



# Evolution de l'état de précipitation au cours de l'austénitisation d'aciers microalliés au vanadium et au niobium

Daniel Acevedo-Reyes

## ► To cite this version:

Daniel Acevedo-Reyes. Evolution de l'état de précipitation au cours de l'austénitisation d'aciers microalliés au vanadium et au niobium. Mécanique [physics.med-ph]. INSA de Lyon, 2007. Français. NNT: . tel-00511332

**HAL Id: tel-00511332**

**<https://theses.hal.science/tel-00511332>**

Submitted on 24 Aug 2010

**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.

Thèse

# Evolution de l'état de précipitation au cours de l'austénitisation d'aciers microalliés au vanadium et au niobium

présentée devant  
L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

pour obtenir  
le grade de docteur

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon.

.....  
Spécialité : Matériaux

par  
Daniel ACEVEDO REYES  
Soutenue le 30 janvier 2007 devant la Commission d'examen

## Jury

---

|                   |                    |
|-------------------|--------------------|
| MAUGIS Philippe   | Président          |
| GAUTIER Elisabeth | Rapporteur         |
| DESCHAMPS Alexis  | Rapporteur         |
| EPICIER Thierry   | Directeur de thèse |
| PEREZ Michel      | Directeur de thèse |
| DIERICKX Pierre   | Examineur          |
| SOURMAIL Thomas   | Membre invité      |



# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur Jean-Yves Cavaillé, Directeur du Laboratoire du Groupe d'Etudes de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux (GEMPPM) dans lequel ce travail a été conduit.

Je remercie également Elisabeth Gautier et Alexis Deschamps qui ont accepté de rapporter ce travail.

Ce travail a pu être réalisé grâce à l'aide de nombreuses personnes, à la fois du GEMPPM et du CREAS. Je voudrais plus particulièrement remercier chaleureusement :

- Michel pour toutes les discussions constructives, pour tes conseils, et surtout pour ton soutien tout au long de ces trois ans. Il est difficile d'imaginer le résultat de ce travail sans l'apport de ton optimisme contagieux (j'ai appris à voir que c'est génial alors que c'est horrible).
- Thierry, pour avoir partagé avec moi toutes tes compétences en microscopie, et m'avoir accordé ta confiance tout au long de ces trois ans de travail en commun.
- Tous les membres du CECM et notamment Gilbert Thollet et Annie Malchère pour leur disponibilité et leur aide en microscopie
- Au 303, Catherine pour son aide et sa sympathie lors des longues journées de microscopie passées ensemble; Jérôme pour son accueil et sa disponibilité tout au long de ma thèse, enfin à toute l'équipe (Eric, Jean-Yves, Arnaud, Viviane, Alain, Kader, Alain, JC, Henry, Emilie, Fabien, Andrew, Sébastien, ....) pour la bonne ambiance qui régnait au sein de l'équipe.
- Au GEMPPM, toutes les personnes avec qui j'ai pu discuter, ainsi que le personnel administratif et technique.
- Au CREAS, je souhaite tout d'abord remercier Pierre de m'avoir toujours accueilli dans une bonne ambiance. Je tiens à remercier également Fabien pour s'être autant investi dans ce travail, pour ses conseils et ses critiques toujours constructives, et pour son rôle de parrain à mon arrivée au CREAS. Je remercie tous ceux qui ont participé à cette étude (microscopie, analyses chimiques, modélisation, métallographie, traitements thermiques, ...). Enfin, je remercie Fabien, Boris, Christophe, Miha, Romain et l'ensemble du CREAS pour leur accueil et leur soutien à la fin de ma thèse.

Enfin, je remercie Jeanne de m'avoir soutenu (et supporté) pendant les deux dernières années.



# Table des matières

|                                   |          |
|-----------------------------------|----------|
| <b>Introduction Générale.....</b> | <b>1</b> |
|-----------------------------------|----------|

|                                                                             |          |
|-----------------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>Chapitre 1 : Précipitation dans les systèmes Fe-V-C et Fe-V-Nb-C....</b> | <b>5</b> |
|-----------------------------------------------------------------------------|----------|

|                                                                        |           |
|------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1.1. Précipitation et Réversion de carbures MC.....</b>             | <b>6</b>  |
| 1.1.1. Précipitation.....                                              | 6         |
| 1.1.2. Le phénomène de réversion .....                                 | 8         |
| <b>1.2. Les systèmes Fe-V-C et Fe-Nb-C .....</b>                       | <b>10</b> |
| 1.2.1. Le fer et l'austénite.....                                      | 11        |
| 1.2.2. Les diagrammes d'équilibre des systèmes Fe-(V,Nb,C) .....       | 13        |
| <b>1.3. Précipitation des carbures de vanadium et de niobium .....</b> | <b>17</b> |
| 1.3.1. Propriétés physiques et mécaniques .....                        | 17        |
| 1.3.2. Structure cristalline .....                                     | 17        |
| 1.3.3. Relation d'orientation avec la matrice .....                    | 19        |
| 1.3.4. Produits de solubilité.....                                     | 20        |
| 1.3.5. Données expérimentales de diffusion .....                       | 25        |
| 1.3.6. Energie d'interface.....                                        | 27        |

|                                                                                                                   |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Chapitre 2 : Suivi de l'état de précipitation lors de la réversion d'un alliage modèle ternaire FeCV. ....</b> | <b>29</b> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|

|                                                                              |           |
|------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>2.1. Matériau et traitements thermiques.....</b>                          | <b>31</b> |
| 2.1.1. Alliage modèle FeCV .....                                             | 31        |
| 2.1.2. Traitements thermiques effectués.....                                 | 33        |
| 2.1.3. Préparation des échantillons .....                                    | 34        |
| <b>2.2. Caractérisation de la microstructure .....</b>                       | <b>37</b> |
| 2.2.1. Techniques expérimentales .....                                       | 37        |
| 2.2.2. Observations qualitatives de la microstructure des échantillons ..... | 38        |
| 2.2.3. Cristallographie des précipités .....                                 | 41        |

|                                                                                                     |                                                                           |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>2.3.</b>                                                                                         | <b>Evolution de la distribution de taille des particules .....</b>        | <b>44</b> |
| 2.3.1.                                                                                              | Techniques expérimentales utilisées .....                                 | 44        |
| 2.3.2.                                                                                              | Résultats.....                                                            | 49        |
| <b>2.4.</b>                                                                                         | <b>Evolution de la fraction volumique précipitée .....</b>                | <b>52</b> |
| 2.4.1.                                                                                              | Méthodes expérimentales proposées .....                                   | 53        |
| 2.4.2.                                                                                              | Résultats et conséquences sur le produit de solubilité.....               | 55        |
| 2.4.3.                                                                                              | Détermination du produit de solubilité .....                              | 57        |
| <b>2.5.</b>                                                                                         | <b>Conclusions du chapitre .....</b>                                      | <b>59</b> |
| <br><b>Chapitre 3 : Modélisation de la précipitation-réversion d'un alliage modèle FeCV..... 61</b> |                                                                           |           |
| <b>3.1.</b>                                                                                         | <b>Thermodynamique de précipitation des carbures VC<sub>x</sub> .....</b> | <b>62</b> |
| 3.1.1.                                                                                              | Enthalpie libre de la matrice .....                                       | 63        |
| 3.1.2.                                                                                              | Enthalpie libre des précipités.....                                       | 64        |
| 3.1.3.                                                                                              | Equilibre thermodynamique et produit de solubilité.....                   | 65        |
| 3.1.4.                                                                                              | Effet de Gibbs-Thomson.....                                               | 67        |
| 3.1.5.                                                                                              | Force motrice de précipitation .....                                      | 68        |
| <b>3.2.</b>                                                                                         | <b>Présentation du modèle proposé .....</b>                               | <b>68</b> |
| 3.2.1.                                                                                              | Revue bibliographique.....                                                | 69        |
| 3.2.2.                                                                                              | Hypothèses du modèle .....                                                | 70        |
| 3.2.3.                                                                                              | Equation de germination.....                                              | 71        |
| 3.2.4.                                                                                              | Croissance des particules .....                                           | 74        |
| <b>3.3.</b>                                                                                         | <b>Application à la réversion dans un alliage FeCV.....</b>               | <b>77</b> |
| 3.3.1.                                                                                              | Influence des paramètres .....                                            | 77        |
| 3.3.2.                                                                                              | Comparaison avec les résultats expérimentaux .....                        | 84        |
| <b>3.4.</b>                                                                                         | <b>Conclusions du chapitre .....</b>                                      | <b>91</b> |
| <br><b>Chapitre 4 : Cinétiques de réversion dans un alliage quaternaire FeCVNb..... 93</b>          |                                                                           |           |
| <b>4.1.</b>                                                                                         | <b>Contexte de l'étude .....</b>                                          | <b>94</b> |
| 4.1.1.                                                                                              | Problématique de la chimie des carbures .....                             | 94        |
| 4.1.2.                                                                                              | Etude bibliographique .....                                               | 95        |

|                                                                                                 |                |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| <b>4.2. Matériau et traitements thermiques .....</b>                                            | <b>98</b>      |
| 4.2.1. Composition choisie .....                                                                | 98             |
| 4.2.2. Caractérisation de l'état <i>Brut De Réception</i> .....                                 | 100            |
| 4.2.3. Traitements thermiques effectués.....                                                    | 103            |
| <b>4.3. Suivi de l'évolution de l'état de précipitation .....</b>                               | <b>104</b>     |
| 4.3.1. Etude générale de la microstructure .....                                                | 105            |
| 4.3.2. Evolution de la fraction volumique .....                                                 | 107            |
| 4.3.3. Chimie des particules .....                                                              | 112            |
| 4.3.4. Evolution de la taille des particules .....                                              | 114            |
| 4.3.5. Perspectives et conclusions de l'étude expérimentale.....                                | 116            |
| <b>4.4. Thermodynamique de précipitation : alliage FeCVNb .....</b>                             | <b>119</b>     |
| 4.4.1. Enthalpie de la matrice.....                                                             | 120            |
| 4.4.2. Enthalpie du précipité (V,Nb)C.....                                                      | 121            |
| 4.4.3. Equilibre thermodynamique .....                                                          | 121            |
| 4.4.4. Effet de Gibbs Thomson .....                                                             | 123            |
| 4.4.5. Force motrice de précipitation .....                                                     | 124            |
| <b>4.5. Modélisation de la précipitation-réversion dans un alliage FeCVNb ..</b>                | <b>124</b>     |
| 4.5.1. Description du modèle .....                                                              | 124            |
| 4.5.2. Résultats de modélisation .....                                                          | 128            |
| 4.5.3. Synthèse de la modélisation. ....                                                        | 138            |
| <b>4.6. Conclusions du chapitre .....</b>                                                       | <b>139</b>     |
| <br><b>Chapitre 5 : Application aux cinétiques de réversion d'une nuance industrielle. ....</b> | <br><b>141</b> |
| <b>5.1. Acier à ressorts : nuance 60SiCrV7+Nb .....</b>                                         | <b>142</b>     |
| 5.1.1. Composition de la nuance .....                                                           | 142            |
| 5.1.2. Rôle du microalliage dans la nuance choisie .....                                        | 142            |
| 5.1.3. Etudes préalables sur cette nuance .....                                                 | 144            |
| <b>5.2. Traitements thermiques et techniques expérimentales .....</b>                           | <b>145</b>     |
| 5.2.1. Traitements thermiques effectués.....                                                    | 145            |
| 5.2.2. Méthodes expérimentales.....                                                             | 146            |
| <b>5.3. Résultats et discussion .....</b>                                                       | <b>148</b>     |
| 5.3.1. Microstructure et taille de grain.....                                                   | 148            |
| 5.3.2. Evolution de la fraction précipitée .....                                                | 150            |
| 5.3.3. Etude microscopique de l'état de précipitation .....                                     | 152            |
| 5.3.4. Synthèse de l'étude expérimentale.....                                                   | 161            |



|                                                      |                                                                      |            |
|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>5.4.</b>                                          | <b>Modélisation de la réversion de la nuance 60SiCrV7 + Nb .....</b> | <b>162</b> |
| 5.4.1.                                               | Comparaison de la modélisation et des résultats expérimentaux .....  | 162        |
| 5.4.2.                                               | Influence de la composition et du rayon moyen.....                   | 164        |
| 5.4.3.                                               | Perspectives pour la modélisation de la réversion .....              | 170        |
| <b>5.5.</b>                                          | <b>Conclusions du chapitre .....</b>                                 | <b>170</b> |
| <br><b>Conclusion générale et perspectives .....</b> |                                                                      | <b>173</b> |
| <br><b>Références Bibliographiques .....</b>         |                                                                      | <b>179</b> |
| <br><b>Annexes .....</b>                             |                                                                      | <b>189</b> |

# Introduction Générale

## Rôle de la précipitation dans les *aciers spéciaux*

La société ASCOMETAL fabrique des *aciers spéciaux* destinés à une large gamme d'applications différentes, notamment dans le domaine de l'automobile. Sous l'appellation *aciers spéciaux*, on désigne les aciers spécialement étudiés et optimisés pour répondre à des propriétés particulières soit dans les opérations de mise en forme, soit dans l'utilisation finale. Leurs propriétés spécifiques dépendent de la structure, des propriétés des constituants, et de leur répartition ; mais également du procédé de fabrication, et notamment du type de traitement appliqué : thermique, thermomécanique (par exemple le forgeage), ou thermochimique (par exemple la cémentation) [Béranger 1994].

En fonction de la composition et des divers procédés de fabrication, il est possible de satisfaire des demandes adaptées en termes de propriétés d'emploi ou de mise en œuvre. Ainsi, on peut définir plusieurs familles d'*aciers spéciaux* : aciers à usinage facilité, aciers pour traitements thermiques classiques, aciers pour traitements de surface, aciers à ressorts, aciers pour l'abrasion...

A titre d'exemple, nous détaillerons les traitements appliqués sur deux de ces familles, couramment fabriquées par ASCOMETAL : les aciers dits à *ressorts* et les aciers dits de *pignonnerie* :

- Acier à *ressort* utilisé à l'état trempé dans la masse et revenu :

Dans cette gamme d'aciers, le choix de la nuance est un compromis entre diverses propriétés telles qu'une résistance et une limite d'élasticité élevées, une résilience aussi élevée que possible, et une bonne tenue en fatigue. L'acier brut de laminage subit une austénitisation isotherme pendant laquelle il est enroulé, puis il est trempé pour obtenir une microstructure martensitique. L'ajout de chrome permet d'augmenter la trempabilité, et donc de tremper à cœur de plus grosses pièces. L'ajout de vanadium permet de réduire la fragilité en contrôlant la croissance du grain austénitique. L'état trempé est ensuite revenu à une température inférieure à 500°C.

- Acier pour traitement de surface utilisé en pignonnerie :

Les aciers destinés à un traitement de cémentation contiennent généralement une teneur en carbone peu élevée allant globalement de 0.1 % à 0.3 % en poids. Le choix de la nuance est dicté par les propriétés d'usage recherchées (trempabilité Jominy par exemple). Le laminage à chaud est suivi d'une étape de forgeage à chaud (1200-1300°C pendant environ 3 minutes) et d'un refroidissement à l'air. La structure obtenue (de type bainite-ferrite-perlite) subit ensuite un recuit isotherme au-dessus de la température Ac<sub>3</sub>, suivi d'un refroidissement jusqu'au nez perlitique et d'un maintien à cette température pendant 2 heures (microstructure ferrito-perlitique). Enfin, on effectue un traitement thermochimique de cémentation à haute température (entre 920°C et 1050°C) suivi d'une trempe.

Afin d'obtenir les propriétés d'emploi souhaitées, il est fréquent d'ajouter des éléments de microalliage tels que Al, Ti, V ou Nb seuls, ou en combinaison, selon le type de nuance et les propriétés d'emploi recherchées. Ces éléments précipitent sous forme de carbures, de nitrures ou de carbonitrures. En fonction de leur nature et du moment où ils sont formés, ils contribuent à l'optimisation des propriétés finales du matériau selon différents mécanismes :

- Les carbonitrures qui précipitent dans l'austénite, et ceux qui sont stables à haute température, limitent la croissance du grain austénitique lors des traitements d'austénitisation. Ceci entraîne des microstructures fines et homogènes qui améliorent, entre autres, la ductilité du matériau final.
- La précipitation interphase qui a lieu lors de la transformation  $\alpha/\gamma$  conduit à des alignements réguliers de particules ; ce type de précipitation est observé lorsque l'interface austénite-ferrite se déplace lentement, et contribue au durcissement structural du matériau.
- La précipitation dans la ferrite conduit à une dispersion uniforme de particules fines qui contribuent au durcissement structural du matériau.
- Enfin, les éléments de microalliage peuvent avoir des interactions avec les éléments chimiques introduits lors des traitements thermochimiques de type cémentation ou carbonituration.

## Contexte et problématique de l'étude

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un projet plus général de la société ASCOMETAL visant à relier les propriétés mécaniques finales des aciers à leur composition et à leur histoire thermique, en fonction de l'évolution de l'état de précipitation. Un outil capable de prédire l'évolution d'un état de précipitation lors des différents traitements d'élaboration et de mise en œuvre permettrait :

- l'optimisation des teneurs en éléments d'alliages, et donc la réduction des coûts.
- l'optimisation des traitements thermiques, thermomécaniques ou thermochimiques.
- à terme, une aide à la conception de nouvelles nuances, en reliant l'évolution de l'état de précipitation aux transformations de phase et aux caractéristiques mécaniques du matériau.

Cependant, il existe peu d'études concernant l'évolution de l'état de précipitation lors du procédé de fabrication et de mise en forme d'*aciers spéciaux* à teneur moyenne en carbone (environ 0.5 % en poids). Les phénomènes qui rentrent en jeu au cours de ces traitements sont très complexes puisqu'ils combinent la germination, la croissance, la dissolution et la coalescence des précipités ; il convient donc d'aborder cette problématique par étapes.

Nous nous sommes volontairement limités à l'étude de la remise en solution de carbonitrures existants lors de maintiens isothermes en phase austénitique. Ce type de traitement intervient dans un grand nombre de procédés et présente un intérêt industriel majeur, qui est de garantir une taille de grain fine lors des traitements à haute température par l'intermédiaire de l'état de précipitation. L'austénitisation conduit à la réversion de l'état de précipitation : les principaux mécanismes qui ont lieu sont la croissance et la coalescence des précipités (croissance, décroissance et dissolution des particules).

La présence de plusieurs éléments de microalliage peut entraîner la formation de plusieurs familles de précipités : des carbonitrides mixtes, des carbonitrides indépendants ou des structures de type cœur-coquille. De plus, leur composition chimique peut évoluer lors de l'austénitisation. Nous avons donc choisi d'étudier, dans un premier temps, l'interaction entre le vanadium, le niobium, et le carbone. Le choix de ces éléments a été fait suivant les critères suivants :

- Le vanadium est couramment utilisé dans les nuances d'aciers destinées à la fabrication de ressorts fortement sollicités (à structure trempée-revenue) parce qu'il contribue à augmenter la dureté et à réduire la fragilité.
- Le niobium forme des carbures plus stables à haute température que le vanadium ; il peut donc être utilisé pour le contrôle de la taille de grain à des températures plus élevées. De plus, en présence de vanadium, il est probable d'obtenir des carbures mixtes dont la chimie, et son évolution en réversion, sont peu connues.
- Dans ce travail, seul le cas des carbures sera traité pour ne prendre en compte que l'interaction entre les éléments carburigènes. En effet, dans le cas des carbonitrides, la détermination expérimentale du rapport C/N au sein des précipités nécessite la mise en oeuvre de techniques expérimentales lourdes comme la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons en microscopie électronique en transmission sur des répliques d'extraction ne contenant ni azote ni carbone.

Le but de cette thèse est de proposer un modèle capable de prédire les cinétiques de réversion d'un état de précipitation donné de carbures de vanadium et de niobium, en considérant notamment l'évolution de la composition chimique des particules.

## Méthodologie

Le travail nécessaire à la construction d'un tel outil de prédiction comporte deux volets indissociables :

- (i) La caractérisation expérimentale détaillée de l'état de précipitation, en termes de structure, chimie, fraction volumique, et distribution de taille. Ces données sont indispensables pour le choix et la validation de l'approche de modélisation.
- (ii) La compréhension et la modélisation des différents mécanismes mis en jeu lors de la réversion d'un état de précipitation (croissance et coalescence), qui peut être composé d'un ou de plusieurs éléments de microalliage. La prise en compte de l'évolution de la taille et de la chimie des particules implique l'utilisation d'un modèle par classes de précipités.

Pour mener à bien la partie expérimentale nous combinerons différentes techniques de pointe :

- La microscopie électronique en transmission et les techniques associées permettront l'étude de la structure cristallographique et de la chimie des précipités par analyse EDX. De plus, nous explorerons les possibilités de la méthode d'imagerie HAADF pour mesurer la composition chimique des carbures
- La microscopie électronique à balayage sera utilisée pour la détermination des distributions de taille. Un intérêt particulier sera porté à la comparaison du mode

STEM en microscopie électronique à balayage au mode HAADF en microscopie électronique en transmission.

- Des techniques expérimentales plus globales seront utilisées pour la détermination de la fraction volumique des précipités, par exemple le dosage de phases précipitées après dissolution contrôlée de la matrice.

Notre démarche consiste à complexifier progressivement l'étude en commençant par travailler sur un alliage modèle FeCV. L'étude des cinétiques de réversion de cet alliage permettra d'une part, de valider les techniques expérimentales proposées pour la caractérisation des différents paramètres de l'état de précipitation, et d'autre part, de valider le modèle proposé dans le cas d'un carbure binaire, et les paramètres thermodynamiques du carbure VC. Ensuite, l'étude d'un alliage modèle FeCVNb permettra d'identifier le type de précipités formés en présence de deux éléments de microalliage, et de modéliser la réversion de carbures plus complexes. Les deux alliages modèles étudiés sont des alliages de haute pureté (les teneurs en tous les autres éléments sont inférieures à 5 ppm).

Enfin, les différentes techniques expérimentales et les approches de modélisation seront appliquées au cas d'une nuance dédiée à la fabrication d'aciers à ressorts (60SiCrV7 + Nb).

