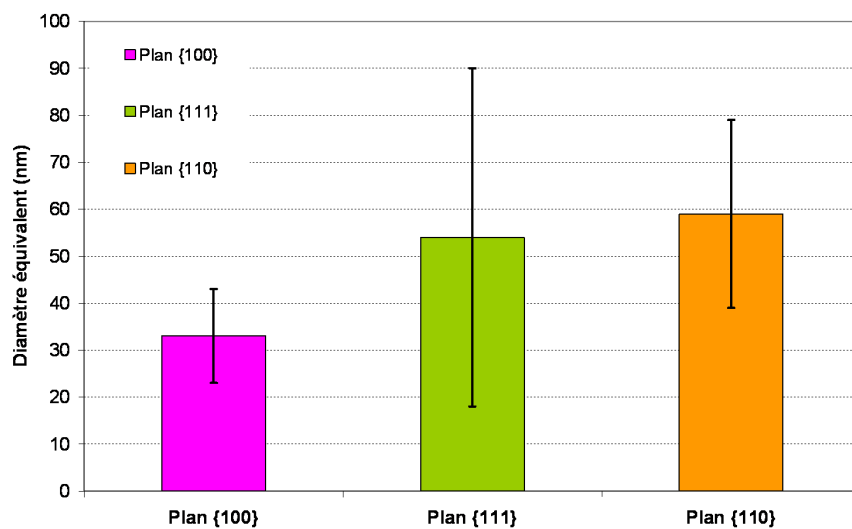


Figure C.11 – Diamètres équivalents des particules obtenues sur des grains non recristallisés et sur des grains  $\{111\}$ ,  $\{100\}$  et  $\{110\}$  de l'alliage  $Fe0,1Mn0,01Si$  recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes

### C.3 Oxydation interne dans les alliages de laboratoire

En appliquant le système d'équations décrit précédemment (paragraphe 5.3.1 chapitre 5) à l'alliage ternaire  $Fe0,5Mn0,1Si$ , on peut de la même façon étudier le comportement des profils de teneurs

massique en manganèse et en silicium en fonction de la profondeur.

Dans un premier temps, nous utilisons les valeurs du coefficient de diffusion du manganèse et du silicium dans le fer  $\alpha$  définies par Oikawa [79], soit à 800 °C,  $D_{Mn}(800\text{ °C}) = 9,1 \cdot 10^{-16}\text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $D_{Si}(800\text{ °C}) = 1,5 \cdot 10^{-15}\text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

De même, dans le modèle, les valeurs des teneurs massiques  $Mn_0$  et  $Si_0$  sont 0,5 et 0,094 %mass. et celles de  $Mn_\xi$  et  $Si_\xi$  sont 0,14 et 0,024 %mass.

En considérant les profils de teneurs massiques en manganèse et en silicium, mesurés sur les alliages de laboratoire recuits à 800 °C sans palier, et avec un palier de 60 secondes (soit deux courbes), et grâce à la méthode des moindres carrés, on évalue un temps  $t_{eq}$  en isotherme (800 °C) équivalent à la chauffe de l'échantillon jusqu'à 800 °C. L'optimum est obtenu avec un temps équivalent de 42 secondes pour  $D_{Mn}(800\text{ °C}) = 9,1 \cdot 10^{-16}\text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et avec un temps équivalent de 11 secondes pour  $D_{Si}(800\text{ °C}) = 1,5 \cdot 10^{-15}\text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

En faisant varier les deux paramètres  $t_{eq}$  et  $D_{Mn}$  (respectivement  $D_{Si}$ ) pour ces deux profils à 800 °C, on trouve que l'optimum au sens des moindres carrés est obtenu pour le couple ( $D_{Mn}(800\text{ °C}) = 2,8 \cdot 10^{-15}\text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $t_{eq} = 8\text{ s}$ ) (respectivement ( $D_{Si}(800\text{ °C}) = 3,3 \cdot 10^{-15}\text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $t_{eq} = 4\text{ s}$ )). Les courbes expérimentales et modélisées pour le manganèse et pour le silicium dans le cas du recuit de l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$  à 800 °C pendant 60 secondes, sont présentées sur les figures C.12 et C.13. La valeur du coefficient de diffusion est supérieure à la gamme de coefficients de diffusion du manganèse et du silicium dans le fer alpha de la littérature, comprise entre 6,4 et  $9,1 \cdot 10^{-16}\text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour le manganèse [16, 79, 80] et entre 0,34 et  $1,8 \cdot 10^{-15}\text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour silicium [16, 39, 79].