## Présentation du manuscrit

Le Chapitre 1 est consacré à la définition des phénomènes de précipitation et de réversion, et à une brève étude bibliographique des connaissances disponibles sur les systèmes considérés dans cette étude.

Le Chapitre 2 présente la caractérisation expérimentale de la réversion dans le système FeCV. Nous commencerons par présenter l'alliage modèle et les différents traitements thermiques effectués. Puis, nous détaillerons les différentes techniques expérimentales utilisées. Enfin, nous présenterons les résultats, qui seront par la suite utilisés pour la validation de l'approche de modélisation.

Dans le Chapitre 3 nous présenterons l'étude thermodynamique de la précipitation de VC dans un système FeCV ainsi que le modèle qui nous permet de décrire les cinétiques de réversion des carbures. Les prédictions obtenues seront confrontées aux résultats expérimentaux obtenus dans le Chapitre 2.

Le Chapitre 4 est dédié à l'étude des cinétiques de réversion dans l'alliage modèle FeCVNb. Après une étude bibliographique sur la problématique de la composition chimique des carbures formés, nous présenterons les résultats de la caractérisation de l'état de précipitation et de son évolution lors des réversions effectuées. Par la suite, nous présenterons les différentes approches de modélisation proposées pour ce système, et nous comparerons les résultats expérimentaux aux prédictions obtenues avec le modèle.

Enfin, dans le Chapitre 5 nous allons appliquer les différentes techniques expérimentales et l'approche de modélisation à la nuance industrielle d'aciers à ressorts.

## **Chapitre 1 : Précipitation dans les systèmes Fe-V-C et Fe-V-Nb-C ....5**

|             |                                                                   |           |
|-------------|-------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1.1.</b> | <b>Précipitation et Réversion de carbures MC .....</b>            | <b>6</b>  |
| 1.1.1.      | Précipitation .....                                               | 6         |
| 1.1.2.      | Le phénomène de réversion .....                                   | 8         |
| <b>1.2.</b> | <b>Les systèmes Fe-V-C et Fe-Nb-C .....</b>                       | <b>10</b> |
| 1.2.1.      | Le fer et l'austénite .....                                       | 11        |
| 1.2.2.      | Les diagrammes d'équilibre des systèmes Fe-(V,Nb,C) .....         | 13        |
| <b>1.3.</b> | <b>Précipitation des carbures de vanadium et de niobium .....</b> | <b>17</b> |
| 1.3.1.      | Propriétés physiques et mécaniques .....                          | 17        |
| 1.3.2.      | Structure cristalline .....                                       | 17        |
| 1.3.3.      | Relation d'orientation avec la matrice .....                      | 19        |
| 1.3.4.      | Produits de solubilité .....                                      | 20        |
| 1.3.5.      | Données expérimentales de diffusion .....                         | 25        |
| 1.3.6.      | Energie d'interface .....                                         | 27        |



# Chapitre 1 : Précipitation dans les systèmes Fe-V-C et Fe-V-Nb-C

Ce chapitre a pour but de définir les phénomènes de précipitation et de réversion, ainsi que d'exposer les connaissances disponibles aujourd'hui sur les systèmes considérés dans cette étude, et nécessaires à la modélisation de la précipitation.

Dans un premier temps, nous détaillerons les phénomènes de précipitation et de réversion de façon à introduire la terminologie qui sera utilisée pour décrire les mécanismes mis en jeu lors d'une réversion.

Ensuite, nous présenterons les données thermodynamiques et cristallographiques de la phase austénite, ainsi que les diagrammes de phase des différents systèmes concernés par cette étude.

Enfin, nous définirons les différents paramètres intervenant dans les phénomènes de précipitation et de réversion (produit de solubilité, énergie d'interface, coefficients de diffusion), et nous présenterons les différentes valeurs proposées dans la littérature pour nos systèmes d'études.



## 1.1. Précipitation et Réversion de carbures MC

Un état de précipitation peut être caractérisé à tout instant par la fraction transformée (ou fraction volumique), la densité de précipités et la distribution de taille des particules. Dans un souci de simplification, il est d'usage de remplacer l'évolution de la distribution de taille par celle du rayon moyen des particules.

De plus, la théorie classique de la germination permet de définir le *rayon critique*  $R^*$  qui constitue un rayon dit 'd'équilibre' ; c'est à dire que les précipités qui ont un rayon supérieur à  $R^*$  sont 'stables' (ou sur-critiques) et ont tendance à croître, alors que les précipités dont le rayon est inférieur à  $R^*$  sont 'instables' (ou sous-critiques) et ont tendance à décroître. La signification explicite de  $R^*$  sera traitée dans le chapitre 3 ; on ne retiendra pour la suite de ce chapitre que (i) il est inversement proportionnel à la sursaturation de la solution solide, (ii), il constitue la frontière entre les précipités qui vont avoir tendance à croître et ceux qui vont avoir tendance à décroître, et (iii) la valeur du rayon d'équilibre calculée pour la germination reste valable dans le cas de la croissance-coalescence [Perez, 2005b].

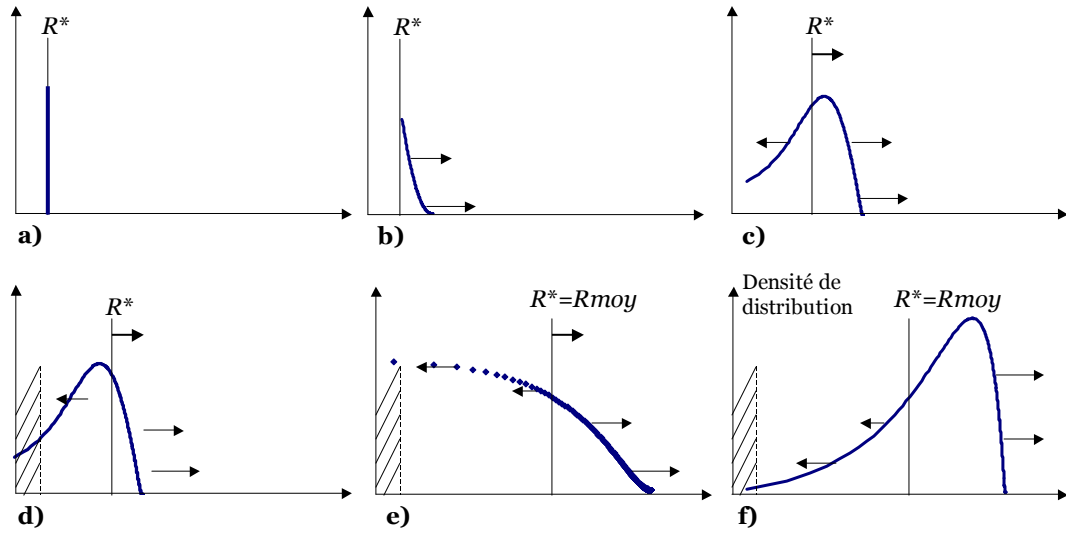
Dans cette section nous expliquerons de façon détaillée l'évolution des différents paramètres énoncés ci-dessus lors de la précipitation, et surtout lors du phénomène de réversion. Un intérêt particulier sera accordé aux termes de vocabulaire définissant les phénomènes ayant lieu lors de la réversion.

### 1.1.1. Précipitation

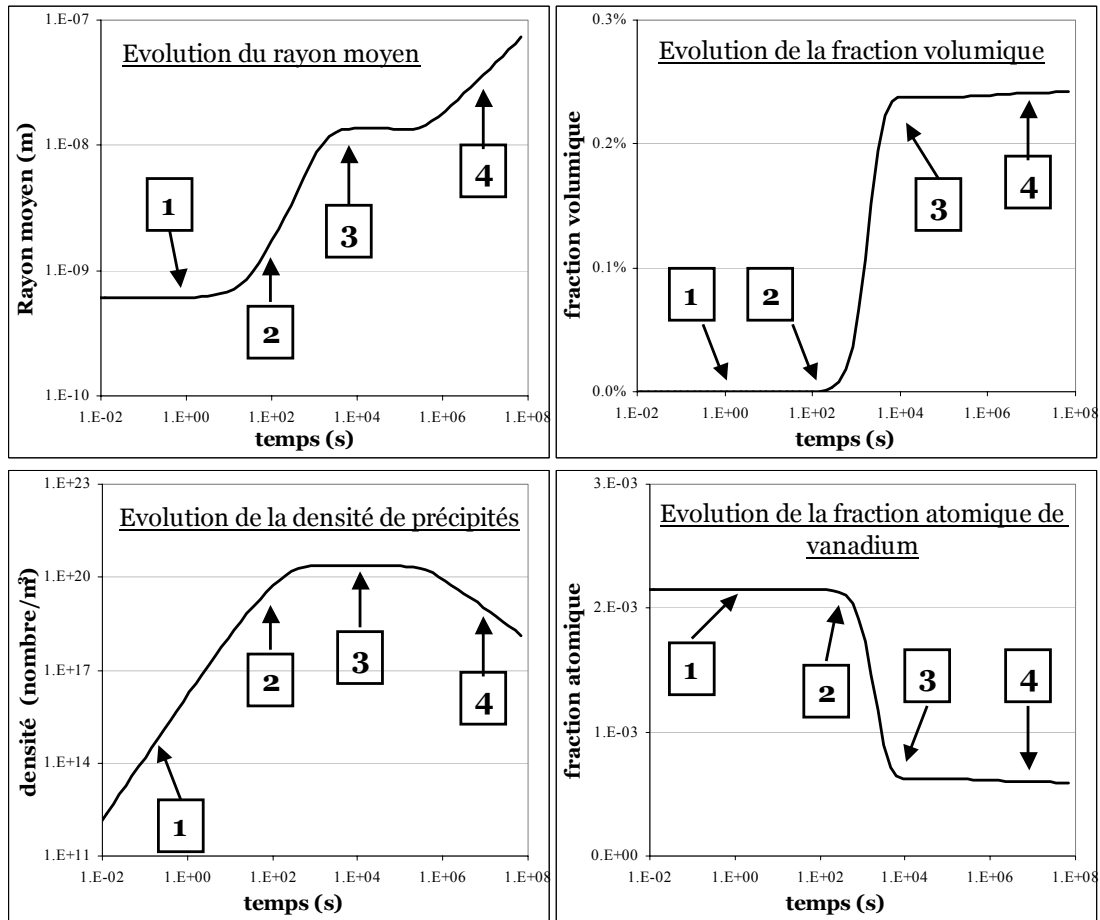
L'évolution de la distribution de taille des particules au cours de la précipitation est schématisée sur la Figure 1.1, et l'évolution des paramètres de l'état de précipitation (fraction volumique, densité de précipités, rayon moyen) est présentée sur la Figure 1.2.

Dans un premier temps, la sursaturation de la solution solide induit une force motrice qui conduit à la germination de précipités (Figure 1.1.a) : le rayon des nouveaux germes est très proche du rayon d'équilibre. Lors de l'étape de germination, le rayon moyen et la fraction volumique vont augmenter très légèrement, tandis que la densité de précipités augmente considérablement (Figure 1.2 partie 1).

En parallèle, les précipités existants vont avoir tendance à croître (Figure 1.1.b). Pendant cette étape de croissance, la densité de précipités continue d'augmenter du fait de la germination de nouvelles particules, et le rayon moyen augmente significativement entraînant une augmentation de la fraction volumique (Figure 1.2 partie 2).



**Figure 1.1** : Evolution schématique de la distribution de taille des précipités lors de la précipitation. a) apparition des premiers germes ; b) germination de nouveaux germes et croissance des germes existants ; c) croissance des précipités 'stables' et décroissance des précipités 'instables' ; d) même cas que c) mais on commence à dissoudre les plus petites particules ; e) régime de coalescence ; f) même cas que e) mais présenté en densité de distribution.



**Figure 1.2** : Evolution caractéristique de l'état de précipitation lors d'un phénomène de précipitation. On représente l'évolution du rayon moyen, de la fraction volumique, la densité de précipités, et la fraction atomique de vanadium en solution solide.

La germination de nouveaux germes ainsi que la croissance des précipités existants conduit à l'appauvrissement en soluté de la solution solide (diminution de la sursaturation), ce qui fait augmenter la barrière de germination et la valeur du *rayon critique*  $R^*$ . La germination de nouvelles particules devient difficile et on rentre progressivement dans un régime de croissance 'pure', qui se traduit par un maximum de la densité de précipités. A ce stade, les particules 'stables' vont croître alors que les particules 'instables' vont décroître, mais sans qu'il y ait dissolution de particules (Figure 1.1.c) : tous les paramètres de l'état de précipitation (fraction volumique, densité de précipités et rayon moyen) restent quasi-constants (Figure 1.2 partie 3). Le rayon moyen des particules augmente à nouveau à partir du moment où les plus petites particules commencent à se dissoudre (Figure 1.1.d), ce qui entraîne également une chute de la densité de précipités.

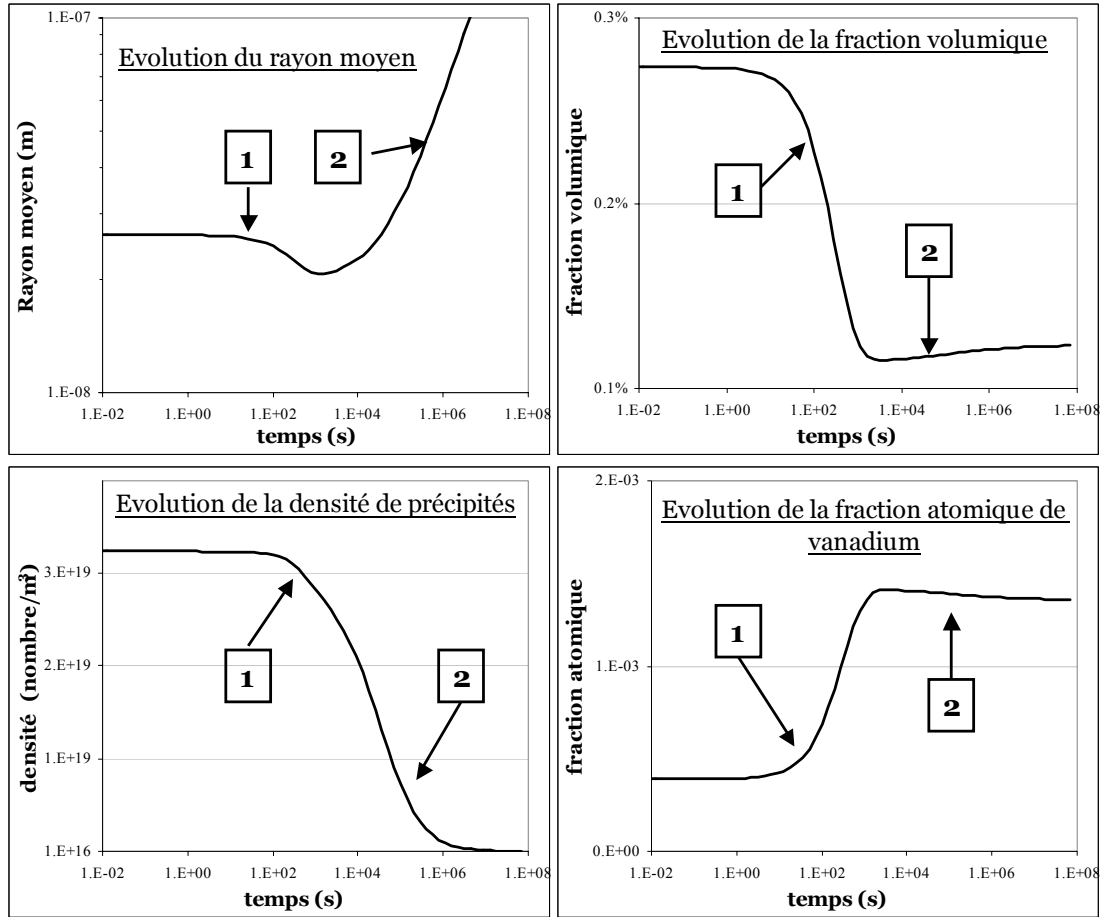
Enfin, on rentre dans le régime de coalescence dans lequel le système cherche à diminuer la surface totale des précipités : les plus grosses particules vont grossir au dépens des plus petites, qui vont décroître et se dissoudre. Pendant ce régime, le rayon moyen augmente, la fraction volumique des précipités reste quasi-constante, tandis que la densité de précipités va diminuer progressivement (Figure 1.2 partie 4).

Il est important de remarquer que les régimes de germination, de croissance et de coalescence énoncés précédemment ne sont pas complètement indépendants, et le passage de l'un à l'autre est difficile à identifier. Plusieurs travaux montrent qu'il est possible de voir une superposition de la germination et de la croissance [Robson 2004c] ; ce passage dépend des paramètres thermodynamiques du système étudié, et notamment de l'énergie d'interface des précipités. Ainsi, pour modéliser la précipitation il convient d'utiliser un modèle qui traite simultanément ces trois régimes (ou au moins un régime de germination-croissance et un régime de croissance-coalescence).

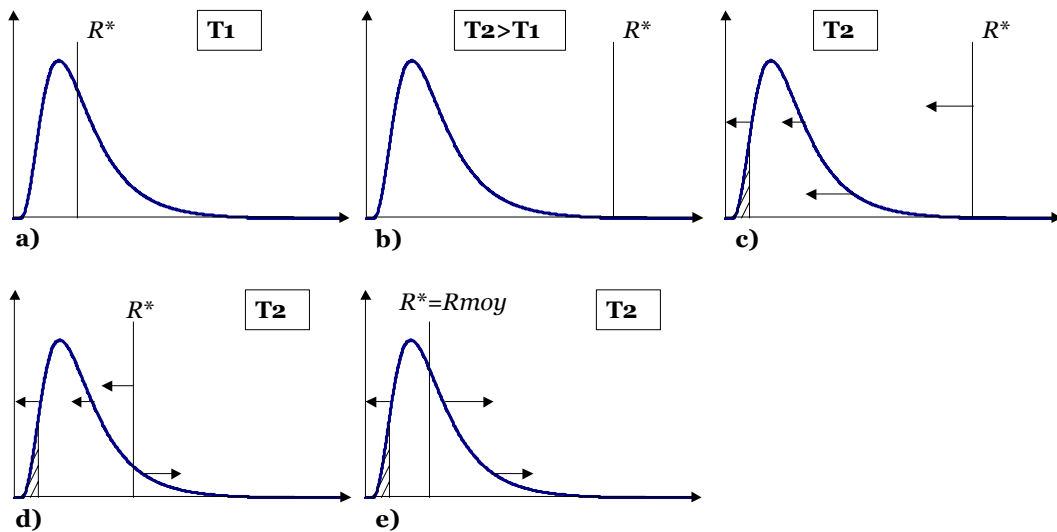
### 1.1.2. Le phénomène de réversion

Considérons un état de réversion à l'équilibre à la température  $T_1$  ; le phénomène de réversion consiste à porter cet état de précipitation de la température  $T_1$  à une température  $T_2$  plus élevée, et suivre l'évolution des paramètres le caractérisant.

Dans la littérature, le phénomène de réversion a été moins étudié que la précipitation ; il apparaît donc important de décrire l'évolution de l'état de précipitation lors de ce phénomène et de définir les termes de vocabulaire qui seront utilisés par la suite de ce document. La Figure 1.3 présente l'évolution caractéristique des paramètres décrivant l'état de précipitation lors d'un phénomène de réversion ; nous avons identifié deux régimes caractéristiques : le régime de décroissance-dissolution et le régime de coalescence. La Figure 1.4 résume schématiquement l'évolution de la distribution de taille des précipités, et permet d'expliquer les deux régimes identifiés.



**Figure 1.3 :** Evolution caractéristique de l'état de précipitation lors d'un phénomène de réversion. On représente l'évolution du rayon moyen, de la fraction volumique, la densité de précipités, et la fraction atomique de vanadium en solution solide. La partie 1 correspond à la décroissance-dissolution, la partie 2 correspond au régime de coalescence.



**Figure 1.4 :** Evolution schématique de la distribution de taille des précipités. a) Etat d'équilibre à  $T_1$  ; b) augmentation de la température ; c-d) décroissance et dissolution des précipités :  $R^*$  diminue ; e) régime de coalescence

Le régime de décroissance-dissolution est une conséquence immédiate de l'augmentation de la valeur du *rayon critique*  $R^*$  qui découle de l'élévation de la température liée à la réversion (Figure 1.4.b). En effet, quand on augmente la température, on augmente la valeur du produit de solubilité, et on diminue donc la sursaturation de la solution solide. Or le rayon d'équilibre est inversement proportionnel à la sursaturation, ainsi, une augmentation de la température entraîne l'augmentation de  $R^*$ . Tous les précipités de la distribution vont donc devenir sous-critiques et vont avoir tendance à décroître et à se dissoudre (Figure 1.4.c). Ceci entraîne deux tendances simultanées et opposées sur le rayon moyen :

- Tendance 1 : le fait que tous les précipités de la distribution décroissent va entraîner une diminution du rayon moyen, et cela quelle que soit la forme de la distribution initiale.
- Tendance 2 : la dissolution (disparition) des petits précipités va entraîner une augmentation du rayon moyen.

On assiste ainsi, dans ce régime de décroissance-dissolution, à une compétition entre la diminution du rayon moyen par la décroissance des précipités, et à l'augmentation du rayon moyen par la dissolution (disparition) des petites particules. Les variations du rayon moyen pendant ce régime dépendent des paramètres d'entrée : sa valeur peut diminuer, rester constante, voire augmenter. Nous verrons dans le chapitre 3 que l'évolution du rayon moyen est étroitement liée à la distribution initiale de taille des particules. La fraction volumique précipitée et la densité de précipités vont diminuer pendant ce régime (Figure 1.3 partie 1).

Lorsque des précipités se dissolvent, la quantité d'éléments en solution solide va augmenter, ce qui entraîne une diminution du rayon d'équilibre (la sursaturation augmente, et donc  $R^*$  diminue). Il est possible de considérer que le régime de coalescence commence quand  $R^*$  atteint la valeur du rayon moyen [Deschamps 1999] (Figure 1.4.e).

Pendant la coalescence (Figure 1.3 partie 2), les grosses particules vont grandir au dépens des petites pour minimiser la surface des interfaces précipité/matrice : l'énergie d'interface constitue donc la force motrice de la coalescence. Cette évolution de la distribution de taille va entraîner une augmentation du rayon moyen, à fraction volumique quasi-constante. On constate cependant que la fraction volumique augmente légèrement ; cette évolution est une conséquence de l'effet de Gibbs Thomson. En effet, lors de la coalescence, le rayon moyen de l'état de précipitation augmente ; cette augmentation modifie l'équilibre et fait diminuer la valeur du produit de solubilité<sup>1</sup>. Enfin, la densité de précipités continue à diminuer, mais moins brutalement que dans le régime de décroissance-dissolution.

Par la suite, le terme **décroissance** sera utilisé pour évoquer la diminution de taille des précipités, alors que le terme **dissolution** ne sera utilisé que pour décrire la disparition d'un précipité.

## 1.2. Les systèmes Fe-V-C et Fe-Nb-C

Dans un premier temps, nous allons décrire succinctement les différentes formes allotropiques du fer et les transformations de phase associées, en détaillant d'avantage la

---

<sup>1</sup> Ce phénomène sera expliqué plus en détail dans le chapitre 3, lors de la description de la thermodynamique de précipitation des carbures VC dans l'austénite.

forme allotropique austénite et ses caractéristiques cristallographiques et physiques. Puis nous ferons un bref rappel thermodynamique des différents systèmes binaires, avant de nous intéresser aux systèmes ternaires étudiés.

### 1.2.1. Le fer et l'austénite

#### 1.2.1.1 Les formes allotropiques du fer

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

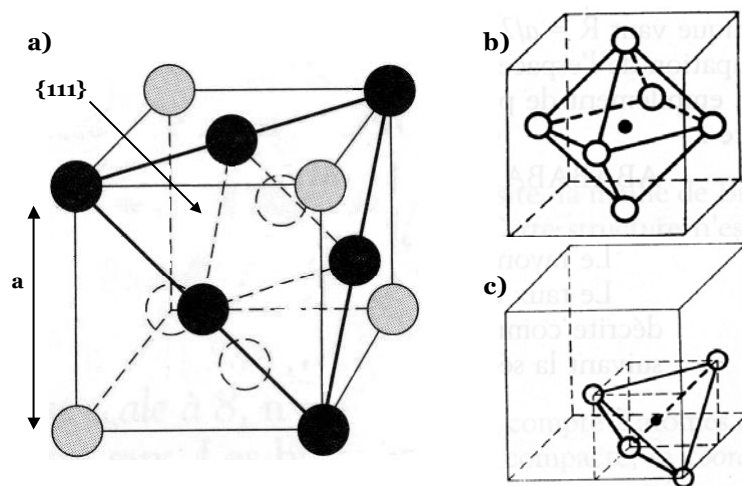
- de  $-273^{\circ}\text{C}$  à  $910^{\circ}\text{C}$  : ferrite  $\alpha$  (structure cubique centrée)
- de  $910^{\circ}\text{C}$  à  $1400^{\circ}\text{C}$  : austénite  $\gamma$  de structure cubique à faces centrées
- de  $1400^{\circ}\text{C}$  à  $1538^{\circ}\text{C}$  : ferrite  $\delta$  de structure cubique centrée

La température de fusion du fer dépend de sa pureté ; ainsi, selon les ouvrages ou les tables de référence cette température varie entre  $1532$  et  $1540^{\circ}\text{C}$  environ.

L'ajout d'éléments d'alliage au fer déplace l'équilibre  $\alpha/\gamma$  ; on les classe en deux catégories suivant qu'ils accroissent (éléments gammagènes : N, C, Ni, Cu, Mn, ...) ou qu'ils décroissent (éléments alphagènes : Nb, S, Ti, Cr, Si, Mo, V, ...) l'étendu du domaine de stabilité de la phase  $\gamma$ .

#### 1.2.1.2 La phase austénite

La forme allotropique qui nous intéresse particulièrement dans ce travail est l'austénite  $\gamma$ , qui possède une structure cubique à faces centrées cfc (Figure 1.5.a) ; le paramètre de maille de cette structure est de  $3.64 \text{ \AA}$ . Les atomes de fer se placent sur les sites substitutionnels du réseau, tandis que le carbone occupe les sites interstitiels.



**Figure 1.5 :** Schéma de la structure cubique à faces centrées [Philibert 1998].  
a) L'austénite possède cette structure cristallographique avec les atomes de fer sur les sites substitutionnels (sites représentés) et les atomes de carbone qui occupent les sites interstitiels. Le réseau cfc possède deux types de sites interstitiels : b) symétrie octaédrique 'O' et c) symétrie tétraédrique 'T'. La première position est la position stable des atomes de carbone dans l'austénite.

Il existe deux sites interstitiels particuliers dans la structure cfc austénitique qui sont situés soit au centre d'un tétraèdre formé par quatre atomes de fer (sites tétraédriques 'T'), soit au centre d'un octaèdre formé par six atomes de fer (sites octaédriques 'O') (Figure 1.5.b et Figure 1.5.c). La taille des sites interstitiels  $r_i$  est proportionnelle à la taille des atomes de la matrice.

Le Tableau 1.1 présente les différentes tailles des sites interstitiels dans le fer en supposant un modèle de sphères rigides. On constate que dans l'austénite les deux sites interstitiels sont de tailles bien différentes, et que seuls les sites 'O' pourraient loger un atome de rayon 0.052 nm (sachant que le rayon atomique du fer est de 0.126 nm) [Porter 1992]

Il apparaît clairement que dans le cas de l'austénite, un atome de carbone (de rayon atomique 0.077 nm) va se placer dans un site octaédrique, induisant une faible déformation de la maille.

| Structure              | Site         | $r_i$ (nm) | $r_i$ (nm) dans $\gamma$ |
|------------------------|--------------|------------|--------------------------|
| Structure compacte cfc | Tétraédrique | 0.225 r    | 0.028                    |
|                        | Octaédrique  | 0.414 r    | 0.052                    |

**Tableau 1.1 :** Rayon  $r_i$  des sites interstitiels dans les structures cfc en fonction du rayon atomique  $r$  du solvant. Le rayon atomique du fer est 0.126 nm [Porter 1992].

Dans le cas de la ferrite, il a été montré que les atomes de carbone se situent aussi dans les sites octaédriques mais induisent une déformation du réseau plus importante [Johnson 1964]. Ceci pourrait expliquer la plus grande solubilité du carbone dans l'austénite par rapport à la ferrite.

### 1.2.1.3 Les transformations de phase

Dans les aciers, le type de refroidissement de l'austénite est très important puisqu'il conditionne la microstructure obtenue après transformation.

Un refroidissement lent de l'austénite jusqu'à température ambiante conduit à une microstructure ferrito-perlitique d'équilibre. Cette transformation se fait par l'intermédiaire d'une réaction eutectoïde qui a lieu à une température spécifique (qui dépend de la composition de l'alliage considéré), elle est considérée comme une transformation diffusive qui découle de la forte différence de solubilité du carbone entre le fer  $\gamma$  et le fer  $\alpha$ .

En revanche, le refroidissement rapide d'une solution solide d'austénite conduit, dans notre cas, à des microstructures métastables martensitiques. En effet, lors d'une trempe, le carbone en solution solide dans l'austénite peut ne pas avoir le temps de diffuser, ce qui donne naissance à un constituant ferritique sursaturé en carbone : la martensite ( $\alpha'$ ). Sa structure cristalline est quadratique centrée, le rapport (c/a) de la maille étant fonction de la teneur en carbone. La transformation martensitique est dite displacive, et induit un changement de volume qui conduit à l'apparition de contraintes internes autour des zones transformées [Béranger 1994].

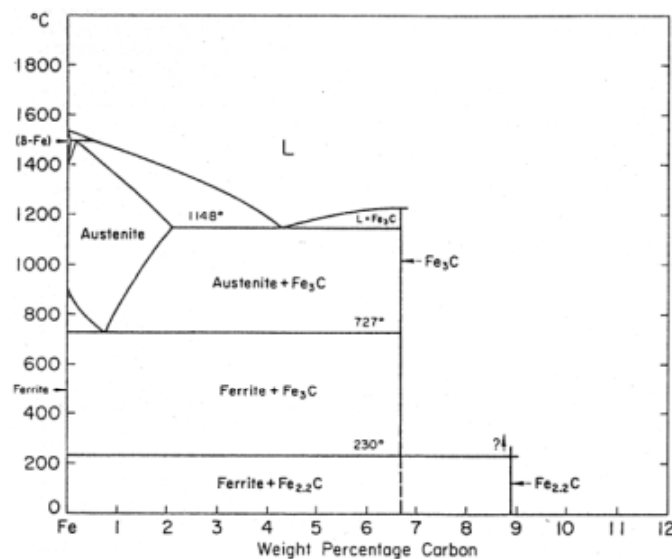
### 1.2.2. Les diagrammes d'équilibre des systèmes Fe-(V,Nb,C)

#### 1.2.2.1 Systèmes binaires

Avant d'étudier les systèmes ternaires ou quaternaires, nous allons introduire brièvement les différents systèmes binaires qui présentent un intérêt pour notre étude.

##### - Système Fe-C :

La Figure 1.6 présente le diagramme de phases métastable Fe-C du côté riche en fer. Malgré le caractère métastable de la cémentite, c'est ce diagramme qui est observé expérimentalement dans les aciers (en effet les faibles teneurs en carbone des aciers ne permettent pas la formation de la phase graphite). Il est important de rappeler que le carbone est beaucoup plus soluble dans l'austénite que dans la ferrite, comme le montre l'étendue du domaine austénitique.



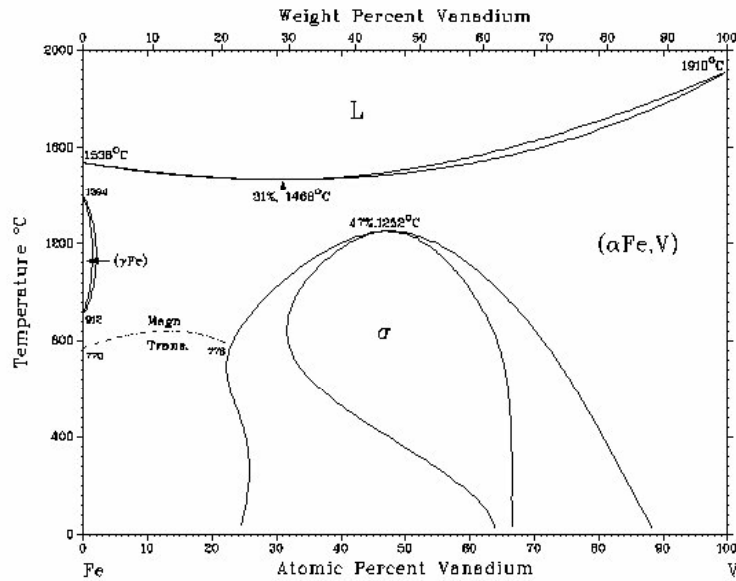
**Figure 1.6 :** Diagramme de phases binaire Fe-C du côté riche en fer [Chipman 1972] d'après [Perrard 2004].

##### - Systèmes Fe-V et Fe-Nb :

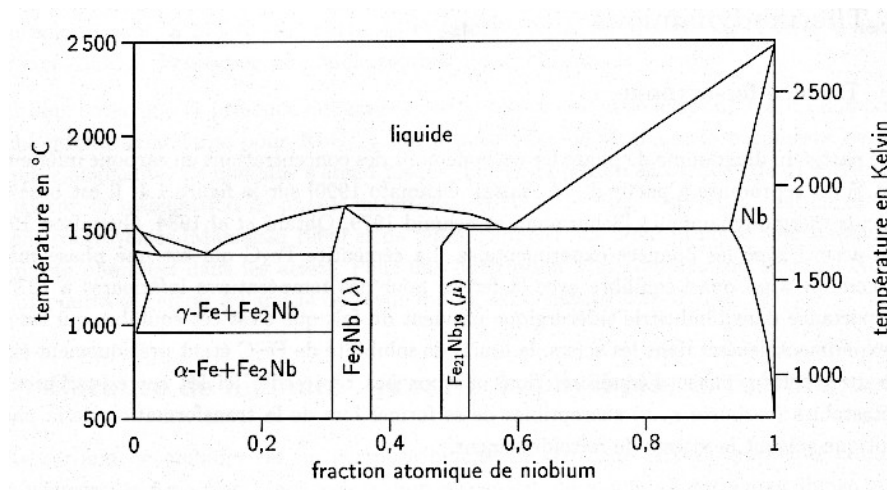
Le diagramme de phases du système binaire Fe-V est présenté dans la Figure 1.7. On constate que le vanadium présente une grande solubilité dans le fer. Ainsi, pour les concentrations étudiées dans ce travail (à savoir, moins de 0.2 wt%), le vanadium est en solution solide dans le fer (sous les deux formes allotropiques : ferrite ou austénite).

Le diagramme de phases Fe-Nb est donné dans la Figure 1.8. Il fait apparaître deux phases intermétalliques,  $\lambda$  ( $\text{Fe}_2\text{Nb}$ ) et  $\mu$  ( $\text{Fe}_7\text{Nb}_6$ ), qui sont des phases dites de Laves. La première peut être en équilibre avec la ferrite et l'austénite, et présente une structure de type  $\text{MgZn}_2$ .





**Figure 1.7 :** Diagramme de phases binaire Fe-V [Smithells 1967]



**Figure 1.8 :** Diagramme de phases binaire Fe-Nb [Gendt 2001]

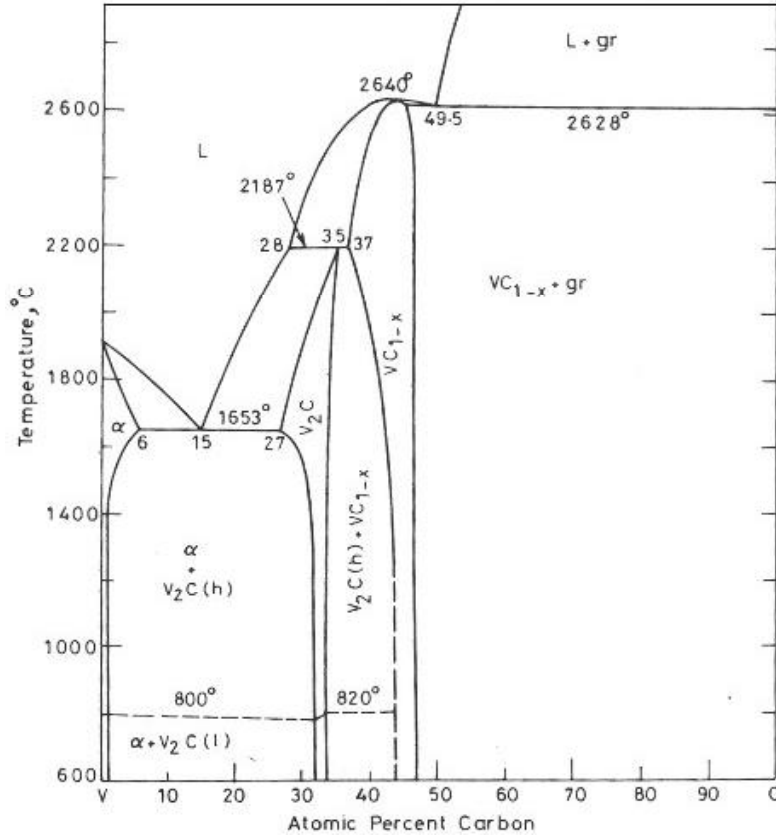
#### - Systèmes V-C et Nb-C

La Figure 1.9 représente le diagramme de phases V-C pour le domaine de température 600°C - 2800°C, et la Figure 1.10 représente le diagramme de phases Nb-C pour le domaine de température 1000 K - 4500 K (1273°C – 4773°C). Dans les deux cas, les principaux composés qui peuvent se former sont MC (avec M = V ou Nb) de structure de type NaCl et M<sub>2</sub>C de structure hexagonale.

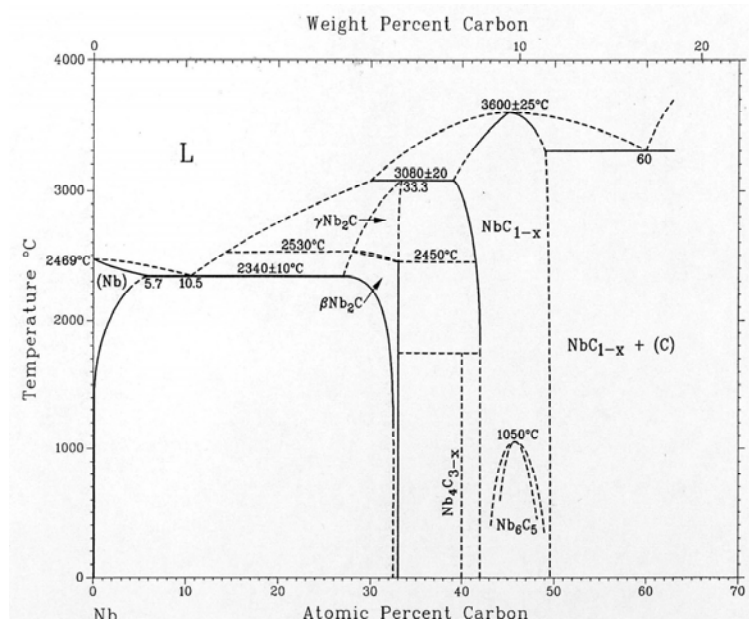
D'autres phases intermédiaires sont aussi reportées :

- M<sub>4</sub>C<sub>3</sub> : phase mise en évidence par Yvon et Parthé [Yvon 1970].
- M<sub>6</sub>C<sub>5</sub> : il existe deux possibilités, la phase ordonnée dans la structure monoclinique [Billingham 1972] et la phase ordonnée dans la structure hexagonale [Venables 1968]. Ces deux structures sont très semblables et leur distinction peut s'avérer très délicate [Epicier 1988].

Plus de précisions sur la cristallographie de ces phases seront données par la suite dans le chapitre 2. Enfin, d'autres phases  $M_3C_2$  et  $M_8C_7$  existent pour des composés V-C, mais n'ont pas été observées dans le cas de Nb-C.



**Figure 1.9 :** Diagramme de phases binaire de VC [Raghavan 1987]. On remarque que les carbures VC peuvent accepter un écart important à la stœchiométrie.

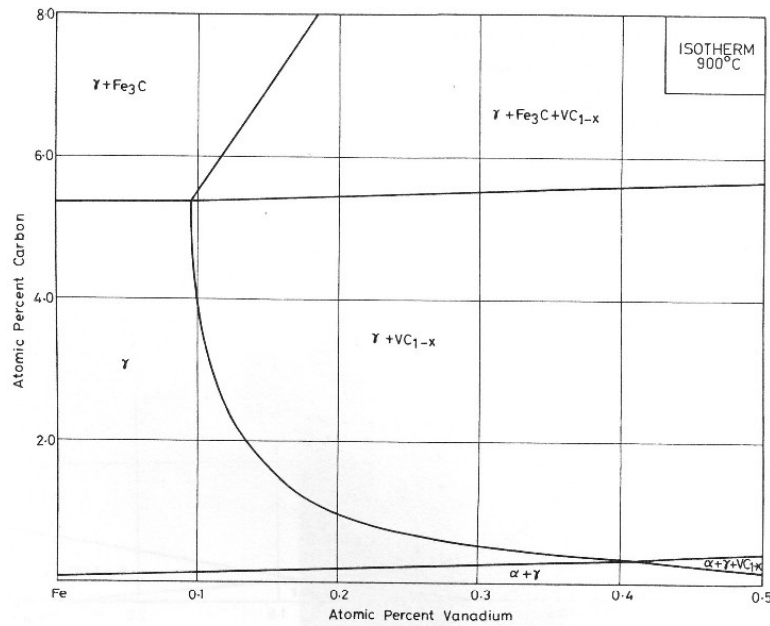


**Figure 1.10 :** Diagramme de phases binaire de NbC [Smith 1987]. On note, comme dans le cas de VC, que les carbures NbC peuvent accepter un grand écart à la stœchiométrie.

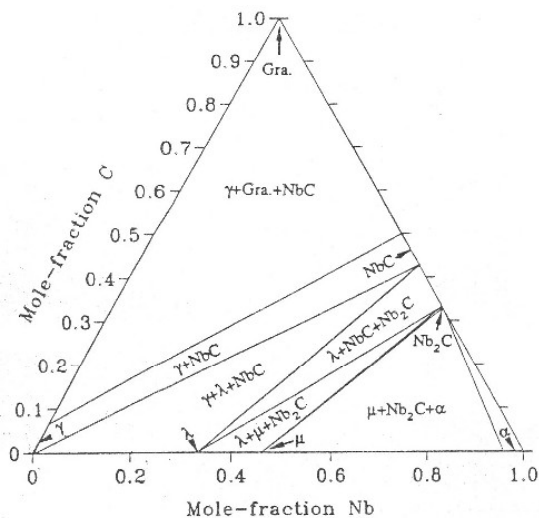
### 1.2.2.2 Systèmes ternaires Fe-V-C et Fe-Nb-C

Plusieurs études thermodynamiques ont été menées pour déterminer expérimentalement et théoriquement les diagrammes de phases de Fe-V-C et Fe-Nb-C [Raghavan 1987], [Huang 1990].

Une coupe isotherme ( $T = 900^\circ\text{C}$ ) du diagramme ternaire Fe-V-C et une coupe isotherme ( $T = 1000^\circ\text{C}$ ) du diagramme ternaire Fe-Nb-C sont représentées respectivement sur la Figure 1.11 et sur la Figure 1.12. Ces deux coupes illustrent la faible solubilité de VC et de NbC dans l'austénite<sup>2</sup>.



**Figure 1.11 :** Coupe à  $T = 1173 \text{ K} = 900^\circ\text{C}$  du diagramme de phases Fe-V-C [Raghavan 1987] ; on présente seulement le côté riche en fer.