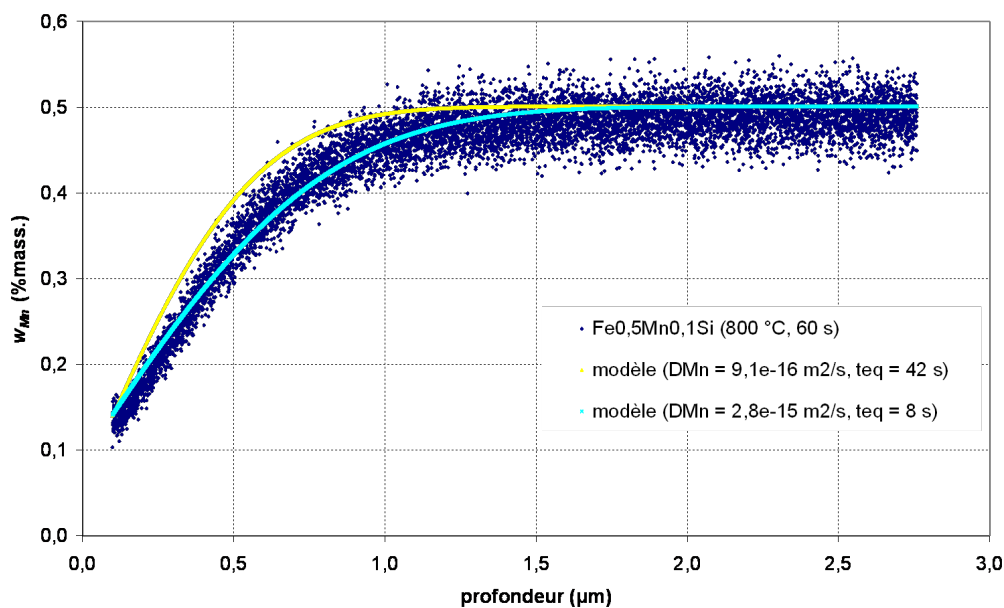


Figure C.12 – Évolution de la teneur massique en manganèse en fonction de la profondeur érodée de l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$  recuit à 800 °C avec un palier de 60 secondes : Résultats expérimentaux et modèles

La figure C.14 représente les courbes expérimentales et modélisées de la teneur massique en manganèse en fonction de la profondeur dans l'acier, pour l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$  et l'alliage  $Fe0,1Mn0,01Si$  (optimisation réalisée sur une unique courbe à 800 °C pendant 60 secondes ; c'est le produit  $D_{Mn} \times (t_{eq} + 60)$  qui est optimisé) recuits à 800 °C pendant 60 secondes. Si on compare les résultats de la modélisation, le produit  $D_{Mn} \times (t_{eq} + 60)$  est plus grand pour  $Fe0,5Mn0,1Si$  que pour  $Fe0,1Mn0,01Si$ . À temps équivalent égal (8 secondes par exemple), la diffusion du manganèse est donc plus rapide dans l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$  ( $D_{Mn} = 2,8 \cdot 10^{-15}\text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), plus allié, que dans l'alliage  $Fe0,1Mn0,01Si$  ( $D_{Mn} = 1,7 \cdot 10^{-15}\text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). La taille des grains de l'alliage  $Fe0,1Mn0,01Si$  (plusieurs centaines de micromètres) est plus grande que celle de l'alliage  $Fe0,5Mn0,1Si$  (un peu moins d'une centaine de micromètres en moyenne). Le nombre de chemins de diffusion étant plus faible pour l'alliage  $Fe0,1Mn0,01Si$ ,



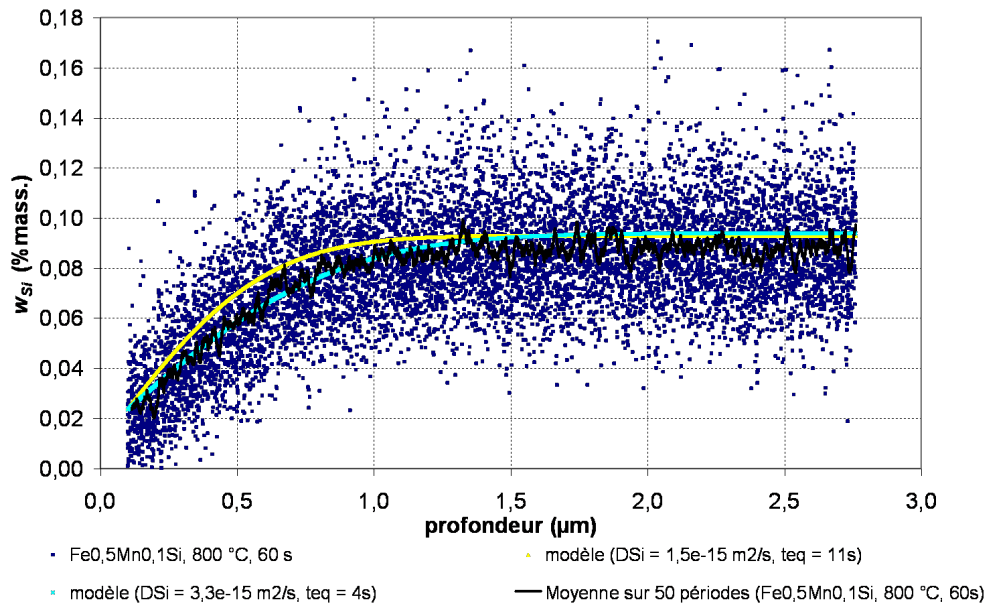


Figure C.13 – Évolution de la teneur massique en silicium en fonction de la profondeur érodée de l'alliage  $Fe_{0,5}Mn_{0,1}Si$  recuit à  $800\text{ }^\circ\text{C}$  avec un palier de 60 secondes : Résultats expérimentaux et modèles

la diffusion du manganèse et du silicium est plus faible dans cet alliage. Ceci explique la différence de résultats obtenus sur ces deux alliages.