**Figure 1.12 :** Coupe à  $T = 1273 \text{ K} = 1000^\circ\text{C}$  du diagramme de phases Fe-Nb-C calculé par Huang [Huang 1990].

<sup>2</sup> Il faut cependant remarquer que la solubilité des carbures de vanadium et de niobium est plus importante dans l'austénite que dans la ferrite [Lagneborg 1999], ce qui peut produire la re-précipitation de carbures lors d'un refroidissement suffisamment lent à partir d'un état d'équilibre avec l'austénite.

### 1.2.2.3 Diagrammes d'équilibre du système Fe-V-Nb-C

Nous n'avons trouvé aucune étude proposant des diagrammes de phases du système quaternaire Fe-V-Nb-C dans la littérature. Il est cependant possible de calculer des coupes de ce diagramme en utilisant des logiciels tels que Thermocalc [Thermocalc 2006] et Pandat [Pandat 2006] couplés aux bases de données appropriées, comme il sera montré par la suite (chapitre 4).

## 1.3. Précipitation des carbures de vanadium et de niobium

Cette partie a pour objet de synthétiser les propriétés physiques des carbures considérés (structure cristalline, relation d'orientation, produit de solubilité, énergie d'interface), ainsi que les coefficients de diffusion du vanadium, du niobium et du carbone dans l'austénite. Ces différents paramètres seront utilisés par la suite pour la modélisation de la réversion.

### 1.3.1. Propriétés physiques et mécaniques

Les carbures métalliques sont des matériaux qui présentent des propriétés physiques remarquables. Sur le plan thermodynamique, on peut noter leur point de fusion élevé ; sur le plan mécanique, on peut noter leur grande dureté et leur résistance à chaud ; et, sans être exhaustifs, on peut noter leur résistance à la corrosion. A titre d'illustration, le Tableau 1.2 présente les valeurs de quelques-unes de ces propriétés ; pour une description plus approfondie, le lecteur peut se référer aux ouvrages généraux de Toth [Toth 1971] et Kosolapova [Kosolapova 1971].

| Composé    | Microdureté<br>Mpa | Module de Young<br>Mpa | Température<br>de Fusion °C |
|------------|--------------------|------------------------|-----------------------------|
| <b>TiC</b> | 29000              | 450 000                | 3067                        |
| <b>NbC</b> | 24000              | 510 000                | 3600                        |
| <b>VC</b>  | 29000              | 430 000                | 2648                        |

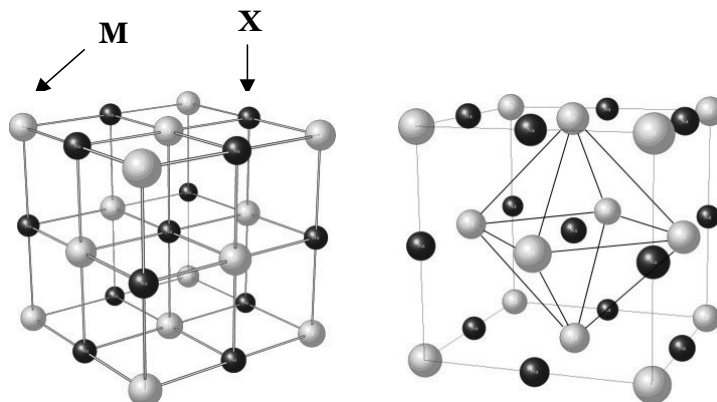
**Tableau 1.2 :** Quelques propriétés générales des carbures de vanadium, niobium et titane [Toth 1971] (d'après [Perera 1992]).

### 1.3.2. Structure cristalline

Les carbures des métaux de transition MX (M : vanadium, niobium,...) qui existent à l'état pur, et qui sont généralement obtenus par frittage à chaud des poudres, cristallisent avec une structure cfc de type NaCl. Les paramètres de maille du carbure de vanadium et du carbure de niobium sont respectivement de 4.165 Å et de 4.47 Å. Les atomes métalliques (M) occupent les nœuds du réseau de bravais alors que les atomes de carbone se placent dans les sites interstitiels (plus précisément dans les sites octaédriques). Ainsi, les atomes métalliques et non métalliques forment deux sous réseaux cfc imbriqués (voir Figure 1.13).

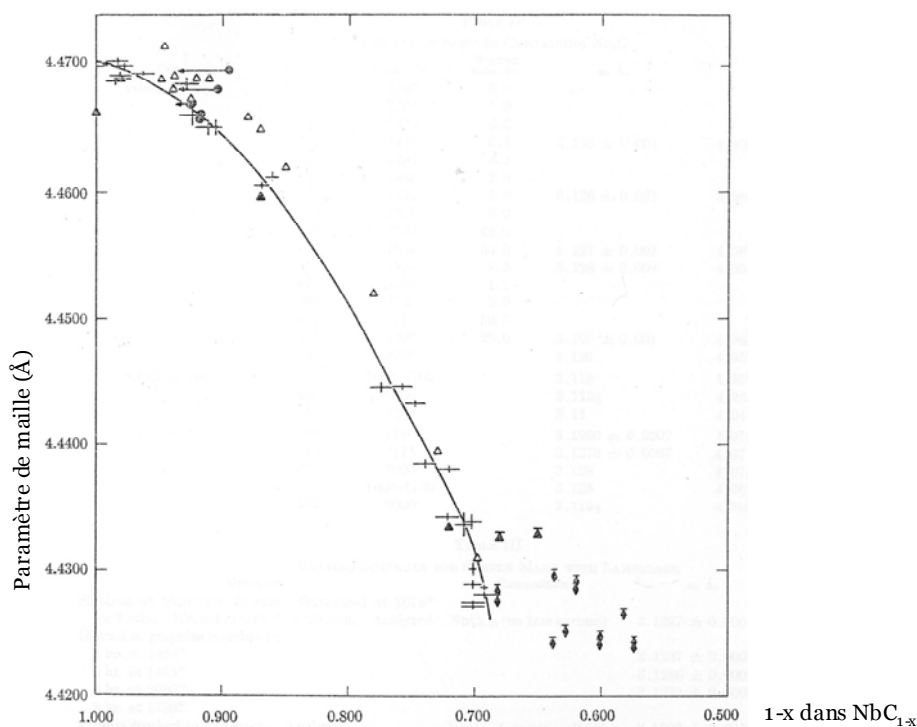
Toutefois, il faut noter qu'une des propriétés essentielles de ces composés est leurs grands écarts à la stœchiométrie. En effet, la structure cristalline présente de nombreux défauts, qui se traduisent par la présence de lacunes sur le réseau du carbone, la composition

stœchiométrique existant rarement [Toth 1971] : on observe ainsi des carbures sous stœchiométriques  $MX_x$  (avec  $x < 1$ ). Dans le cristal les lacunes ne se répartissent pas complètement de façon aléatoire. Elles peuvent, soit s'ordonner à longue distance et créer ainsi une surstructure (qui laisse le réseau métallique inchangé), soit respecter un ordre à courte distance.



**Figure 1.13** : Structure cristallographique de type NaCl des carbures vanadium et des carbures de niobium ( $MX$ ). La Figure de droite montre l'emplacement des atomes de carbone dans les sites interstitiels octaédriques du réseau cfc formé par les atomes de vanadium ou de niobium.

La composition chimique des carbures a une influence très importante sur leur paramètre de maille (Figure 1.14).



**Figure 1.14** : Evolution du paramètre de maille du carbure de niobium en fonction de sa composition chimique [Storms 1960] (d'après [Perrard 2004]).

En effet, le fait de remplacer des atomes de carbone par des lacunes conduit à une contraction du réseau proportionnelle au nombre de lacunes à accommoder. Dans le cas des carbures de niobium, le domaine d'existence de  $NbC_x$  s'étend entre  $x = 0.70$  et  $0.99$ . Les valeurs du paramètre de maille associé varient donc entre  $a = 4.432$  Å et  $4.471$  Å. Dans le cas

des carbures de vanadium, le domaine d'existence s'étend entre  $x = 0.73$  et  $0.87$  ; les valeurs du paramètre de maille associé varient donc entre  $a = 4.131 \text{ \AA}$  et  $4.166 \text{ \AA}$  [Epicier 1988].

De plus, le carbone et l'azote peuvent aussi se substituer et faire varier le paramètre de maille des carbures MX : l'azote a aussi tendance à réduire le paramètre de maille du composé MC stœchiométrique [Storms 1960].

Dans les différentes phases non stœchiométriques évoquées précédemment, à savoir  $V_6C_5$  et  $V_4C_3$ , les lacunes et les atomes de carbone peuvent s'ordonner à longue distance, et il devient donc possible de décrire ces phases par des structures cristallines particulières, différentes de la structure cfc type NaCl. Ces structures seront détaillées dans le chapitre 2, lors de l'étude cristallographique des carbures de vanadium.

### 1.3.3. Relation d'orientation avec la matrice

Les carbures des métaux de transition qui précipitent dans la ferrite présentent une relation d'orientation avec la matrice dite relation de Baker-Nutting [Baker 1959]. Cette relation a été plusieurs fois vérifiée en microscopie pour des carbures de vanadium (notamment [Rong 1984]) et pour des carbures de niobium [Ohmori 1975]. Elle s'exprime de la manière suivante :

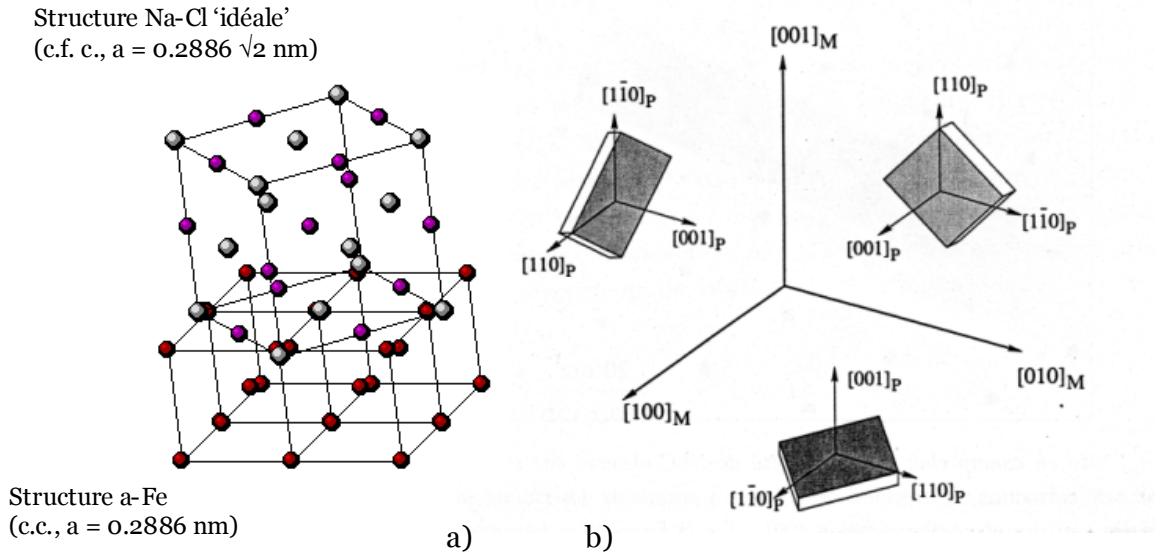
$$[001]_{Fe} // [001]_{MX}$$

$$[100]_{Fe} // [110]_{MX}$$

$$[010]_{Fe} // [1-10]_{MX}$$

La Figure 1.15.a illustre cette relation entre la ferrite et le précipité. Trois variants sont autorisés comme il est montré dans la Figure 1.15.b. Le désaccord paramétrique<sup>3</sup> existant explique qualitativement que les précipités adoptent une forme de plaquette, mince dans la direction perpendiculaire aux plans d'habitat  $[001]$ .

<sup>3</sup> Pour comprendre le désaccord paramétrique qui existe entre la ferrite et les carbures MX, il faut considérer la structure cubique centrée de paramètre de maille  $2.86 \text{ \AA}$  de la ferrite, et la relation de Baker Nutting, qui impose que le côté de la maille cfc du carbure soit parallèle à la diagonale du cube de la ferrite (voir Figure 1.15.a). Or la diagonale du réseau cubique de la ferrite mesure  $a_{Fe}\sqrt{2}$ , c'est à dire  $4.04 \text{ \AA}$ , alors que les paramètres de maille des carbures de vanadium et de niobium sont respectivement de  $4.17$  et de  $4.47 \text{ \AA}$ . Cette différence importante ne peut pas être accommodée seulement par une distorsion élastique, et entraîne la création de dislocations. Ainsi, il est probable que ces particules perdent très rapidement leur cohérence. Dans le cas des carbonitrures de vanadium qui précipitent à l'interface de la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$ , une étude récente prouve leur caractère incohérent pour des tailles supérieures à  $2 \text{ nm}$  [Morales 2003].



**Figure 1.15 :** Relation de Baker Nutting entre un précipité de type cfc et la matrice ferritique de type cc ; a) Schéma cristallographique [Yang 2002] ; b) Cette relation autorise trois variant [Gendt 2001]

Dans le cas de la précipitation des carbures MX dans l'austénite, certains travaux ont montré qu'il existe une relation d'orientation entre les carbures et la matrice austénite. Cette relation, dite « cube-cube » (les deux structures cfc étant orientées de la même manière), s'exprime de la façon suivante :

$$(001)_{MX} // (001)_{\gamma}$$

$$[100]_{MX} // [100]_{\gamma}$$

et elle a été déterminée dans le cas d'aciers microalliés au vanadium avec une teneur en carbone supérieure à 0.8 wt% [Golub 1986], [Yazawa 2004].

Il est rare de trouver dans la littérature des travaux concernant l'évolution des relations d'orientation entre les précipités et la matrice lors de traitements thermiques. On peut citer le travail de Morales *et al.* [Morales 2003], qui citent à leur tour Morrison [Morrison 1963], qui suggère que les carbonitrures formés dans l'austénite vont perdre toute cohérence pendant la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$ . D'autres travaux montrent que la relation d'orientation qui peut exister entre l'austénite et les carbures est perdue lors de la recristallisation de la matrice [Yazawa 2004].

#### 1.3.4. Produits de solubilité

La solubilité des carbures MC est souvent donnée par son produit de solubilité,  $K_s$ , qui représente la constante d'équilibre de la réaction  $MC \rightleftharpoons M + C$ . La définition courante du produit de solubilité est la suivante :

$$\ln(K_s) = \frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{\Delta H^0 - T\Delta S^0}{RT} \quad (1.1)$$

où  $\Delta G^0$  est variation de l'enthalpie libre standard de la réaction,  $R$  est la constante des gaz parfaits, et  $T$  est la température en Kelvin. Une définition plus précise du produit de

solubilité en fonction des paramètres thermodynamiques des différents systèmes sera donnée dans les chapitres 3 et 4.

La valeur de  $K_s$  est reliée aux activités des éléments en solution solide par la relation suivante :

$$K_s = a_M \cdot a_C \quad (1.2)$$

Ainsi, pour une température donnée, plus la valeur du produit de solubilité est élevée, plus il est possible d'enrichir la solution solide en ces éléments.

Il est possible de relier le produit de solubilité aux pourcentages massique des éléments en solution solide et à la température par la relation suivante :

$$\text{Log}(K_s) = \text{Ln}([M]^{wt\%} [C]^{wt\%}) = -\frac{A^w}{T} + B^w \quad (1.3)$$

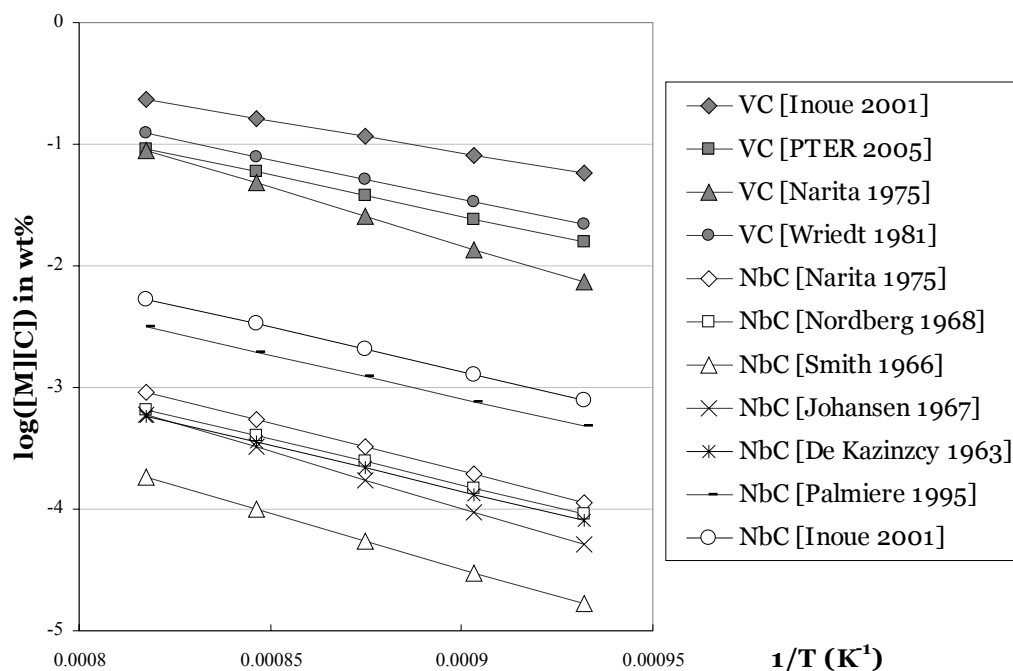
où  $A^w$  et  $B^w$  sont des constantes.

Le Tableau 1.3 résume les différentes valeurs de la littérature pour les coefficients  $A^w$  et  $B^w$  dans le cas de l'équilibre de VC et de NbC dans l'austénite. Ces expressions sont déterminées à partir de données expérimentales ou de calculs thermodynamiques. Il est cependant important de remarquer qu'il existe une dispersion importante des valeurs de la littérature, ce qui rend difficile le choix d'une valeur pour la modélisation de la précipitation. La Figure 1.16, qui représente les produits de solubilité de VC et de NbC en fonction de la température, illustre cette dispersion importante : on remarque qu'il est possible de trouver deux ou trois ordres de grandeur de différence entre les produits de solubilité d'un même carbure à la même température.

|            | Domaine de validité | $A^w$ | $B^w$ | Commentaires                                                 | Référence          |
|------------|---------------------|-------|-------|--------------------------------------------------------------|--------------------|
| <b>VC</b>  | 800-1100°C          | 9500  | 6.72  | Equilibre gazeux                                             | [Narita 1975]      |
|            |                     | 6560  | 4.45  |                                                              | [Wriedt 1981]      |
|            |                     | 5309  | 3.71  | Calcul thermodynamique                                       | [Inoue 2001]       |
|            |                     | 6700  | 4.44  | Calcul thermodynamique                                       | [PTER 2005]        |
| <b>NbC</b> | 800-1300°C          | 7900  | 3.42  | Equilibre gazeux                                             | [Narita 1975]      |
|            |                     | 7510  | 2.96  | Moyenne des données de la littérature                        | [Nordberg 1968]    |
|            | 1000-1300°C         | 9100  | 3.7   |                                                              | [Smith 1966]       |
|            | 950-1050°C          | 9290  | 4.37  | Equilibre avec $H_2$ - $CH_4$                                | [Johansen 1967]    |
|            | 900-1200°C          | 7500  | 2.9   | Recalculé à partir de mesures de dureté dans [Nordberg 1968] | [De Kazinzcy 1963] |
|            |                     | 7167  | 3.36  | Calcul thermodynamique                                       | [Palmiere 1993]    |
|            |                     | 7261  | 3.66  | Calcul thermodynamique                                       | [Inoue 2001]       |

**Tableau 1.3 :** Produits de solubilité des carbures stœchiométriques de vanadium et de niobium dans l'austénite trouvés dans la littérature. Les valeurs  $A$  et  $B$  correspondent aux coefficients de l'expression  $\log(K_s) = -A^w/T + B^w$ , où la température est exprimée en degrés Kelvin, et le produit de solubilité est exprimé comme le produit des pourcentages massiques des deux éléments. Les domaines de validité des expressions proposées, ainsi que la méthode utilisée pour les déterminer sont données quand ils sont explicités dans les références citées.





**Figure 1.16 :** Comparaison des différents produits de solubilité présentés dans la littérature pour les carbures stœchiométriques VC et NbC dans l'austénite. On remarque qu'il existe une grande dispersion des données, mais que le carbure de niobium est plus stable dans l'austénite que le carbure de vanadium.

De plus, on a vu que les carbures d'éléments intermétalliques (V, Nb, ...) présentent souvent un écart à la stœchiométrie important (partie 1.3.2). Comme le produit de solubilité correspond à la constante de réaction de dissolution de ces carbures  $MC_x$  leur composition chimique intervient de la façon suivante :

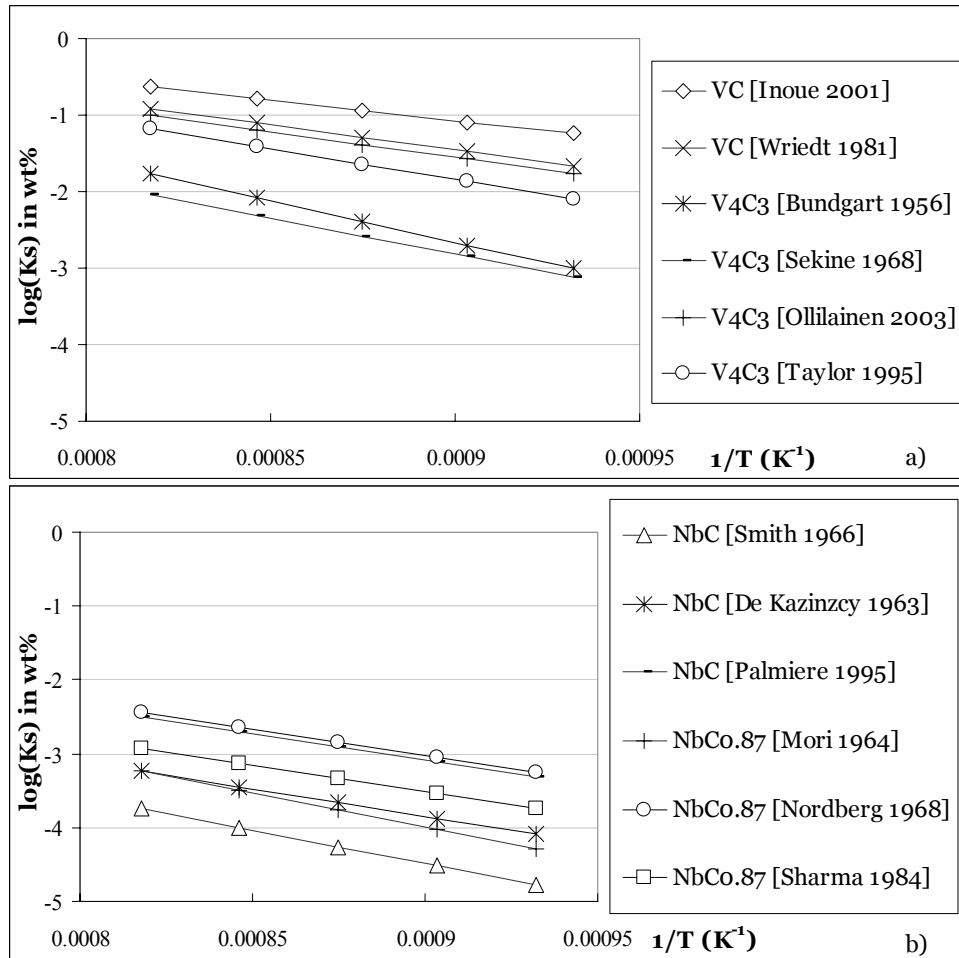
$$\text{Log}(Ks) = \text{Ln} \left( [M]^{wt\%} ([C]^{wt\%})^x \right) = -\frac{A^w}{T} + B^w \quad (1.4)$$

L'influence de l'écart à la stœchiométrie est très importante mais elle n'est pas souvent bien prise en compte dans les travaux visant à déterminer le produit de solubilité de ces carbures. Dans le cas des carbures vanadium, seuls quelques auteurs proposent des valeurs pour  $VC_{0.75}$  ; et dans le cas des carbures de niobium, certains travaux proposent des valeurs pour  $NbC_{0.87}$ . Le Tableau 1.4 résume les valeurs des produits de solubilité de la littérature pour ces carbures non stœchiométriques ; ces valeurs permettent de tracer leur évolution en fonction de la température (Figure 1.17). Par souci de clarté, certaines des expressions des produits de solubilité proposées pour les carbures stœchiométriques et présentées dans la Figure 1.16 ont été reportées aussi dans la Figure 1.17 : on peut ainsi estimer la différence de solubilité entraînée par l'écart à la stœchiométrie.

Ces courbes illustrent le fait que dans le cas des carbures non stœchiométriques, il existe aussi une grande dispersion dans les valeurs proposées. D'autre part, on constate que dans certains cas les valeurs proposées pour un carbure non stœchiométrique sont pratiquement confondues avec celles proposées pour des carbures stœchiométriques. Enfin, dans la plupart de ces travaux, les auteurs considèrent que les carbures étudiés ont une composition chimique donnée mais ne la vérifient pas systématiquement. Une hypothèse fautive de ce type peut être une source d'erreur considérable, comme il sera expliqué dans le chapitre 2.

|                           | Domaine de validité | A <sup>w</sup> | B <sup>w</sup> | Commentaires                          | Référence         |
|---------------------------|---------------------|----------------|----------------|---------------------------------------|-------------------|
| <b>VC<sub>0.75</sub></b>  |                     | 10800          | 7.06           | Equilibre gazeux                      | [Bundgart 1956]   |
|                           |                     | 9407           | 5.65           | Extraction des précipités             | [Sekine 1968]     |
|                           |                     | 8000           | 5.36           |                                       | [Taylor 1995]     |
|                           |                     | 6656           | 4.43           |                                       | [Ollilainen 2003] |
| <b>NbC<sub>0.87</sub></b> | 1000-1300°C         | 7700           | 3.18           | Extraction des précipités             | [Mori 1964]       |
|                           |                     | 7520           | 3.11           | Moyenne des données de la littérature | [Nordberg 1968]   |
|                           |                     | 7020           | 2.81           |                                       | [Sharma 1984]     |

**Tableau 1.4 :** Produits de solubilité des carbures non stœchiométriques VC<sub>0.75</sub> et NbC<sub>0.87</sub> dans l'austénite. Les valeurs A<sup>w</sup> et B<sup>w</sup> correspondent aux coefficients de l'expression  $\log(K_s) = -A^w/T + B^w$ , où la température est exprimée en degrés Kelvin, et le produit de solubilité est exprimé comme le produit des pourcentages massiques des deux éléments. Les domaines de validité des expressions proposées, ainsi que la méthode utilisée pour les déterminer sont données s'il est possible de les trouver dans les références.



**Figure 1.17 :** Comparaison des différents produits de solubilité présentés dans la littérature pour les carbures stœchiométriques et non stœchiométriques : a) dans le cas de VC<sub>x</sub> ; b) dans le cas de NbC<sub>x</sub>. On remarque qu'il existe aussi une grande dispersion des données pour les carbures non stœchiométriques.

Pour plus de commodité dans les calculs d'équilibre lors de la modélisation de la précipitation, il convient d'exprimer la valeur du produit de solubilité en fonction des fractions atomiques d'éléments en solution solide et de la température. A partir de (1.3) il est possible d'obtenir cette relation simplement en faisant l'hypothèse d'une solution solide diluée. Dans le cas d'un carbure MC, on obtient :

$$\text{Log}(Ks) = -\frac{A}{T} + B \quad (1.5)$$

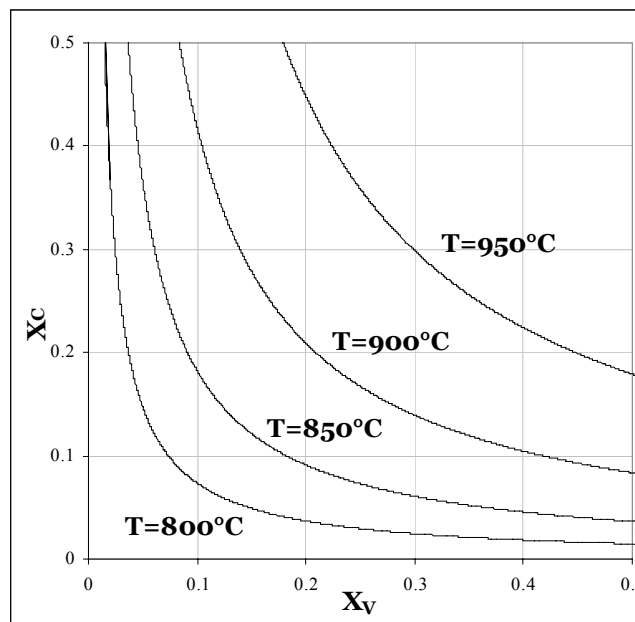
avec

$$A = A^w \quad (1.6)$$

$$B = B^w + \text{Log}\left(\frac{M_{Fe}^2}{100^2 \cdot M_C \cdot M_M}\right) \quad (1.7)$$

Dans cette expression la température est, bien entendu, toujours exprimée en Kelvin.  $M_i$  représente la masse molaire de l'élément  $i$ .

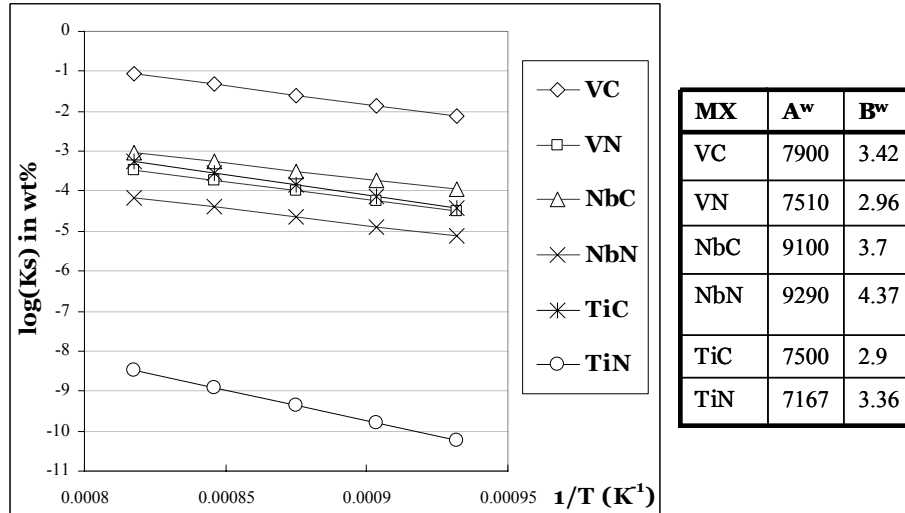
Afin de bien illustrer l'effet du produit de solubilité, il convient de tracer les courbes de solubilité en fonction des fractions atomiques en solution solide pour différentes températures. Si on prend par exemple, l'expression donnée par Narita pour le carbure de vanadium [Narita 1975], on peut tracer la fraction atomique de carbone en solution solide en fonction de la fraction atomique de vanadium en solution pour une température donnée (Figure 1.18). Les courbes obtenues correspondent à des hyperboles, d'autant plus proches de l'origine que la température est basse.



**Figure 1.18 :** Evolution de la limite de solubilité du carbure de vanadium dans l'austénite en fonction de la température. Les courbes ont été construites à partir de l'équation (1.5) en utilisant la valeur du produit de solubilité proposée par Narita qui apparaît dans le Tableau 1.3.

Dans les aciers industriels, l'azote et le titane sont toujours présents, soit en tant qu'éléments d'alliage, soit en tant qu'éléments résiduels. Il est donc intéressant de comparer

les produits de solubilité dans l'austénite de tous les carbures et nitrures qui peuvent se former en présence de ces éléments chimiques (voir Figure 1.19). Le nitrure de titane apparaît comme le composé le plus stable à haute température, alors que la carbure de vanadium est le moins stable. Ainsi, TiN peut se former lors de l'élaboration des aciers à de très hautes températures et précipitera en premier, en consommant une partie de l'azote disponible dans l'alliage. De plus, les températures nécessaires pour le remettre en solution sont très élevées. Par contre, le carbure de vanadium, qui est le moins stable de tous ces composés, peut être facilement remis en solution.



**Figure 1.19 :** Produits de solubilité de différents carbures et nitrures dans l'austénite proposés par Narita [Narita 1956] et [Narita 1975].

Cette différence flagrante dans les produits de solubilité peut conduire à la formation éventuelle de structures cœur-coquille si les nitrures de titane formés à haute température servent de sites de germination préférentielle aux autres carbures et nitrures qui peuvent se former dans un acier avec plusieurs éléments de micro-alliage.

### 1.3.5. Données expérimentales de diffusion

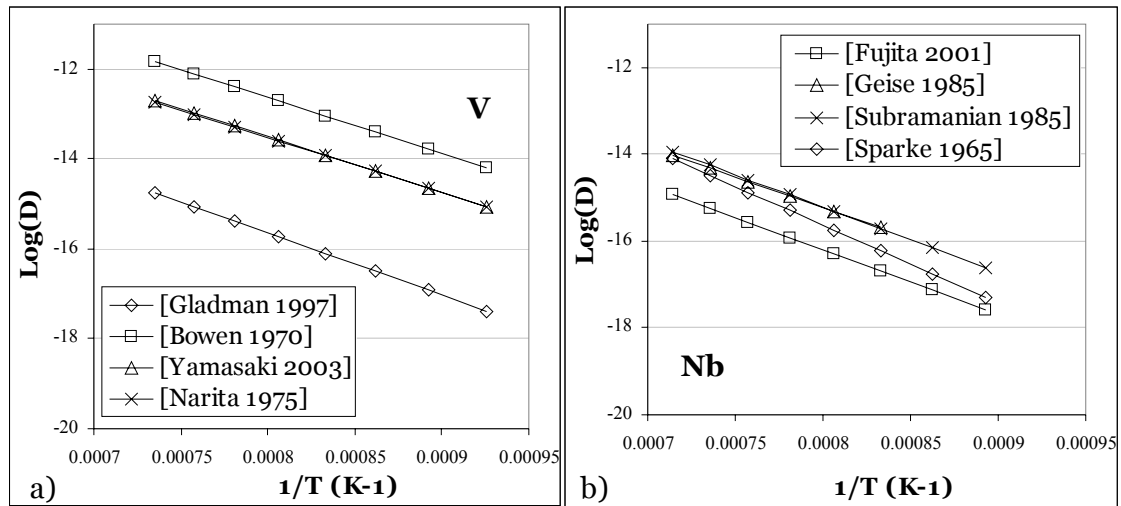
Nous allons maintenant nous intéresser aux coefficients de diffusion des différentes espèces du système dans le fer. Ces données seront utilisées par la suite pour la modélisation de la précipitation.

#### 1.3.5.1 Diffusion du vanadium et du niobium dans l'austénite

Les données expérimentales concernant la diffusion du vanadium et du niobium sont rares dans la littérature. Dans cette étude nous allons comparer les différentes expressions collectées pour les ajustements des données expérimentales. La Figure 1.20.a représente ces valeurs dans le cas du vanadium, et la Figure 1.20.b dans le cas du niobium.

Il est important de remarquer qu'il existe, là encore, une très grande dispersion des valeurs utilisées dans la littérature pour le coefficient de diffusion de ces éléments : souvent l'énergie d'activation est la même, mais le terme pre-exponentiel varie considérablement.

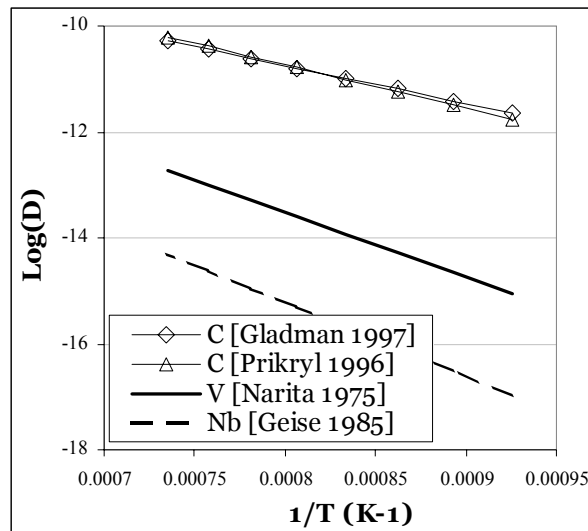
Par ailleurs, on constate que le vanadium diffuse plus rapidement que le niobium dans l'austénite.



**Figure 1.20 :** Représentation des différents ajustements utilisés dans la littérature pour les coefficients de diffusion du vanadium et du niobium dans l'austénite.

### 1.3.5.2 Diffusion du carbone dans l'austénite

La Figure 1.21 représente deux ajustements différents pour le coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite collectés dans la littérature. On peut remarquer que le carbone diffuse beaucoup plus vite que le vanadium et que le niobium, et qu'il n'y a pas de grande dispersion entre les valeurs proposées.



**Figure 1.21 :** Représentation de différents coefficients de diffusion du carbone dans l'austénite obtenus dans la littérature. Nous avons représenté aussi les coefficients de diffusion du vanadium et du niobium à titre de comparaison : le carbone diffuse beaucoup plus rapidement.

### 1.3.6. Energie d'interface

Un des paramètres importants pour la précipitation est l'énergie d'interface entre les précipités et la matrice. Il est généralement admis qu'elle possède deux composantes [Martin 1997] :

$$\gamma = \gamma_c + \gamma_{st} \quad (1.8)$$

- Une composante chimique  $\gamma_c$  qui découle de la différence de composition des deux phases, et qui correspondrait à l'énergie d'une interface parfaitement cohérente. Cette composante peut se calculer, en première approximation, par un modèle de premiers voisins, par le décompte des liaisons interatomiques à travers l'interface.
- Une composante de structure  $\gamma_{st}$  qui découle cette fois de la différence des structures cristallographiques et qui dépend du taux de désaccord entre les deux réseaux. Dans le cas où le désaccord paramétrique ne serait pas très important, la cohérence peut être maintenue au prix d'une distorsion élastique. Si le désaccord devient trop important, l'énergie peut être réduite par la création de dislocations périodiques qui relâchent les distorsions (dites dislocations d'accommodation [Philibert 1998]) : l'interface devient semi-cohérente. La composante de structure peut être exprimée en fonction des coefficients de Poisson, des modules de cisaillement et des paramètres de maille de la matrice et du précipité.

Dans le cas de la précipitation, les particules peuvent souvent rester cohérentes tant qu'elles sont assez petites. Au cours de la croissance, la perte de cohérence est souvent observée si le désaccord entre les réseaux est trop important. Cette perte de cohérence est due à une évolution différente de l'énergie de distorsion élastique et de l'énergie chimique d'interface en fonction de la taille de la particule. Il est possible de définir, pour une particule sphérique, un rayon critique au-dessus duquel la cohérence sera détruite (environ 1.4 nm dans le cas typique de  $\text{Al}_2\text{Cu}$  dans une matrice [Philibert 1998]).

Comme on l'a vu précédemment, il est possible d'estimer la composante chimique et la composante de structure pour en déduire l'énergie d'interface entre la matrice et les précipités. Il existe cependant des domaines de valeurs en fonction de la nature de l'interface considérée. Pour des précipités cohérents qui possèdent un faible désaccord avec la matrice, la valeur de l'énergie d'interface peut être faible (de l'ordre de  $0.02 \text{ J.m}^{-2}$  pour le système Ni-Ti). Pour des précipités semi-cohérents (qui possèdent un désaccord paramétrique avec la matrice conséquent), l'énergie d'interface augmente pour se situer aux environs de  $0.2 \text{ J.m}^{-2}$  (système Cu-Co par exemple). Enfin, pour des précipités incohérents, l'énergie d'interface est de l'ordre de  $0.5 - 1 \text{ J.m}^{-2}$  (système ferrite-Fe<sub>3</sub>C) [Gladman 1997].

Dans le cas précis de la précipitation des carbures de vanadium ou de niobium dans les aciers, peu d'auteurs font le calcul précis de la valeur de l'énergie d'interface. Quand les études ont lieu dans l'austénite, les particules sont souvent considérées comme incohérentes, et l'énergie d'interface est prise égale à  $0.5 \text{ J.m}^{-2}$  ; c'est le cas par exemple pour l'étude de la précipitation de carbonitrides de vanadium dans l'austénite [Maugis 2005] et pour l'étude de la précipitation de carbonitrides de niobium dans l'austénite [Dutta 1987]<sup>4</sup>.

Certains auteurs ont tout de même proposé des valeurs calculées pour l'énergie d'interface des carbures dans l'austénite. Dans un article sur la dissolution et la précipitation de carbonitrides de niobium, vanadium et titane dans des aciers HSLA, Fuyu et Wenxuan

<sup>4</sup> Dans ces travaux l'auteur décrit la valeur de  $0.5 \text{ J.m}^{-2}$  comme la valeur typique pour une interface incohérente, et cite [Aaron 1970].

[Fuyu 1992] citent des formules de type  $\gamma(J/m^2) = a - b \cdot T(K)$  permettant de calculer l'énergie d'interface des différents carbures et nitrures dans l'austénite et obtenues grâce à la théorie des dislocations [Qilong 1989]. Les paramètres de ces formules, ainsi que les valeurs des énergies déduites à deux températures différentes sont présentées dans le Tableau 1.5.

|     | a      | b        | $\gamma$ (J/m <sup>2</sup> ) à 800°C | $\gamma$ (J/m <sup>2</sup> ) à 950°C |
|-----|--------|----------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| VC  | 0.8469 | 3.78E-04 | 0.44                                 | 0.38                                 |
| TiC | 0.9304 | 4.16E-04 | 0.48                                 | 0.42                                 |
| NbC | 1.0058 | 4.49E-04 | 0.52                                 | 0.46                                 |
| VN  | 0.809  | 3.61E-04 | 0.42                                 | 0.37                                 |
| TiN | 0.8737 | 3.90E-04 | 0.45                                 | 0.40                                 |
| NbN | 0.9717 | 4.34E-04 | 0.51                                 | 0.44                                 |

**Tableau 1.5 :** Paramètres des formules proposées pour le calcul de l'énergie d'interface de différents carbures et nitrures dans l'austénite par Qilong et al [Qilong 1989] d'après [Fuyu 1992]. Les formules sont du type  $\gamma(J/m^2) = a - b T(K)$ . On présente aussi les valeurs calculées pour deux températures : 800 et 950°C.

On constate d'une part que les valeurs sont toujours plus faibles pour les nitrures que pour les carbures : comme le paramètre de maille des nitrures est plus faible que celui des carbures, le désaccord paramétrique avec la matrice est plus faible. D'autre part, les valeurs diminuent légèrement avec la température pour tous les composés. Cette variation est souvent omise dans les travaux de modélisation, et l'énergie d'interface est considérée comme constante. Enfin, on peut remarquer que toutes les valeurs sont comprises entre 0.4 et 0.5 J/m<sup>2</sup> et correspondent donc à des interfaces semi-cohérentes ou incohérentes.

Enfin, Popov *et al* ont calculé une valeur de l'énergie d'interface du carbure de vanadium dans l'austénite en considérant une interface incohérente et en se basant sur les travaux de Wey *et al* [Wey 1981] sur l'évolution des précipités de carbure de vanadium lors de la coalescence dans une matrice austénitique [Popov 2005]. Le calcul est effectué en suivant la démarche proposée par Liu et Jonas [Liu 1989a], [Liu 1989b] et conduit à une valeur de 0.45 J/m<sup>2</sup>. Cette valeur est très proche de la valeur obtenue à 800°C avec la formule proposée par Fuyu et Wenxuan et présentée dans le Tableau 1.5, et reste proche de la valeur proposée pour une interface incohérente (0.5 J/m<sup>2</sup>).