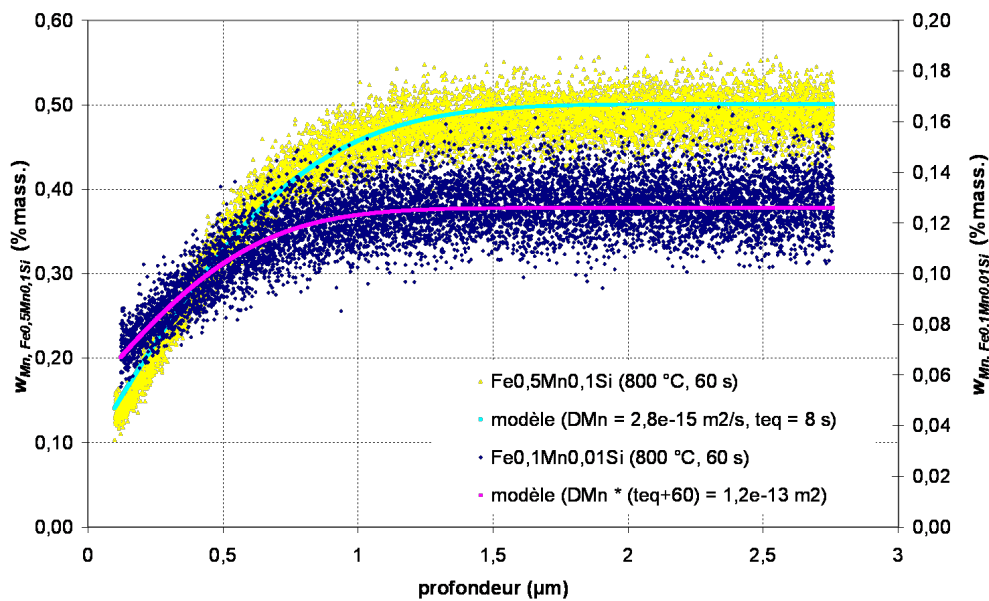


Figure C.14 – Évolution de la teneur massique en manganèse en fonction de la profondeur érodée des alliages  $Fe_{0,5}Mn_{0,1}Si$  et  $Fe_{0,1}Mn_{0,01}Si$  recuits à  $800\text{ }^\circ\text{C}$  avec un palier de 60 secondes : Résultats expérimentaux et modèles

## Annexe D

# Essais supplémentaires sur l'acier *IFTi*

Nous avons choisi de réaliser un recuit à 800 °C avec un palier de 320 secondes dans le but de connaître le comportement de l'oxydation à durée de recuit très longue. De plus, pour étudier l'effet de la recristallisation, nous avons réalisé un recuit à 800 °C pendant 60 secondes, après un recuit préalable de recristallisation sous hélium à 930 °C pendant 30 minutes. Les essais réalisés une seule fois doivent être doublés pour confirmer les résultats.

Les figures D.1 et D.2 représentent des exemples de micrographies MEB (dimensions de l'image a) :  $5,65 \mu\text{m} \times 4,2$  et b) :  $2,15 \mu\text{m} \times 1,36 \mu\text{m}$ ) et une micrographie MFA, réalisées sur la surface de l'acier *IFTi* recuit à 800 °C avec un palier de 320 secondes et sur la surface de l'acier *IFTi* recuit à 800 °C pendant 60 secondes, après un recuit préalable de recristallisation sous hélium à 930 °C pendant 30 minutes.

### D.1 Caractéristiques géométriques de l'oxydation externe

#### D.1.1 Résultats expérimentaux sur l'acier *IFTi* recuit à 800 °C pendant 320 secondes

En réalisant un essai supplémentaire sur l'acier *IFTi* avec un palier de 320 secondes, la fraction de surface, couverte par les oxydes est voisine de 23 %. Toutefois, dans ce cas, les phénomènes sont plus complexes, car on observe deux populations de particules (très petites et grandes).

La surface est couverte de particules plutôt arrondies, de diamètres compris entre quelques nanomètres et deux à trois centaines de nanomètres, mais également d'une multitude de particules très petites, de formes allongées, semblant recouvrir le substrat (figure D.1).

Les valeurs moyennes de densité surfacique de particules, taux de couverture, diamètre équivalent et hauteur des particules pour cet essai, sont reportées dans le tableau D.1. En comparant les essais de 120 secondes (tableau 3.1) et 320 secondes, on remarque que la densité surfacique de particules ne diminue que très légèrement (si on ne compte que les particules arrondies). Il existe donc probablement une valeur limite de ce nombre à la surface. De même, le taux de couverture des particules arrondies est plus faible malgré la durée de recuit plus longue. On peut se demander quel est l'effet du phénomène qui apparaît sur le substrat entre ces particules arrondies. La valeur du diamètre moyen des particules continue sa croissance avec la durée du recuit, contrairement à leur hauteur moyenne qui diminue. Les particules formées sur la surface d'un acier recuit à 800 °C pendant 320 secondes sont donc plus aplaties que celles formées lors d'un recuit à 800 °C plus court.

|   |              |
|---|--------------|
| Température (°C) (durée du palier)                                      | 800 (320 s)  |
| Densité surfacique de particules ( $\text{ox} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ) | $21 \pm 13$  |
| Taux de couverture (%)  | $23 \pm 6$   |
| $D_{eq}$ ( $=2 \cdot R_{eq}$ ) (nm)                                     | $107 \pm 60$ |
| $H$ (nm)  | $35 \pm 18$  |

Tableau D.1 – Tableau des valeurs moyennes obtenues pour l'acier *IFTi* recuit à 800 °C pendant 320 secondes

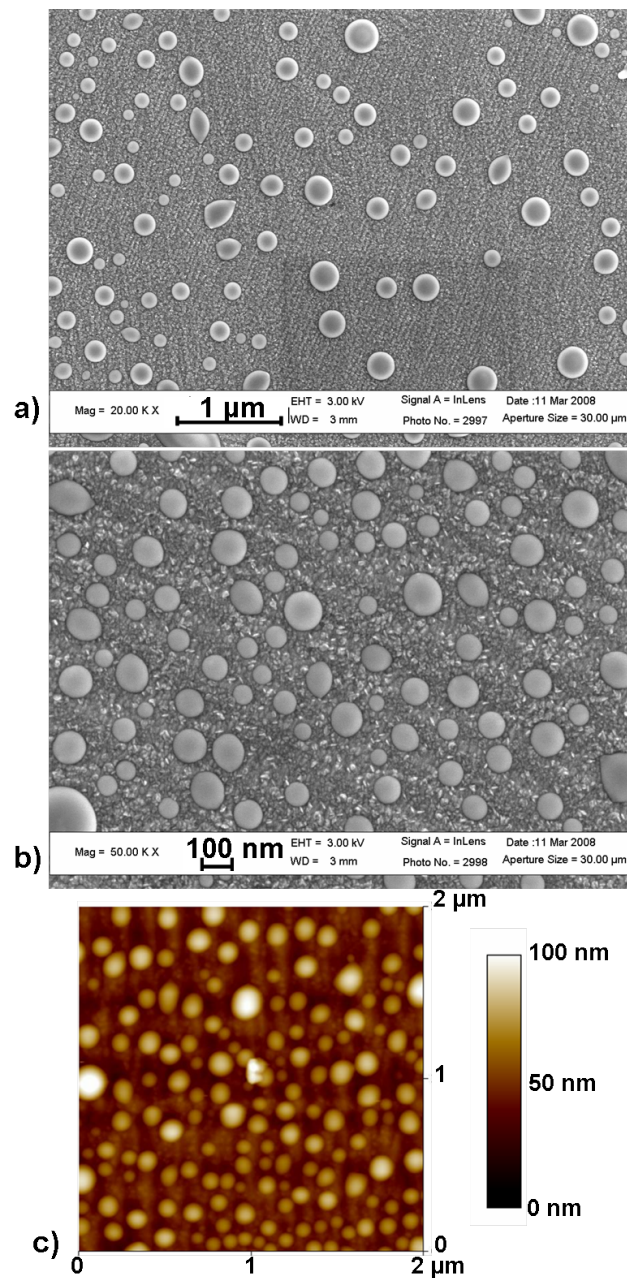


Figure D.1 – Micrographies MEB (dimensions de l'image a)  $5,65 \mu\text{m} \times 4,21 \mu\text{m}$  et b) :  $2,15 \mu\text{m} \times 1,36 \mu\text{m}$ ), c) Micrographie MFA, de la surface de l'acier *IFTi* recuit à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  avec un palier de 320 secondes

### D.1.2 Effet de la recristallisation

La surface est couverte de petites particules de tailles comprises entre quelques nanomètres et quelques dizaines de nanomètres, de formes arrondies ou polygonales (figure D.2). À cause de la petite taille de ces particules, il est difficile de procéder à une analyse d'images précise. On a cependant évalué une densité surfacique d'oxydes de quelques dizaines à quelques centaines de particules par micromètre carré, un diamètre équivalent moyen d'une quarantaine de nanomètres, une hauteur maximale de dix nanomètres pour les valeurs de hauteurs supérieures à 6 nm (en-dessous, les valeurs de ces maxima locaux sont trop proches du relief de la surface). Les particules précipitées en surface sont donc bien plus petites dans le cas d'un recuit avec recristallisation préalable que sans ce traitement initial de recristallisation. On observe à nouveau la présence, sur le substrat entre ces particules, de fines particules, sous la forme de baguettes, qui le couvrent dans sa quasi-totalité.