## **Chapitre 2 : Suivi de l'état de précipitation lors de la réversion d'un alliage modèle ternaire FeCV. ....29**

|                                                                              |           |
|------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>2.1. Matériau et traitements thermiques .....</b>                         | <b>31</b> |
| 2.1.1. Alliage modèle FeCV.....                                              | 31        |
| 2.1.2. Traitements thermiques effectués .....                                | 33        |
| 2.1.3. Préparation des échantillons.....                                     | 34        |
| <b>2.2. Caractérisation de la microstructure .....</b>                       | <b>37</b> |
| 2.2.1. Techniques expérimentales.....                                        | 37        |
| 2.2.2. Observations qualitatives de la microstructure des échantillons ..... | 38        |
| 2.2.3. Cristallographie des précipités.....                                  | 41        |
| <b>2.3. Evolution de la distribution de taille des particules .....</b>      | <b>44</b> |
| 2.3.1. Techniques expérimentales utilisées .....                             | 44        |
| 2.3.2. Résultats.....                                                        | 49        |
| <b>2.4. Evolution de la fraction volumique précipitée .....</b>              | <b>52</b> |
| 2.4.1. Méthodes expérimentales proposées.....                                | 53        |
| 2.4.2. Résultats et conséquences sur le produit de solubilité.....           | 55        |
| 2.4.3. Détermination du produit de solubilité .....                          | 57        |
| <b>2.5. Conclusions du chapitre .....</b>                                    | <b>59</b> |





# Chapitre 2 : Suivi de l'état de précipitation lors de la réversion d'un alliage modèle ternaire FeCV.

Une des étapes indispensables dans la construction d'un modèle de précipitation-réversion consiste à valider les hypothèses et les paramètres d'entrée utilisés. Cette validation nécessite l'obtention de données expérimentales pertinentes qui caractérisent l'état de précipitation lors de la réversion. Ainsi, outre la nature chimique des particules, il est nécessaire de connaître d'autres paramètres tels que la densité de précipités, la fraction volumique et la taille des particules. Dans le but de valider les techniques expérimentales qui peuvent nous permettre de caractériser l'état de précipitation dans un alliage industriel nous avons choisi de les tester sur un alliage modèle plus simple. Cette étude a ainsi été effectuée sur un alliage modèle ternaire FeCV, qui ne présente qu'une seule famille de précipités (carbures de vanadium).

Depuis les années 1950, les études sur la précipitation ont systématiquement fait appel à des techniques de microscopie électronique en transmission (MET) conventionnelles (Champ clair, champ sombre, diffraction des électrons, ...) pour la caractérisation de la taille et la morphologie des précipités sur lames minces ou sur répliques d'extraction. La caractérisation de la fraction volumique peut se faire par MET mais nécessite l'évaluation du volume observé (dans les lames minces) ou du volume d'où proviennent les particules observées (dans le cas des répliques d'extraction). On trouvera, dans un récent travail sur les premiers stades de précipitation des carbonitrures de niobium dans la ferrite, une présentation des possibilités offertes par la microscopie électronique en transmission et les techniques associées pour la caractérisation d'un état de précipitation (rayon moyen, fraction volumique, chimie des particules) [Courtois 2005a].

En revanche, la microscopie électronique à balayage (MEB) a beaucoup moins été utilisée que la MET parce qu'elle présente une résolution moins importante et parce que les techniques associées (EDX) ne permettent pas une étude quantitative de la chimie sur des particules de taille nanométrique. Néanmoins, le progrès en matière de résolution spatiale, en particulier grâce à l'introduction assez récente de l'émission de champ, permet aujourd'hui de détecter des précipités nanométriques, en particulier sur répliques d'extraction. Dans ce travail, nous avons donc exploré les possibilités offertes par la MEB couplée à un détecteur STEM pour l'étude de la précipitation sur répliques d'extraction.

D'autres techniques que la MET peuvent être utilisées pour la caractérisation de la précipitation, et notamment la détermination de la fraction volumique de précipités dans l'acier : on peut citer par exemple la mesure du pouvoir thermoélectrique [Perez 2005], [Gendt 2001], la diffusion des neutrons aux petits angles [Gendt 2001], [Perrard 2006a], la diffusion des rayons X aux petits angles [Perrard 2004], et l'analyse chimique après dissolution contrôlée de la matrice [Hong 2003].

Dans ce chapitre nous allons d'abord décrire le matériau utilisé ainsi que les traitements thermiques choisis. Ensuite, nous détaillerons les techniques expérimentales validées pour la détermination de chaque paramètre de l'état de précipitation. Enfin, nous présenterons et discuterons les résultats expérimentaux obtenus.

## 2.1. Matériau et traitements thermiques

### 2.1.1. Alliage modèle FeCV

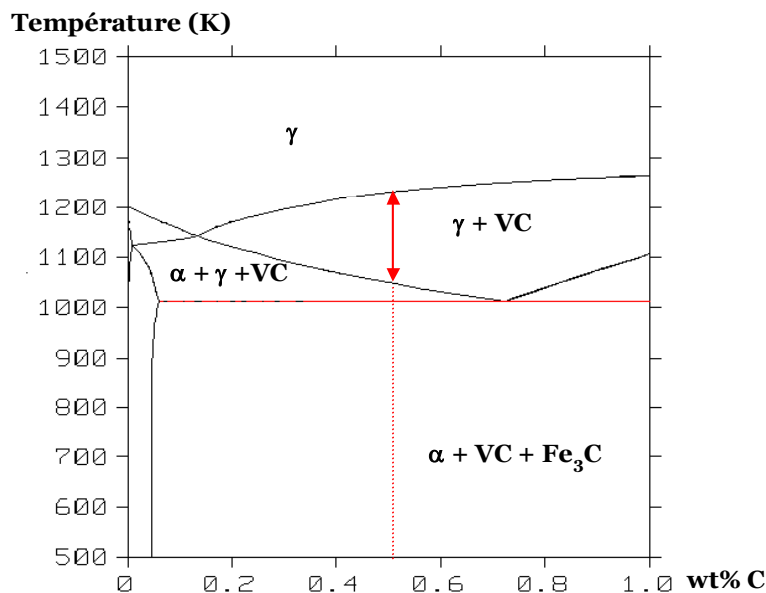
#### 2.1.1.1 Choix de la composition

Le premier alliage modèle étudié dans ce travail est un alliage FeCV élaboré au département Métaux et alliages de Haute Pureté (MHP) de l'Ecole des Mines de Saint Etienne. La haute pureté a été choisie afin de minimiser la présence d'autres éléments (telles que l'azote ou le titane), et donc d'éviter la précipitation de carbures complexes, ce qui pourrait modifier significativement les cinétiques de réversion.

La composition de cet alliage a été choisie en comparant plusieurs diagrammes de phase calculés à l'aide de logiciels tels que Thermocalc [Thermocalc 2006] et Pandat [Pandat 2006], en faisant varier les teneurs en carbone et en vanadium. Plusieurs critères ont été pris en compte lors du choix de cette composition.

En ce qui concerne la quantité de vanadium, nous avons recherché un compromis entre une concentration faible qui permet de rester comparable aux alliages industriels (environ 0.1 – 0.2 wt%) ; et une concentration importante qui nous permettrait d'avoir une fraction volumique précipitée élevée, ce qui faciliterait l'étude microscopique. La teneur en vanadium choisie est de 0.2% en poids.

La Figure 2.1 présente la coupe à 0.2% en poids de vanadium du diagramme de phase à l'équilibre de l'alliage FeCV (calculé avec Pandat et la base de données PTER [PTER 2005]).



**Figure 2.1** : Coupe à 0.2% en poids du diagramme ternaire FeCV

Les domaines de ce diagramme qui nous intéressent dans ce travail sont les suivantes :

- La phase austénitique ( $T > 1250$  K), région dans laquelle peut avoir lieu l'homogénéisation du matériau.

- La région de coexistence de l'austénite et des carbures VC où peuvent avoir lieu les différents traitements de réversion ( $1010 < T < 1250$  K).
- La région de coexistence de l'austénite, de la ferrite et des carbures VC.
- La zone de coexistence de la ferrite, des carbures VC et de la cémentite ( $T < 1010$  K et %wt C  $> 0.07\%$ ).

D'autres conditions à prendre en compte et à respecter lors du choix de la composition de l'alliage modèle, pour faciliter l'étude expérimentale, sont les suivantes :

- Il faut élargir la zone de coexistence de l'austénite et des carbures VC pour avoir une large gamme de températures accessible aux traitements de réversion.
- Il faut réduire au maximum la largeur du domaine triphasé austénite + ferrite + VC pour éviter l'obtention de microstructures complexes.

En fonction de ces différents critères, la composition choisie correspond à Fe – 0.5%C – 0.2%V en poids, et elle conduit à un rapport dix entre la fraction atomique de carbone et la fraction atomique de vanadium dans l'alliage<sup>1</sup>. Le Tableau 2.1 présente la composition exacte de l'alliage étudié obtenue par analyse chimique effectuée au département MHP de l'Ecole des Mines de Saint Etienne.

| C     | V     | S        | O        | N        |
|-------|-------|----------|----------|----------|
| 0.480 | 0.200 | < 0.0005 | < 0.0005 | < 0.0005 |

**Tableau 2.1 :** Composition de l'alliage modèle FeCV obtenue par analyse chimique. Toutes les valeurs sont exprimées en % massique. Toutes les analyses chimiques ont été réalisées par le laboratoire MHP en conformité avec le Programme d'Organisation du Service Analyses Chimiques.

#### 2.1.1.2 Elaboration de l'alliage

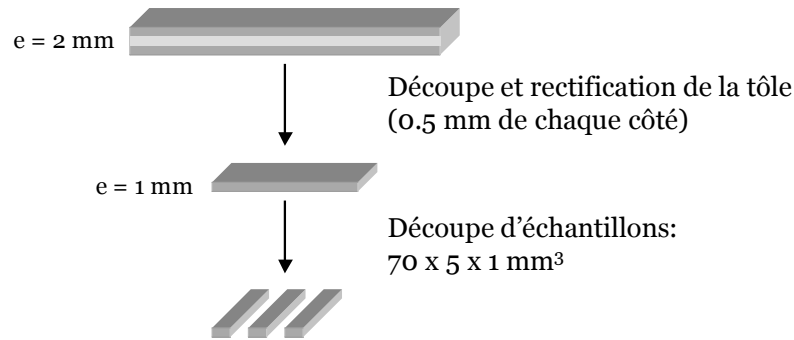
Le processus de fabrication de cette nuance peut se résumer en trois étapes :

- Fusion à 1450°C (à partir de fer pur, vanadium pur et carbone graphite) dans un four à induction sous Ar et H<sub>2</sub>
- Mise en forme par laminage à chaud pour obtenir une tôle de 2 mm d'épaisseur
- Traitement de mise en solution : 30 min à 1000°C suivi d'une trempe

L'état obtenu après ce dernier traitement sera appelé par la suite état *Brut De Réception* (BDR). L'alliage est livré sous forme de tôles de 2 mm d'épaisseur, environ 70 mm de largeur, et environ 200 mm de longueur. Ces tôles ont été découpées selon le schéma de prélèvement présenté dans la Figure 2.2.

L'étape de laminage à chaud a conduit à une décarburation de la surface de l'échantillon (résultat confirmé par un profil de dureté). Ainsi pour s'affranchir de la zone de décarburation, la tôle est découpée puis rectifiée pour prélever les échantillons au cœur. Une mesure LECO du taux de carbone de l'échantillon après rectification conduit à une teneur de 0.48% de carbone en poids, et confirme que les échantillons prélevés ont la teneur en carbone souhaitée.

<sup>1</sup> La composition choisie correspond à Fe-2.28% C-0.21% V en atomique ; ainsi le carbone est en large excès.



**Figure 2.2 :** Schéma de découpe des tôles et prélèvements des échantillons

### 2.1.2. Traitements thermiques effectués

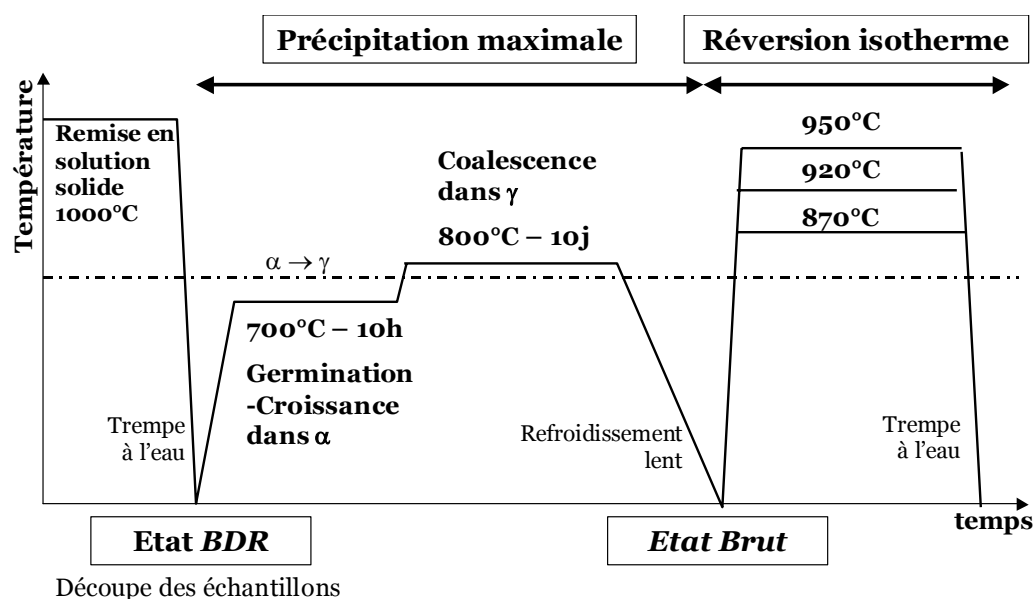
Dans le but d'étudier l'évolution d'un état de précipitation lors de phénomènes de réversion isotherme, il convient de partir d'un état de précipitation qui présente une fraction volumique élevée et un rayon moyen suffisamment important pour pouvoir suivre son évolution. Par la suite seront détaillés le traitement de précipitation et les traitements de réversion effectués.

#### 2.1.2.1 Traitement de précipitation maximale

Les échantillons de l'état *Brut De Réception (BDR)* ont subi un traitement thermique de précipitation qui a pour but de conduire à un état de « précipitation maximale ». Ce traitement se décompose en trois parties (voir Figure 2.3) :

- 10 heures à 700°C : pendant ce maintien on cherche à réaliser la germination des carbures dans la ferrite, ce qui conduit à une densité de germes importante, mais aussi à une précipitation homogène à l'intérieur des grains.
- 10 jours à 800°C : ce temps de maintien long permet d'atteindre l'état d'équilibre entre les carbures VC et l'austénite à 800°C. D'autre part, la coalescence dans l'austénite conduit à des particules de « grande taille », ce qui rend plus facile l'étude microscopique lors des réversions.
- Refroidissement lent : on obtient une matrice ferrito-perlitique.

Il est important de remarquer que pendant le traitement à 700°C, les carbures germent (et croissent) en respectant la relation d'orientation de Baker-Nutting avec la matrice ferritique [Baker 1959]. Par contre, comme la coalescence a lieu dans l'austénite, les carbures vont sûrement perdre cette relation d'orientation avec la matrice.



**Figure 2.3 :** Traitements thermiques subis par les échantillons de l'alliage FeCV. L'étape d'élaboration se termine par une remise en solution des éléments d'alliage. Après un traitement de précipitation maximale, des traitements de réversion isotherme sont effectués à des températures comprises entre 870°C et 950°C. Ces traitements sont suivis d'une trempe à l'eau

Le traitement de précipitation est conduit sous vide dans une ampoule en quartz pour éviter la décarburation de l'échantillon. Le refroidissement se fait à l'intérieur de l'ampoule et à l'intérieur du four. Dorénavant, l'état obtenu suite à ce traitement sera appelé *Etat Brut*.

#### 2.1.2.2 Traitements de réversion

Des traitements de réversion isotherme ont été effectués sur l'*Etat Brut* à différentes températures comprises entre 800 et 950°C. Les temps de maintien pour ces traitements varient entre 2 minutes et 10 jours. Les échantillons sont ensuite trempés à l'eau pour figer la structure en terme de quantité d'atomes de vanadium et de carbone dans les précipités. On considère donc que l'état de précipitation après trempe est le même que l'état de précipitation à haute température en phase austénitique. L'ensemble des traitements thermiques subis par les échantillons est schématisé sur la Figure 2.3.

Les traitements de réversion « courts » (temps de maintien inférieur ou égal à 1 heure) ont été effectués en bain de sel fondu au CREAS. Un temps de montée en température de 15 s a été calculé pour la géométrie des échantillons. Les traitements de réversion « longs » ont été réalisés sous vide dans des ampoules de quartz. L'ampoule est ensuite trempée dans l'eau et cassée pour permettre le refroidissement rapide des échantillons. Il est important de noter qu'un tel type de refroidissement conduit à une microstructure martensitique.

#### 2.1.3. Préparation des échantillons

On rappelle que tous les échantillons ont la même géométrie (barres de dimension 70 x 5 x 1 mm<sup>3</sup>). Seule la MET nécessite de la fabrication d'échantillons spécifiques : lames minces et répliques directes de carbone. Pour les observations en MEB, les échantillons sont préparés de façon à obtenir une coupe métallographique. Pour cela, des parallélépipèdes de dimensions 20 x 5 x 0.5 mm<sup>3</sup> sont enrobés dans une résine thermodurcissable et polis

mécaniquement (polissage papier au SiC sous eau, granulométries 320 à 2500, puis polissage diamant sous diluant, granulométries 6, 3 et ¼ de micromètre). La surface est nettoyée à l'alcool et séchée pour éviter l'oxydation. Pour obtenir un meilleur état de surface, les échantillons sont polis immédiatement avant l'observation microscopique.

#### 2.1.3.1 Préparation des lames minces

La caractérisation par MET nécessite des échantillons de très faible épaisseur afin que les électrons puissent les traverser : les traditionnelles lames minces. A partir d'un échantillon massif, une découpe à la scie à fil permet d'obtenir des échantillons rectangulaires de dimensions 15 x 5 x 0.5 mm<sup>3</sup>. Un polissage mécanique permet d'atteindre une épaisseur de 150 µm environ. Ensuite, à l'aide d'un trépan on découpe des disques de 3 mm de diamètre. Ces disques sont polis mécaniquement jusqu'à atteindre une épaisseur d'environ 50 µm. Il est important de noter que le fait d'avoir une matrice magnétique nous oblige à faire des lames les plus fines possibles afin de diminuer les effets magnétiques sur le faisceau d'électrons dans le microscope, et donc de limiter les déviations du faisceau qui rendent les observations en MET extrêmement difficiles.

A partir de ces disques de faible épaisseur, il existe deux techniques pour effectuer des lames minces. La première consiste à faire un polissage électrochimique des échantillons. Cette technique permet de faire un trou autour duquel se trouvent les zones minces intéressantes pour l'observation. Une fois que le trou est creusé, les échantillons sont nettoyés au bombardement ionique. Cette technique nécessite un choix pointu du réactif à utiliser et des conditions opératoires, et ce d'autant plus qu'on a deux matrices différentes (ferrito-perlitique et martensitique), qui ne s'attaquent pas de la même manière.

La deuxième technique consiste à finir le polissage mécanique par meulage concave à la pâte diamantée et atteindre une épaisseur de l'ordre de 10-20 micromètres. Puis, on effectue un amincissement ionique par faisceau d'ions argon Ar<sup>+</sup> jusqu'à perforation de l'échantillon. L'appareil utilisé est un PIPS (*Polishing Ion Precision System*) de GATAN ; les conditions opératoires sont les suivantes : ions d'argon accélérés à une tension de 4.5-5 keV, avec un angle d'incidence compris entre 8 et 10 degrés. Afin de protéger la zone mince qui entoure le trou, la tension d'accélération et l'angle d'incidence sont diminués juste avant la perforation.

Les lames minces métalliques présentent un grand avantage pour l'observation lorsqu'il existe une relation d'orientation entre la matrice et les précipités (relation de Baker-Nutting entre les carbures de vanadium et la ferrite par exemple). En effet, dans ce cas, il suffit d'orienter convenablement la matrice pour reconnaître les tâches de diffraction liées aux précipités, et éclairer en champ sombre une partie des précipités (dans le cas de la relation de Baker-Nutting, il existe trois variants ; on peut donc espérer éclairer au moins un tiers des particules). Par contre, les surfaces observables sur une lame mince sont très faibles (de l'ordre de quelques centaines de µm<sup>2</sup> par lame) ce qui rend difficile une représentativité statistique de l'analyse. D'autre part, la présence de la matrice de fer magnétique rend difficile l'orientation de la lame à l'intérieur du microscope.

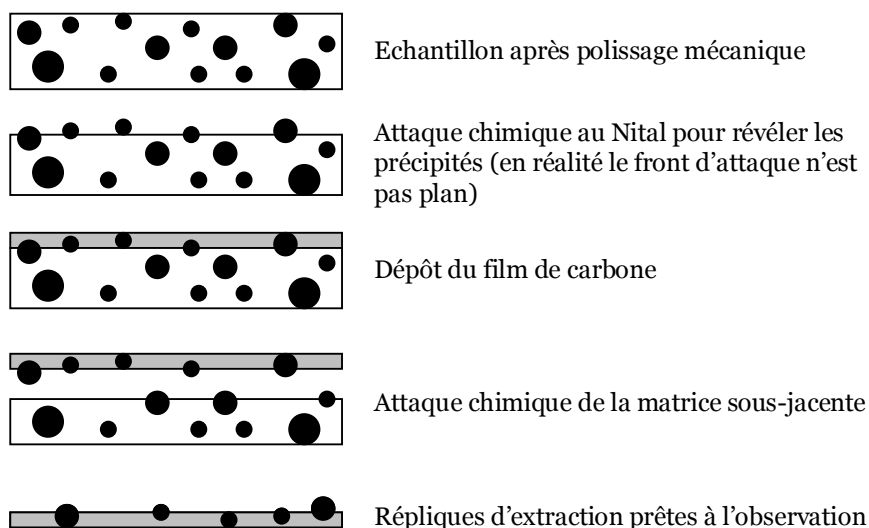
#### 2.1.3.2 Préparation des répliques directes de carbone

L'élaboration de répliques directes de carbone sur coupe polie comprend plusieurs étapes, schématisées dans la Figure 2.4 :

- La première étape consiste à obtenir une coupe métallographique de la même façon que pour les observations en MEB.