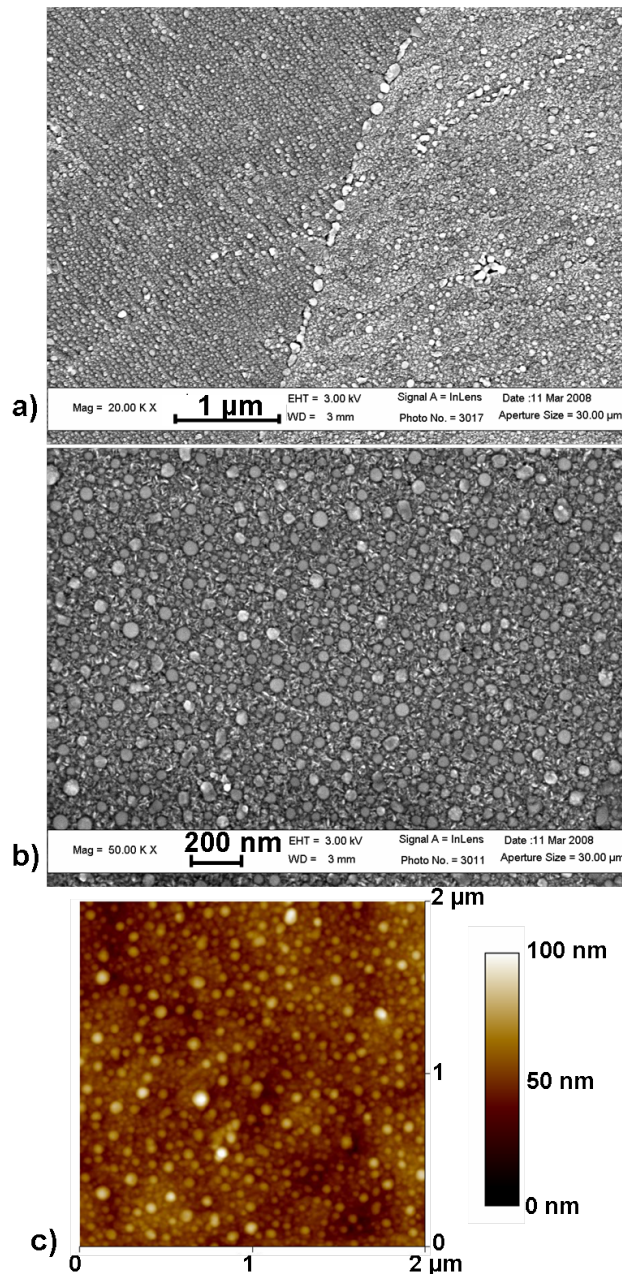


Figure D.2 – Micrographies MEB (dimensions de l'image a) :  $5,65 \mu\text{m} \times 4,21 \mu\text{m}$  et b) :  $2,15 \mu\text{m} \times 1,36 \mu\text{m}$ ), c) Micrographie MFA, de la surface l'acier *IFTi* recuit à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 60 secondes, après un recuit préalable de recristallisation sous hélium à  $930 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes

## D.2 Étude élémentaire de l'extrême surface des échantillons

### D.2.1 Comportement moyen du manganèse et du silicium

Les figures D.3 et D.4 représentent les profils SDL des teneurs massiques en manganèse et en silicium jusqu'à une profondeur de 70 nanomètres, pour les échantillons d'acier *IFTi* recuits à une température de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  sans palier,  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  avec un palier de 60 et 320 secondes, et  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  avec un palier de 60 secondes après un recuit préalable sous hélium à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , puis un nouveau polissage de la surface. Les profils SDL de l'échantillon de référence, poli miroir et non recuit, sont également présentés sur ces figures.

L'effet d'un recuit préalable sur les profils SDL du manganèse et du silicium semble amoindrir l'enrichissement à l'extrême surface par rapport à l'échantillon recuit à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 60 secondes

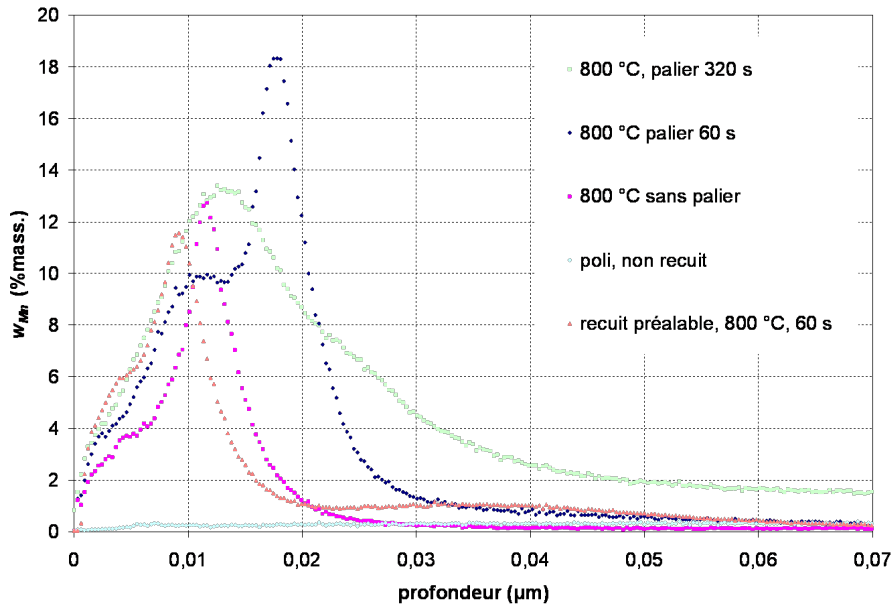


Figure D.3 – Profils SDL de la teneur massique en manganèse pour les échantillons d'acier *IFTi* recuits à une température de 800 °C sans palier, 800 °C avec un palier de 60 et 320 secondes, et 800 °C avec un palier de 60 secondes après un recuit préalable

sans recuit préalable. En effet, le pic prédominant est moins large et les maxima sont plus faibles, tout en conservant l'allure globale. On remarque cependant, pour le manganèse et le silicium, l'existence d'une nouvelle composante très étalée et de faible amplitude, entre 20 et 60 nanomètres de profondeur, avec l'existence d'un maximum local avoisinant 40 nanomètres. Les micrographies MEB de la figure D.2a-b représentant la surface de l'acier ayant été soumis à ce double recuit, montre une surface plus complexe que précédemment, où apparaissent de très fines particules sur le substrat. Cette nouvelle composante pourrait donc s'expliquer par la présence d'un nouveau phénomène d'oxydation, qui apparaît lors de ce traitement, localisé entre les particules, et qui semble couvrir la quasi-totalité de la surface.

D'après la courbe obtenue sur un acier *IFTi* recuit à 800 °C pendant 320 secondes, la teneur massique en manganèse et en silicium entre 20 et 70 nanomètres, est encore conséquente et très supérieure aux teneurs massiques en manganèse et en silicium dans le cœur de l'acier (0,45 % et 0,08 %). Bien que la hauteur maximale des oxydes soit de l'ordre de 14 nanomètres dans ce cas-là, la présence de cet enrichissement élémentaire en surface pourrait aussi expliquer l'apparition, à la surface de l'acier, d'un phénomène nouveau, illustré sur les micrographies MEB de la figure D.1a-b correspondant à la surface de l'acier recuit à 800 °C pendant 320 secondes (sans recuit préalable). Sur ces images, s'ajoute à la présence de particules de la forme de calotte sphérique, un phénomène de surface, sur le substrat entre ces particules.

On peut donc se demander si ces contraintes de traitement thermique supplémentaires, qu'elles consistent en une très longue durée ou un double recuit, ne génèrent pas un enrichissement en surface tel qu'un nouveau phénomène s'ajoute à celui étudié jusque-là, ou bien s'il s'agit d'erreurs expérimentales.

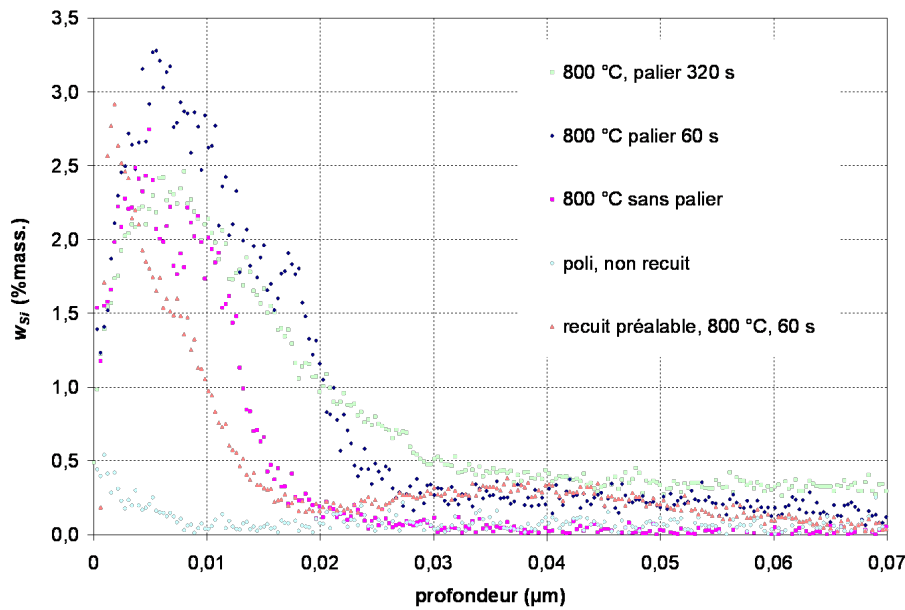


Figure D.4 – Profils SDL de la teneur massique en silicium pour les échantillons d'acier *IFTi* recuits à une température de 800 °C sans palier, 800 °C avec un palier de 60 et 320 secondes, et 800 °C avec un palier de 60 secondes après un recuit préalable

### D.3 Oxydation interne

Les figures D.5, D.6, D.7 et D.8 représentent les profils SDL du manganèse (en teneur massique), du silicium (en teneur massique), de l'aluminium (en intensité) et du bore (en intensité) pour des recuits à 800 °C pendant 0, 60 et 320 secondes, et un recuit à 800 °C pendant 60 secondes, ayant été soumis à un recuit préalable à 930 °C pendant 30 minutes sous helium puis à un polissage afin de s'affranchir de la couche d'oxydes formée.

#### D.3.1 Comportement moyen du manganèse et du silicium en profondeur au cours du recuit

D'après les profils de la figure D.5, l'allure des courbes est similaire. L'effet du traitement de recristallisation semble cependant atténuer le phénomène d'oxydation. En effet, la profondeur d'oxydation définie par Wagner, est alors de l'ordre de 0,11  $\mu\text{m}$  (au lieu des 0,15  $\mu\text{m}$  sans recuit préalable) et la teneur massique minimale est de l'ordre de 0,12 % en masse (au lieu de 0,08 % en masse sans recuit préalable).