- La deuxième étape consiste à effectuer une première attaque de l'échantillon pour dissoudre la matrice de fer et faire apparaître en relief les précipités. La sélectivité de cette attaque est essentielle pour réussir les répliques : en effet, les inclusions que l'on veut observer ne doivent pas réagir avec le réactif d'attaque. D'un autre côté, le degré d'attaque est conditionné par la taille des particules que l'on veut observer ; il faut faire une attaque suffisamment importante pour bien révéler les précipités, mais il faut que ces derniers restent imbriqués dans la matrice. Nous avons utilisé du nital à 0.4% (le choix d'une concentration faible permet de mieux contrôler l'attaque). Ce réactif est souvent utilisé pour les répliques d'extraction de carbures, nitrures et autres oxydes dans des matrices ferritiques (ou martensitiques).
- L'étape suivante concerne la pulvérisation de carbone sur la surface traitée pour fixer les précipités. Cette opération est réalisée sous vide, grâce à deux électrodes de graphite en contact, dans lesquelles on fait passer un courant important pendant une courte durée. Les pointes des électrodes chauffent intensément et le carbone se volatilise pour venir se déposer et se condenser sur l'échantillon. Il est indispensable de faire un dépôt de faible épaisseur (environ 20 nm) pour obtenir des répliques exploitables (l'épaisseur de réplique souhaitée est de l'ordre de 20 nm).
- Enfin, il faut dissoudre la matrice qui se trouve en contact avec le film de carbone pour décoller et récupérer les répliques. Cette opération est réalisée en plongeant l'échantillon dans un bain d'éthanol auquel on ajoute des gouttes d'acide nitrique, qui sont déposées au voisinage de l'échantillon (4 gouttes par heure). Une fois les répliques décollées, elles sont rincées dans trois bains : un bain d'éthanol, un bain de méthanol, et à nouveau un bain d'éthanol. Enfin elles sont déposées sur des grilles en cuivre pour pouvoir les observer au MET et/ou au MEB.



**Figure 2.4** : Schéma de la préparation des répliques directes de carbone. Les précipités présents sur le film de carbone proviennent de la zone de la matrice attaquée.

Les répliques d'extraction présentent l'avantage d'obtenir un taux d'extraction des précipités qui est satisfaisant, et elles ont été souvent utilisées pour l'étude de la précipitation de carbures et de carbonitrures dans l'acier [Béres 2004], [Scott 2002]. De plus, on peut extraire des particules dans une gamme de tailles très large allant de quelques nanomètres à quelques micromètres : il a été montré récemment que dans le cas des aciers bas carbone

microalliés au niobium, il est possible d'extraire des particules allant jusqu'à 3 nm de diamètre [Courtois 2005].

## 2.2. Caractérisation de la microstructure

Les observations ont été conduites sur l'*Etat Brut* et les différents états de réversion de l'alliage FeCV. Une caractérisation qualitative de la microstructure a été conduite dans un premier temps. Par la suite, nous avons étudié la répartition des précipités et leur morphologie, et enfin, nous avons caractérisé quantitativement la composition chimique et la cristallographie des particules par l'étude des clichés de diffraction.

### 2.2.1. Techniques expérimentales

La microstructure des échantillons a été caractérisée par les techniques conventionnelles de microscopie : microscopie optique, MEB et MET. Ces différentes techniques seront présentées rapidement par la suite. Pour une description détaillée des techniques d'imagerie en MET et en MEB, le lecteur peut se référer à [Ayache 2001] et à [Loretto 1994].

L'étude en MEB a été effectuée à l'aide de deux microscopes travaillant à 30 kV au maximum : un MEB environnemental FEI XL30 équipé d'un canon à effet de champ (*Field Emission Gun FEG*), et un MEB Jeol 6500F équipé également d'un canon à effet de champ. Les observations effectuées sur les échantillons massifs, préalablement préparés comme il a été décrit précédemment (voir partie 2.1.3), peuvent se faire en deux modes : électrons rétrodiffusés (*Back Scattered Electrons*, BSE) ou électrons secondaires (*Secondary Electrons*, SE).

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons incidents qui ont interagi de manière élastique avec les atomes du matériau et qui ressortent de l'échantillon en perdant peu d'énergie. De ce fait, ils fournissent des informations sur la densité des phases présentes dans l'échantillon et nous permettent d'obtenir un *contraste de composition* (contraste de numéro atomique). Par contre, ils proviennent d'une profondeur d'environ 50 nm, et la résolution obtenue (de l'ordre de la centaine de nanomètres) n'est pas adaptée à l'observation de petites particules nanométriques.

Les électrons secondaires sont des électrons de faible énergie (< 50 eV) qui sont éjectés de l'échantillon sous l'effet du bombardement. Seuls les électrons secondaires de surface parviennent à sortir de l'échantillon et être détectés, ainsi ils forment des images de haute résolution (environ 2 nm). Le contraste de l'image est donné essentiellement par la topographie de l'échantillon ; ce mode demande donc une attaque chimique au nital préalable afin de révéler la microstructure. Le mode SE permet aisément l'observation de particules de diamètres de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

La microscopie en transmission a été effectuée à l'aide d'un Jeol 2010F, qui, équipé d'un canon à émission de champ de type Shottky, permet d'obtenir une taille de sonde minimale de 0.3 nm. Cet appareil est doté de différents équipements qui permettent de faire entre autres de l'imagerie HAADF, de la perte d'énergie des électrons et de l'imagerie haute résolution. L'étude de la microstructure a été faite en MET conventionnelle (notée METC par la suite) en mode imagerie et en mode diffraction.

Le mode diffraction repose sur la diffraction des électrons du faisceau primaire par les plans atomiques du cristal suivant la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (2.1)$$

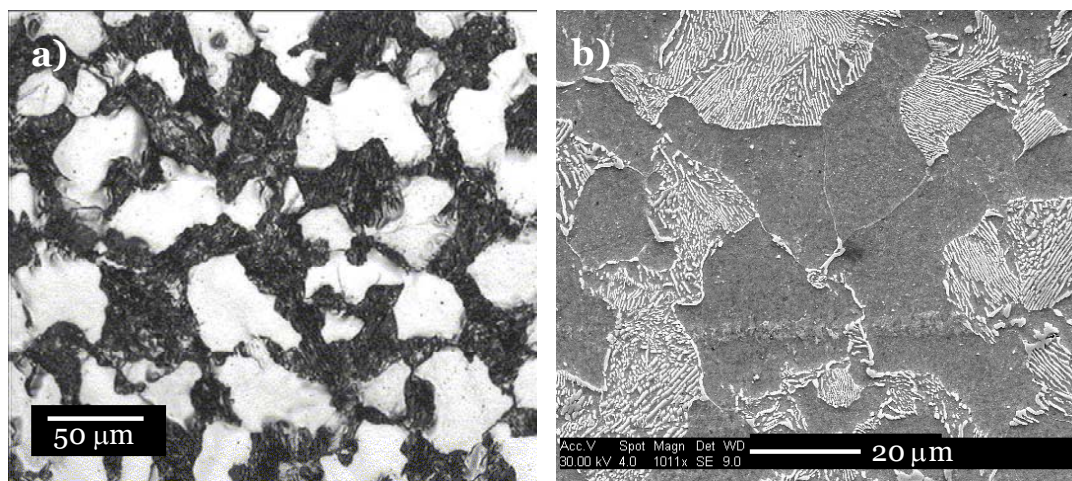
où  $d$  est la distance interréticulaire,  $\theta$  l'angle de diffraction, et  $\lambda$  la longueur d'onde des électrons incidents. Chacun des plans réticulaires de l'objet a un angle de Bragg associé, ainsi les rayons diffractés qui sortent de l'objet vont former un diagramme de diffraction dans le plan focal de la lentille objectif. Le dépouillement de ces clichés permet de connaître les distances interréticulaires et donc de remonter à la structure cristalline de l'échantillon observé.

En METC, l'image est réalisée en sélectionnant une onde par l'intermédiaire du diaphragme objectif ; si l'onde transmise est sélectionnée, l'image formée est dite en champ clair et les parties sombres de l'image correspondent à des zones de l'échantillon qui ont diffracté une partie importante des électrons incidents. Par contre, si un faisceau diffracté est sélectionné, on obtient cette fois une image dite en champ sombre, où seules les régions de l'échantillon possédant des plans cristallographiques en condition de diffraction sont éclairées.

## 2.2.2. Observations qualitatives de la microstructure des échantillons

### 2.2.2.1 *Etat Brut*

L'observation de l'*Etat Brut* à faible grandissement présente une microstructure ferrito-perlitique avec des grains de taille homogène (Figure 2.5). La taille des grains de ferrite et des grains de perlite est sensiblement la même, elle a été mesurée au CREAS selon la norme NF EN ISO 643 [AFNOR 2003a] et correspond à un indice ASTM de 8, soit des grains d'environ 25  $\mu\text{m}$  de diamètre.

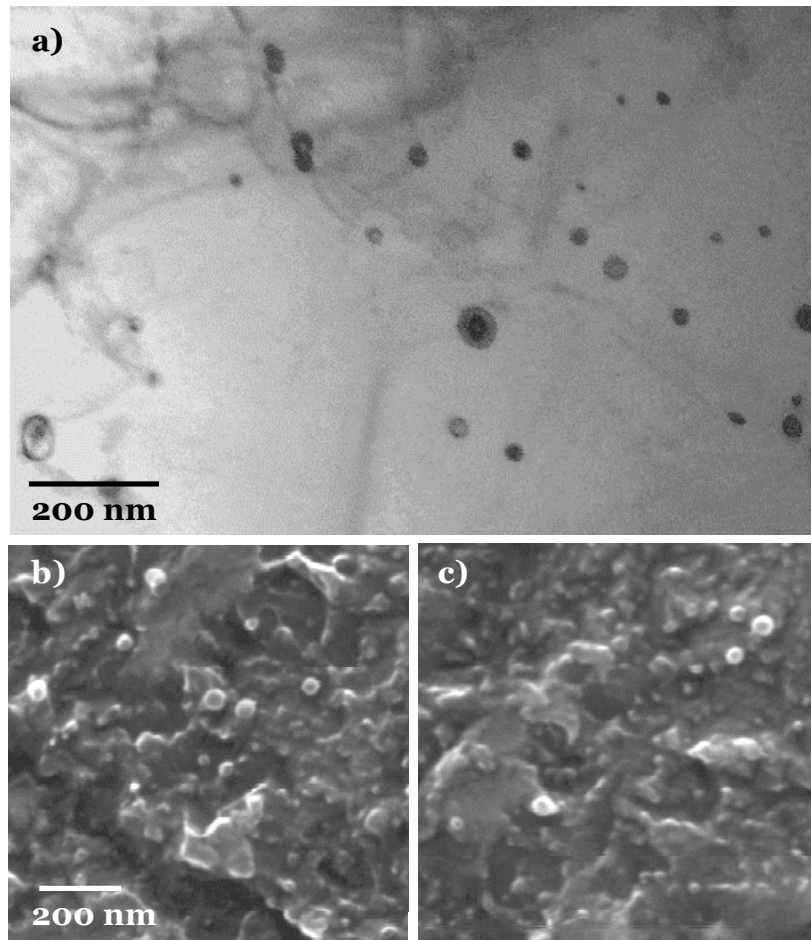


**Figure 2.5 :** Microstructure ferrito perlitique de l'*Etat Brut* : a) Observation en microscopie optique ; b) Observation au MEB en mode SE.

A plus fort grandissement on observe les précipités formés lors du traitement thermique de précipitation (Figure 2.6). Ils se trouvent préférentiellement dans les grains de ferrite. Cependant quelques particules ont pu être trouvées dans la ferrite de la perlite. Des travaux précédents ont cherché à caractériser ces particules et ont conclu qu'elles se trouvent dans la ferrite de la perlite lamellaire ou globulaire, et qu'elles présentent les mêmes caractéristiques

que les particules intergranulaires, à savoir une relation d'orientation avec la matrice et une uniformité de taille et de forme [Fournalis 1995]. Par contre, la précipitation dans la ferrite de la perlite est souvent plus fine à cause des températures de transformation moins élevées [Lagneborg 1999]. Les particules observées sont réparties uniformément dans les grains, et on ne constate pas d'alignements particuliers, ce qui conforte l'hypothèse d'une germination homogène.

La METC sur lames minces confirme que les particules n'ont plus de relation d'orientation avec la matrice. En effet, le changement de phase qui a eu lieu lors du traitement de précipitation<sup>2</sup> a effacé la relation d'orientation de Baker-Nutting existant entre la ferrite et le carbure VC ; ce qui rend plus difficile l'étude en METC des particules.



**Figure 2.6 :** Micrographies des particules de carbure de vanadium de l'état brut à l'intérieur des grains de ferrite : a) image en champ clair conventionnel au MET ; b), c) Micrographies en mode SE au MEB. Les particules observées sont quasi-sphériques.

De plus, la perte de la relation d'orientation avec la matrice et de la cohérence des particules conduit à la perte de direction de croissance préférentielle, c'est à dire que les précipités peuvent croître de manière isotrope. Ainsi, ils ne vont pas croître sous forme de plaquettes allongées comme c'est le cas dans la ferrite, mais vont avoir tendance à croître avec une forme quasi-sphérique. Les images de la Figure 2.6 montrent plusieurs particules qui confirment ce résultat : la projection des particules semble toujours être proche d'un cercle dans les images MET. De même, les images MEB en mode SE montrent des particules

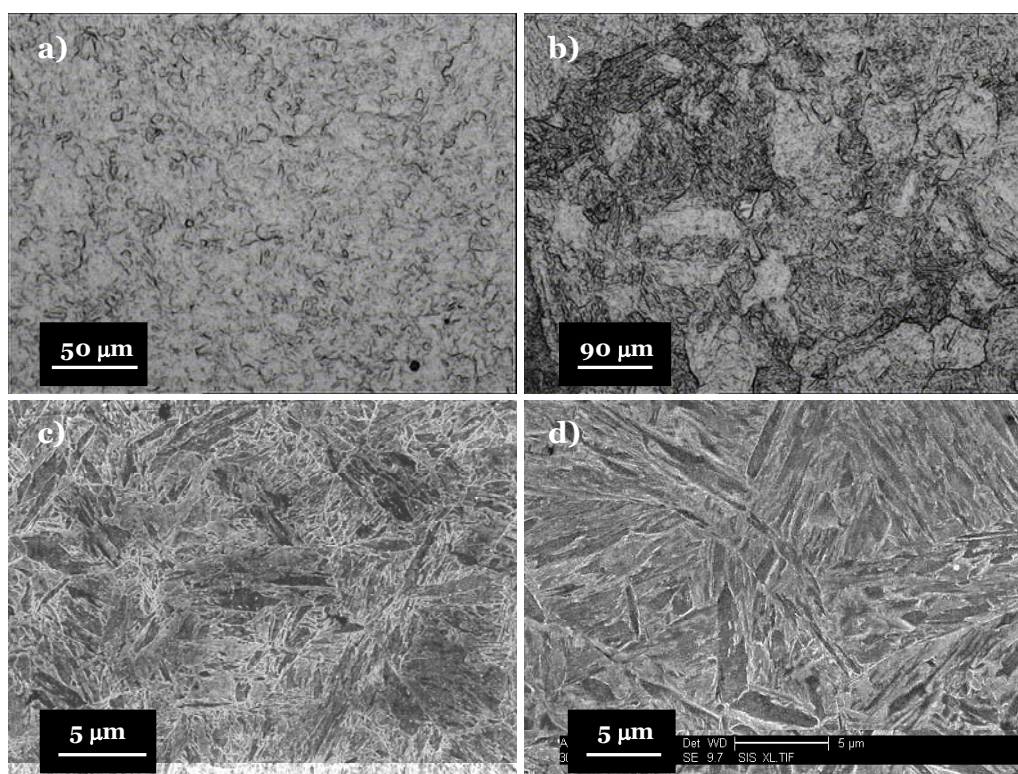
<sup>2</sup> On rappelle que le traitement de précipitation se fait en deux étapes consécutives : un traitement de germination-croissance dans la ferrite suivi d'un traitement de croissance coalescence dans l'austénite. C'est lors du changement de phase ferrite-austénite que la relation d'orientation est perdue.



qui semblent toutes être quasi-sphériques ; ce résultat sur la morphologie est important puisqu'il sera d'une grande utilité pour la modélisation de la croissance des particules.

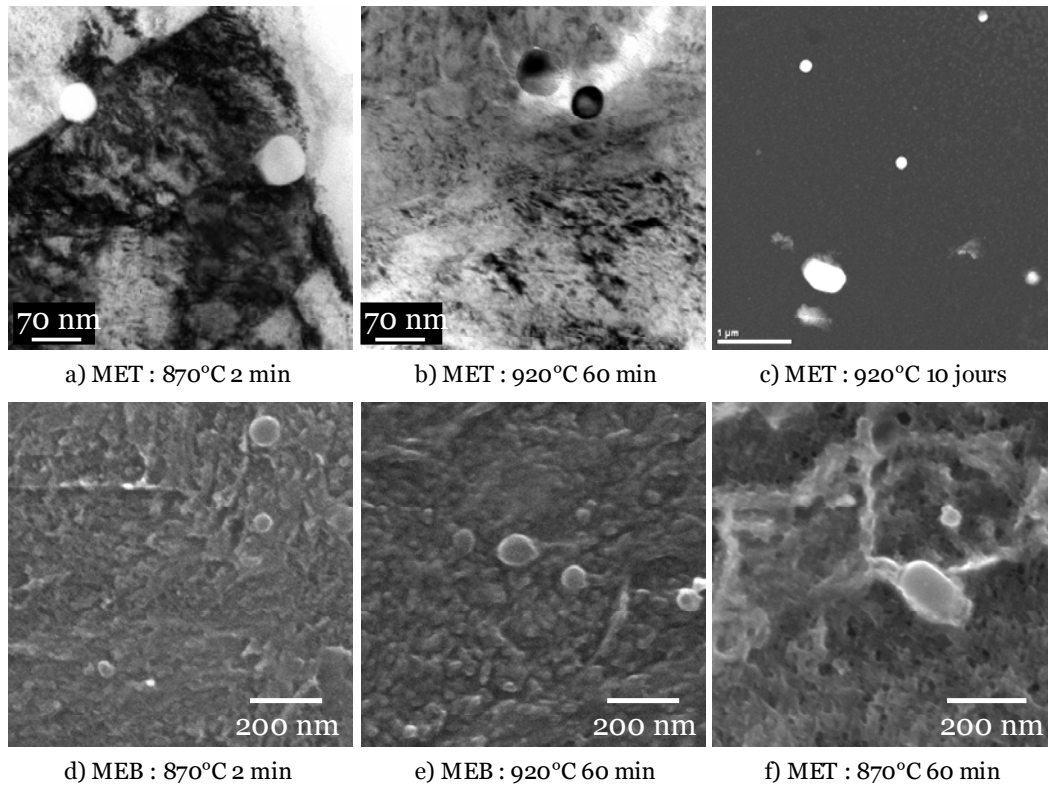
### 2.2.2.2 Etats de réversion

Les observations à faible grandissement des états de réversion montrent une microstructure martensitique comme il était attendu après la trempe (Figure 2.7). Des mesures de la taille de grain austénitique ont été effectuées sur deux états de réversion extrêmes : le plus court, c'est à dire 2 min à 870°C, et un des plus longs, 1 jour à 950°C. Ces mesures ont été effectuées au sein du CREAS par microscopie optique en suivant leur protocole expérimental classique pour révéler les anciens joints de grain d'austénite dans une matrice martensitique (Norme NF EN ISO 643 [AFNOR 2003a]). Dans le cas de l'état traité à 870°C pendant 2 minutes, la taille des grains est fine (9.5 en indice ASTM soit environ 13  $\mu\text{m}$  de diamètre) et assez homogène. En effet, l'état de précipitation n'a pas encore évolué<sup>3</sup> et on peut donc s'attendre à ce que les précipités puissent tenir le grain lors du maintien isotherme en phase austénitique (réversion). Par contre, dans le cas de l'état traité 1 jour à 950°C la taille des grains est très hétérogène, et elle s'étale de 4 à 7 en indice ASTM (31-88 microns). Cela peut s'expliquer par un phénomène de croissance anormale des grains : dans cet état la réversion est très avancée et l'état de précipitation a beaucoup évolué (le rayon moyen augmente et la fraction volumique diminue considérablement) : l'effet des carbures sur la tenue de grain n'est plus le même, et il n'est pas reparti de la même manière dans l'ensemble de l'échantillon.



**Figure 2.7 :** Microstructure martensitique des états de réversion : a) Image en microscopie optique de l'état traité 2 min à 870°C ; b) Image en microscopie optique de l'état traité 1 jour à 950°C ; c) observations en MEB de l'état 870°C 5 minutes ; d) Image en MEB de l'état 920°C 10 minutes.

<sup>3</sup> Cette affirmation, ainsi que les explications concernant l'évolution de l'état de précipitation de l'autre état de réversion observé, seront confirmées par les résultats expérimentaux présentés dans la suite du chapitre concernant l'évolution du rayon moyen des particules et de leur fraction volumique.



**Figure 2.8 :** Micrographies des carbures de vanadium pour différents états de réversion : les précipités sont quasi-sphériques, mais pour les temps longs des gros précipités facettés et allongés apparaissent (c) et (f).

Il est évident que dans ces états, les particules sont aussi incohérentes et ne présentent donc aucune relation d'orientation avec la matrice. De plus, la microstructure martensitique rend plus difficile la détection des particules en MEB. Ainsi il est difficile d'observer un grand nombre de particules avec les techniques présentées dans cette partie.

Les particules observées dans l'ensemble des états de réversion restent quasi-sphériques (Figure 2.8). Cependant, il a été constaté que pour les temps de maintien longs, quand la taille des particules augmente considérablement, elles perdent leur sphéricité et deviennent facettées, voire parfois allongées<sup>4</sup> (Figure 2.8.c et Figure 2.8.f).