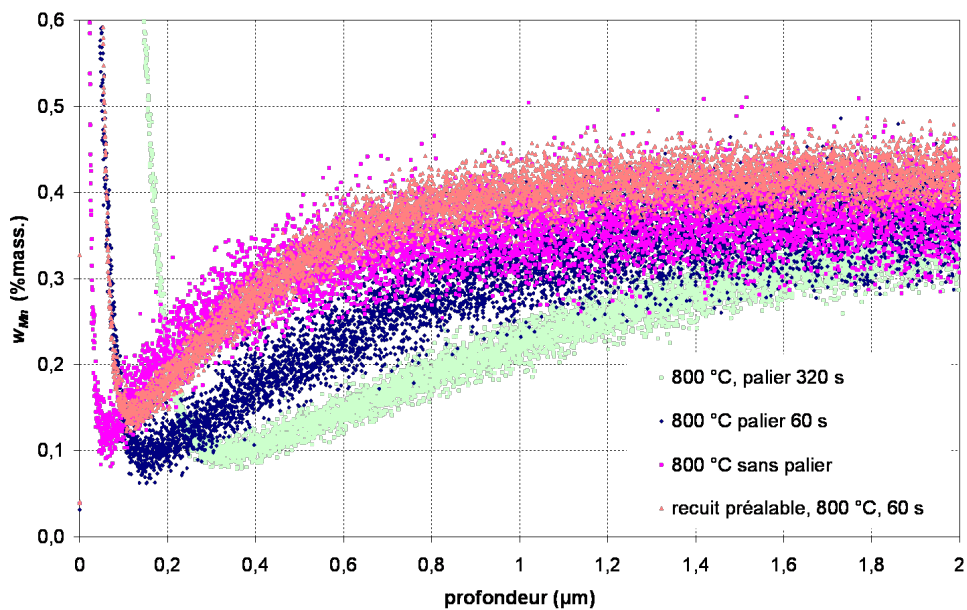


Figure D.5 – Évolution de la teneur massique de manganèse en fonction de la profondeur érodée pour les essais réalisés sur le palier (0, 60 et 320 secondes) et pour l'acier recuit à 800 °C pendant 60 secondes après un recuit préalable

Les profils SDL du silicium réalisés sur les échantillons recuits à 0, 60 et 320 secondes évoluent vers les profondeurs croissantes (figure D.6), ce qui est conforme aux observations précédentes. L'effet du phénomène d'oxydation interne dans l'acier recuit augmente donc avec la durée du palier. Le bruit de ces mesures rend cependant difficile la localisation précise des coordonnées du minimum des profils de concentration. S'agissant des essais recuits pendant 320 secondes ou recuits deux fois, on observe l'existence d'un pic très marqué, précédant la valeur minimale de la courbe, dont la largeur s'étale entre 0,02 et 0,11  $\mu\text{m}$  pour le double recuit, et entre 0,05 et 0,25  $\mu\text{m}$  pour l'essai recuit avec un palier de 320 secondes.

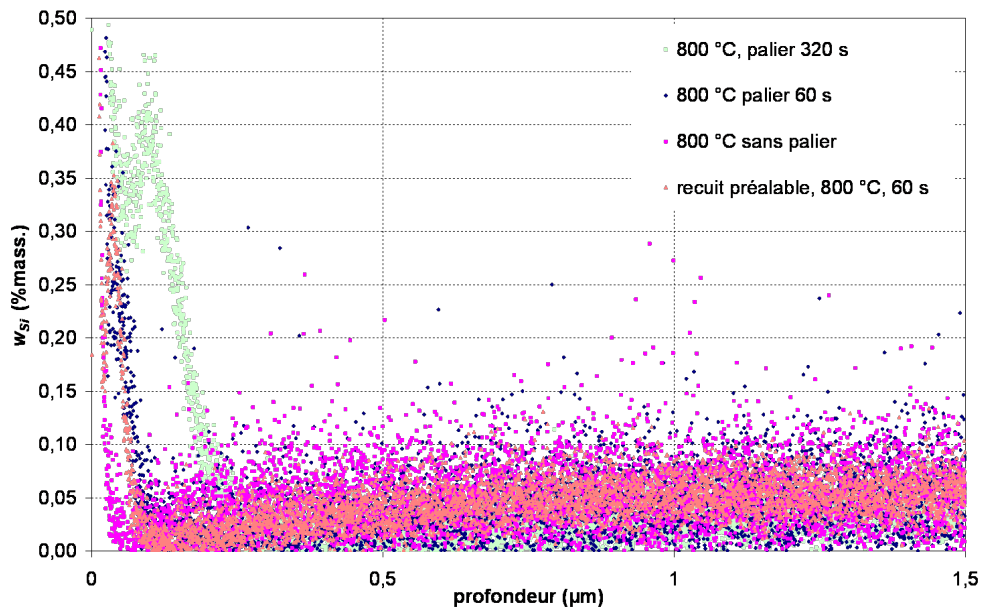


Figure D.6 – Évolution de la teneur massique en silicium en fonction de la profondeur érodée pour les essais réalisés sur le palier (0, 60 et 320 secondes) et pour l'acier recuit à 800 °C pendant 60 secondes après un recuit préalable

### D.3.2 Comportement en profondeur de l'aluminium et du bore de l'acier IFTi au cours du recuit

Les mesures SDL réalisées sur les échantillons recuits à 800 °C pendant 60 secondes, avec et sans recuit préalable de recristallisation, présentent un comportement similaire dans le cas de l'aluminium (figure D.7). Le tableau D.2 présente les coordonnées du minimum (intensité du signal d'aluminium minimale, profondeur correspondante) de chacune des quatre courbes. On note que la profondeur d'oxydation augmente avec la durée du recuit. Les coordonnées de ce minimum dans le cas des recuits à 800 °C pendant 60 secondes, avec et sans recuit préalable de recristallisation, sont voisines.

Cependant, alors que l'allure de la courbe obtenue sur l'échantillon recuit à 800 °C sans palier présente une évolution classique des phénomènes de diffusion interne, les graphes correspondant aux trois autres essais (60, 320 secondes, double recuit) mettent en évidence l'existence d'un pic, très marqué dans le cas du recuit le plus long (sa largeur s'étale sur une profondeur de 0,47 µm, entre 0,06 et 0,53 micromètres de profondeur). Cette composante a une largeur d'environ 0,17 µm à une profondeur comprise entre 0,03 et 0,2 micromètres, pour les échantillons recuits à 800 °C pendant 60 secondes, avec et sans recuit préalable de recristallisation.

|                                       | I (Al) minimale (u. a.) | Profondeur (µm) |
|---------------------------------------|-------------------------|-----------------|
| <b>800 °C</b>                         | $2,0 \cdot 10^{-4}$     | 0,10            |
| <b>800 °C, 60 s</b>                   | $1,6 \cdot 10^{-4}$     | 0,20            |
| <b>800 °C, 320 s</b>                  | $1,75 \cdot 10^{-4}$    | 0,53            |
| <b>recuit préalable, 800 °C, 60 s</b> | $2,0 \cdot 10^{-4}$     | 0,21            |

Tableau D.2 – Coordonnées du minimum des graphes de la figure D.7 (Intensité du signal d'aluminium minimale, profondeur correspondante)



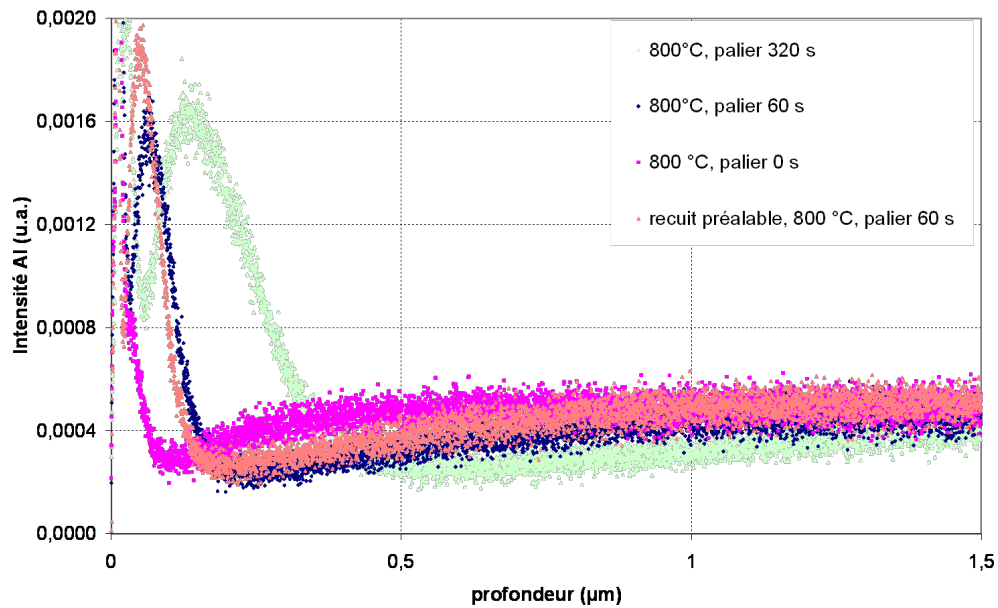


Figure D.7 – Évolution de l'intensité du signal d'aluminium en fonction de la profondeur érodée pour les essais réalisés sur le palier (0, 60 et 320 secondes) et pour l'acier recuit à 800 °C pendant 60 secondes après un recuit préalable

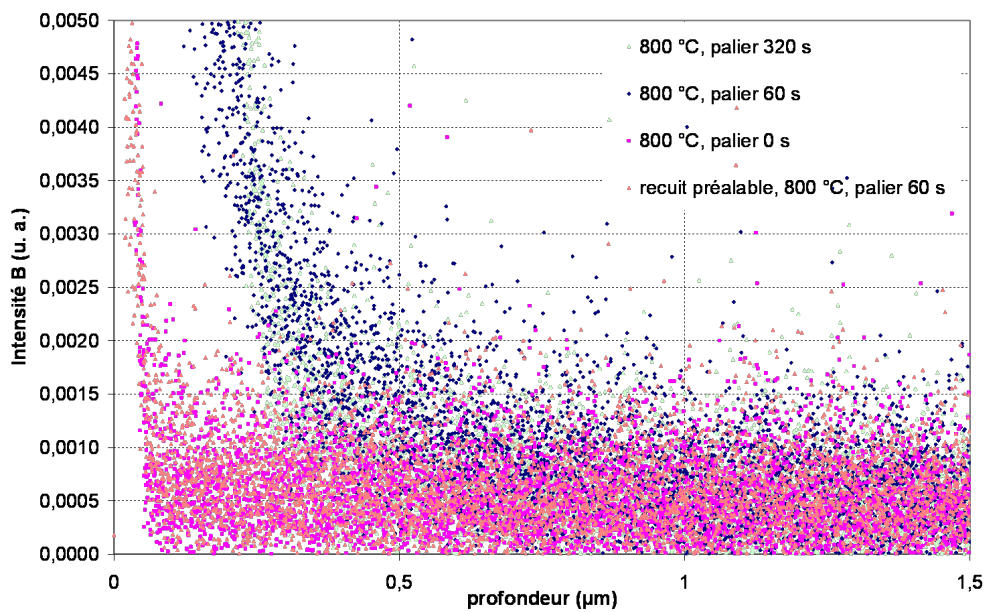


Figure D.8 – Évolution de l'intensité du signal du bore en fonction de la profondeur érodée pour les essais réalisés sur le palier (0, 60 et 320 secondes) et pour l'acier recuit à 800 °C pendant 60 secondes après un recuit préalable

La recristallisation ne semble pas avoir d'influence à cette échelle sur les profils SDL du bore, puisque les profils à 800 °C avec un palier de 60 secondes, avec et sans recristallisation préalable, sont très proches (figure D.8).