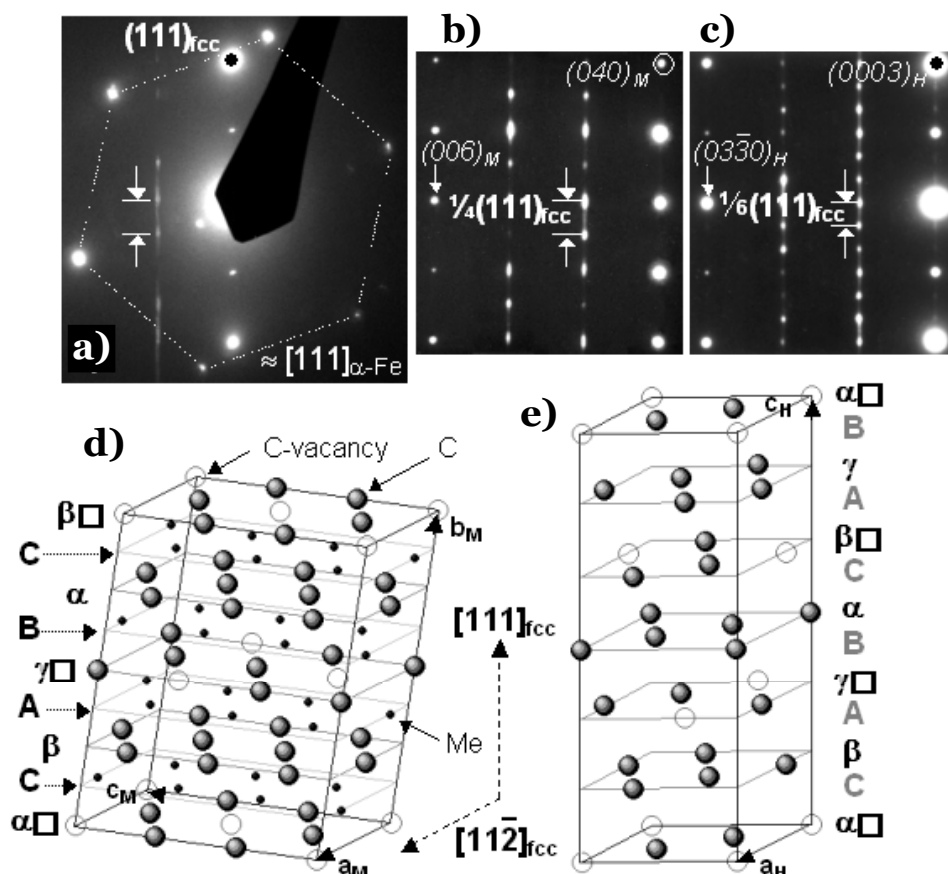
### 2.2.3. Cristallographie des précipités

Nous avons étudié la cristallographie des précipités dans plusieurs états différents par analyse quantitative des clichés de diffraction obtenus sur lames minces ou répliques d'extraction. Les observations effectuées sur lames minces s'avèrent très difficiles à cause de la perte de la relation d'orientation entre les particules et la matrice. Cependant il a été possible d'observer les tâches de diffraction de la matrice et d'un précipité sur le même cliché de diffraction dans le cas de l'*Etat Brut* (Figure 2.9.a). Les tâches alignées verticalement dans le cliché constituent la signature du composé  $V_6C_5$  ordonné à longue distance comme il peut être expliqué par les Figure 2.9.b, c, d, et e.

Dans la Figure 2.9.b et la Figure 2.9.c on présente des clichés de diffraction correctement orientés [Epicier 1987] obtenus respectivement sur un cristal de  $VC_{0.84}$  et sur des poudres de

<sup>4</sup> Ces particules de morphologie différente sont de même nature que les particules quasi-sphériques, comme il est montré dans la partie suivante (2.2.3).

$\text{Nb}_6\text{C}_5$ . Ces clichés de diffraction peuvent servir de références pour la structure monoclinique B2/m [Billingham 1972] et la structure hexagonale P31 [Venables 1968] de  $\text{M}_6\text{C}_5$  (M étant V ou Nb) présentées dans les Figure 2.9.d et e. On rappelle ici que l'écart à la stoechiométrie de la composition  $\text{M}_6\text{C}_5$  est accommodé par une distribution d'environ 17% de lacunes (1/6) sur le sous réseau de carbone, qui s'ordonnent selon l'une ou l'autre des symétries, hexagonale ou monoclinique.

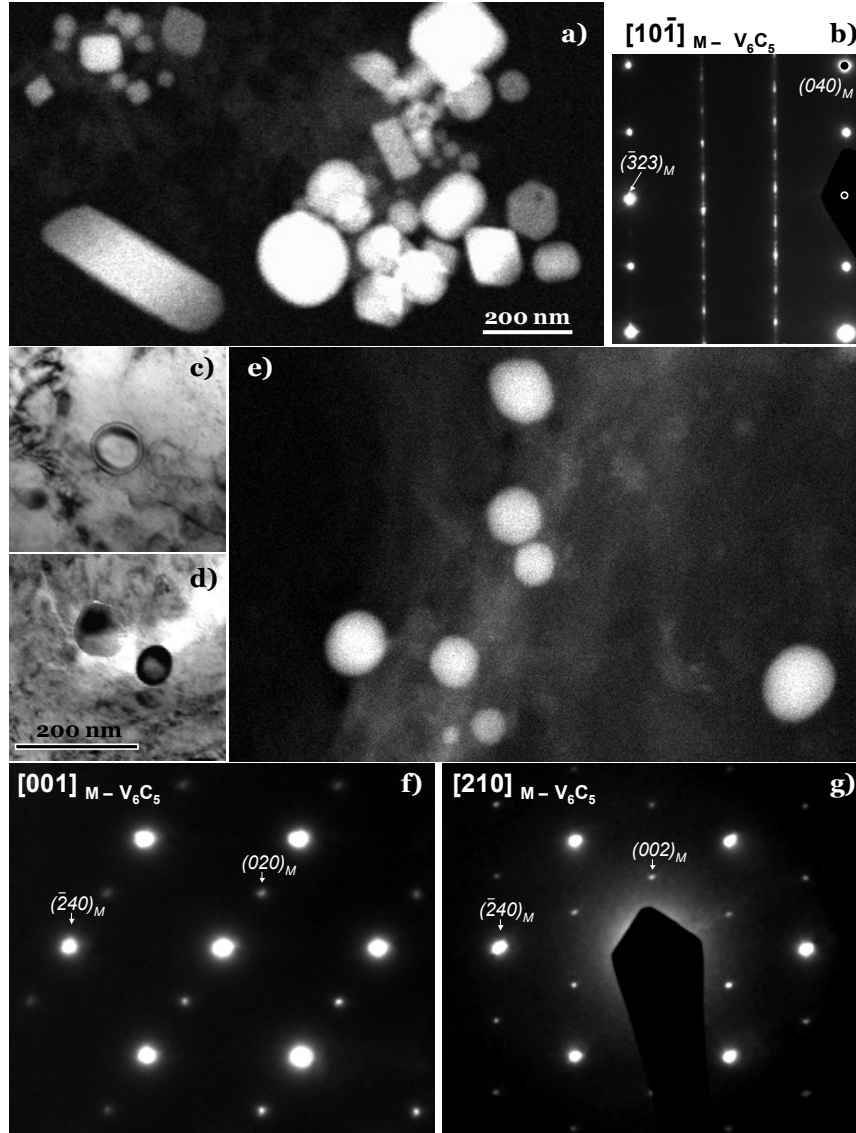


**Figure 2.9** : Cristallographie des précipités dans l'Etat Brut, qui présente une structure ferrito-perlitique : a) cliché de diffraction présentant la matrice  $\alpha\text{-Fe}$  dans une orientation proche de  $[111]_{\text{fcc}}$  (hexagone en pointillés) et les taches de diffraction d'un précipité (la tache  $(111)_{\text{fcc}}$  apparaît indexée – voir le texte pour plus de détails –) ; b) cliché de diffraction dans la direction  $[100]_M$  d'un standard  $\text{V}_6\text{C}_5$  ordonné dans la forme monoclinique (M) [Billingham 1972], avec  $a_M = 0.509$ ,  $b_M = 1.018$ ,  $c_M = 0.882$  nm, et  $\gamma = 109.47^\circ$  (groupe spatial B2/m) ; c) cliché de diffraction dans la direction  $[100]_H$  d'un standard  $\text{Nb}_6\text{C}_5$  ordonné dans la forme hexagonale (H) [Venables 1968], avec  $a_H = 0.546$ ,  $c_H = 1.545$  nm (groupe spatial P31) ; d) maille de la structure ordonnée à longue distance  $\text{M}_6\text{C}_5$  monoclinique ; e) idem pour la structure hexagonale (pour des raisons de clarté, les atomes substitutionnels ont été omis).

Une simple comparaison du cliché de diffraction expérimental avec les références, permet de conclure qu'on observe la forme monoclinique du composé  $\text{V}_6\text{C}_5$  ordonné.

La Figure 2.10 est un montage de plusieurs images obtenues en MET, et de clichés de diffraction, pour des états de réversion avancée différents. Le cliché correspondant à l'état traité 10 jours à  $920^\circ\text{C}$  confirme l'existence indiscutable de la phase  $\text{V}_6\text{C}_5$  monoclinique ordonnée à longue distance (Figure 2.10.a et b). Par contre, les clichés présentés dans les Figure 2.10.f et g, et correspondant à l'état traité 60 minutes à  $920^\circ\text{C}$ , présentent deux variantes de la surstructure  $\text{V}_6\text{C}_5$  observées dans des directions équivalentes à la direction  $\langle 110 \rangle_{\text{fcc}}$ . Dans ce cas il est impossible de distinguer les deux structures proposées pour le

composé  $V_6C_5$  ordonné, parce que la maille hexagonale présente les mêmes symétries que la maille monoclinique, et donc les clichés de diffractions sont identiques dans cet azimut.



**Figure 2.10 :** Evolution des précipités lors des traitements de réversion : a) Image HAADF d'une réplique de l'état 920°C 10 jours : on observe une grande quantité de précipités cuboïdaux et plus gros ; b) cliché de diffraction d'une particule de l'image a) : on confirme encore l'existence de la phase  $V_6C_5$  après des temps de traitements longs. c) détail d'une particule de l'état 870°C 2 minutes sur lame mince (Champ clair en MET) ; d) idem que c) pour l'état 920°C 60 minutes ; e) réplique d'extraction du même état que dans d) observée en mode HAADF en MET ; f) et g) clichés de diffraction de deux particules de l'image e) qui confirment sans ambiguïté l'existence de la surstructure  $V_6C_5$  (indexée sur la structure monoclinique, mais ici une indexation hexagonale serait également possible).

Lors de l'étude menée sur les différents états de réversion, il a été possible d'identifier systématiquement le composé  $V_6C_5$  (les deux structures, monoclinique et hexagonale, sont possibles, mais la structure monoclinique a été préférentiellement identifiée) sur les précipités qui ont pu être orientés dans des directions appropriées pour l'apparition des tâches de surstructure. Il est important de noter que l'effet d'irradiation du faisceau sur les particules est très important, et conduit à la perte de l'ordre à longue distance. En effet, du fait de l'énergie importante des électrons du faisceau primaire dans un MET-FEG, la



distribution spécifique carbone-lacune dans le réseau interstitiel se désordonne en quelques secondes d'exposition, ce qui rend difficile l'identification de ces structures. Ce phénomène est bien connu dans le cas des structures ordonnées à longue distance  $V_6C_5$  [Venables 1969] et  $V_8C_7$  [Epicier 1990].

Dans la littérature concernant l'étude de la précipitation dans les aciers, seuls quelques auteurs ont identifié la phase  $V_6C_5$  [Dunlop 1977], [Kesri 1988 a], ou parfois simplement la structure cfc de type B1  $VC_{1-x}$  [Speer 1987], [Ramakrishna 1987], [Fournalis 1995]. Par contre, de nombreux auteurs, dans des travaux récents, identifient leurs précipités comme étant des carbures de vanadium  $V_4C_3$  [Herrera 1998], [Guanghui 1992], [Prikryl 1996], [Yamasaki 2003], [Maropoulos. 2004], [Yazawa 2004], [Shanmugam 2005], et dans la plupart des cas avec la simple indication d'un paramètre de maille cfc égal, ou environ égal, à 0.416 nm. Cette interprétation des clichés de diffraction se trouvait déjà dans les travaux des pionniers de l'étude de la précipitation dans les aciers faiblement alliés (par exemple [Smith 1957], [Seal 1958]) et même dans les travaux très souvent cités de Baker et Nutting [Baker 1959] sur la précipitation de carbures (Mo,V)C dans l'acier, alors qu'une re-lecture attentive de leur article montre que leurs clichés de diffraction présentent des tâches compatibles avec la structure  $V_6C_5$ , inconnue à l'époque.

En fait, depuis des études de cristallographie dans les années 1970, on sait que la composition  $M_4C_3$  correspond à une structure  $M_4C_3$  ou  $\zeta$ - $MC_{1-x}$ , identifiée dans les carbures de métaux de transition du groupe V (VC, NbC et TaC) à la limite entre le monocarbure cubique  $MC_{1-x}$  et l'hémi-carbure hexagonal  $M_2C$  [Yvon 1970]. Cependant, une ancienne fiche JCPDS, qui a maintenant été supprimée, (# 01-1159) décrivait  $V_4C_3$  comme une simple structure cfc de type B1 (groupe spatial Fm3m) avec le paramètre  $a = 0.416$  nm. Cette fiche peut être la cause d'erreurs d'indexation dans la littérature citée plus haut ( $V_4C_3$  au lieu du monocarbure type NaCl  $VC_{1-x}$ ). Il convient de remarquer que dans des travaux précédents sur les carbures dans les fontes [Kesri 1988 b], les auteurs constatent aussi qu'il n'y a aucune évidence de la structure  $\zeta$ - $MC_{1-x}$  dans les carbures indexés comme  $VC_{0.75}$  ou  $V_4C_3$  dans la littérature.

Désormais, la composition chimique des carbures observés sera prise comme étant celle de  $V_6C_5$ .

## 2.3. Evolution de la distribution de taille des particules

Dans cette partie, nous allons nous intéresser plus particulièrement à la mesure de la distribution de taille des particules. Nous allons tout d'abord détailler les techniques expérimentales utilisées, puis nous présenterons les résultats obtenus.

### 2.3.1. Techniques expérimentales utilisées

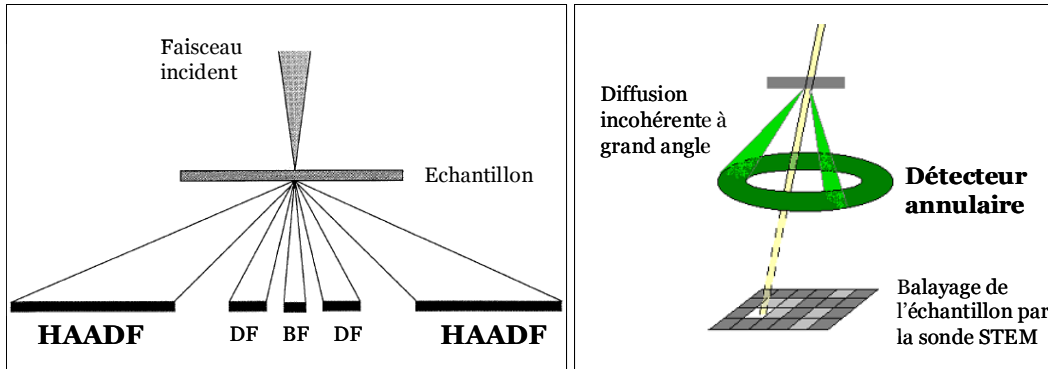
La microscopie électronique propose différentes techniques qui permettent de mesurer la distribution de taille des précipités. Le but de cette partie est de décrire les avantages et inconvénients des différentes techniques utilisées dans ce travail pour la caractérisation de la taille moyenne des particules. Une nouvelle fois, la description des techniques n'est pas exhaustive et le lecteur peut se référer à [Ayache 2001] et [Loretto 1994] pour plus de détails sur les techniques expérimentales associées à la MET.

### 2.3.1.1 Microscopie électronique en transmission

La plupart des travaux sur la précipitation utilisent la METC pour la caractérisation des particules dans des lames minces ou sur des répliques d'extraction. Parmi une très vaste littérature, citons quelques études récentes : la caractérisation de la précipitation dans des alliages Al-Zn-Mg [Werenskiold 2000], la précipitation de nitrures d'aluminium dans des aciers bas carbone [Sennour 2003], la précipitation lors de la réaction perlitique dans des aciers alliés au vanadium [Fournalis 1995], et la précipitation de carbonitrures complexes dans des aciers microalliés [Mishra 2002].

La METC sur lames minces présente un intérêt supplémentaire lorsque les précipités ont une relation d'orientation avec la matrice : il suffit alors d'orienter la matrice, d'identifier les tâches de diffraction des précipités et de faire des images en champ sombre. C'est le cas notamment des carbures métalliques tels que VC et NbC qui présentent la relation d'orientation de Baker-Nutting avec la ferrite [Baker 1959]. Ainsi la METC a été largement utilisée pour la détermination de la distribution de taille des particules lors de la précipitation de NbC dans la ferrite [Perrard 2006b], et [Fujita 2004], ou pour le suivi des cinétiques de coalescence de carbures de type MC dans des aciers HSLA (*High-Strength Low-Alloy*) [Miyata 2003].

Dans notre cas, le traitement de réversion dans le domaine austénitique a conduit à la perte de la relation d'orientation de Baker-Nutting avec la matrice (voir partie 2.2.2.1). La METC ne s'avère donc pas être une technique adaptée pour établir une étude statistique de la taille moyenne des particules parce qu'il est difficile d'imager un nombre suffisant de particules.



**Figure 2.11** : Schéma du principe de la détection des électrons en mode champ sombre annulaire à grand angle (HAADF), champ sombre 'simple' (DF) ou champ clair (BF).

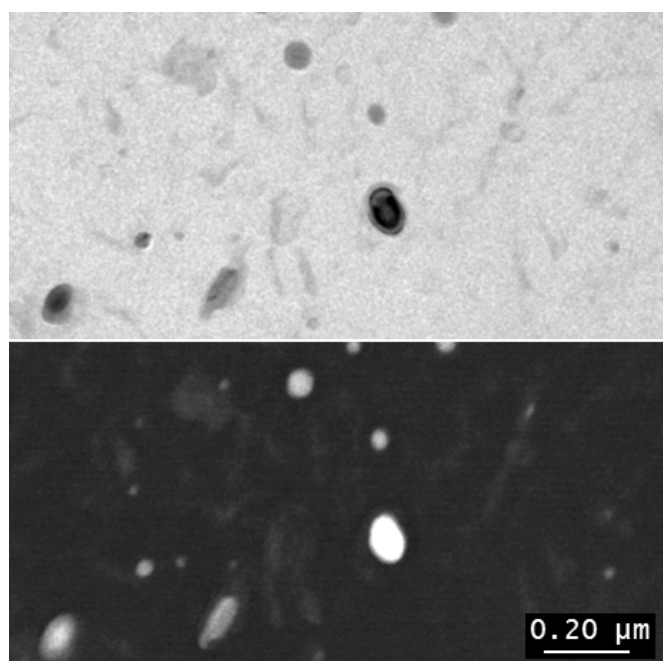
Une autre technique d'imagerie utilisée dans ce but est le champ sombre annulaire à grand angle, HAADF (*High Angle Annular Dark Field*) associé au mode balayage en transmission, STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*). Cette technique repose sur la détection exclusive des électrons diffusés de manière quasi-élastique mais incohérente, à des angles très supérieurs aux angles de Bragg, à l'aide d'un détecteur approprié (Figure 2.11).

L'intensité diffusée devrait théoriquement être proportionnelle au carré du facteur de diffusion de Rutherford,  $F_{atome}(q)$ , qui est donné par la relation suivante [Loretto 1994] :

$$F_{atome}(q) = \frac{Z}{2\pi^2 a_0 q^2} \quad (2.2)$$

avec  $q = 2\sin\theta/\lambda$ ,  $a_0$  le rayon de Bohr, et  $Z$  le numéro atomique. Ainsi, l'intensité recueillie en mode HAADF dépend du carré  $Z^2$  du numéro atomique (ou expérimentalement d'un terme en  $Z^{1.5-2}$ ), et permet donc d'obtenir des images à contraste chimique important, tout en étant exemptes de contraste de diffraction (les angles de collections sont beaucoup plus grands que les angles de diffraction de Bragg).

Le couplage du détecteur HAADF avec le module STEM, qui permet d'obtenir un balayage régulier de la surface étudiée, constitue un outil très adapté et particulièrement performant pour l'étude des carbures de métaux de transition déposés sur un film de carbone (répliques d'extraction) du fait de la différence de numéros atomiques. Plus particulièrement, cette technique s'avère très adaptée pour la mesure statistique de la taille de particules. On peut citer par exemple les travaux de Treacy et Rice, qui furent parmi les premiers à utiliser le HAADF pour la mesure de tailles de particules supportées sur un substrat ou film mince, dans le domaine de la catalyse [Treacy 1989].



**Figure 2.12 :** Illustration de l'intérêt du mode HAADF pour le contraste dans l'étude de la précipitation : deux micrographies d'une même zone de l'état traité à 920°C pendant 10 jours obtenues respectivement en METC et en mode HAADF.

Le montage présenté dans la Figure 2.12 présente deux micrographies d'une même zone d'une réplique d'extraction de l'état traité à 920°C pendant 10 jours obtenues respectivement en METC et en mode HAADF. Ces images illustrent l'intérêt de cette technique d'imagerie pour l'étude des carbures métalliques : le contraste obtenu est très satisfaisant, et il permet aisément la détection automatique (par ordinateur) des particules<sup>5</sup>. De plus, on peut voir que certaines particules qui sont à peine visibles en METC, apparaissent bien contrastées en mode HAADF.

<sup>5</sup> La détection automatique des particules peut être compromise quand deux ou plusieurs particules se superposent, ou lorsque la réplique possède des zones épaisses qui présentent un contraste (d'épaisseur) important et qui peuvent apparaître aussi « blanches » que des petites particules.

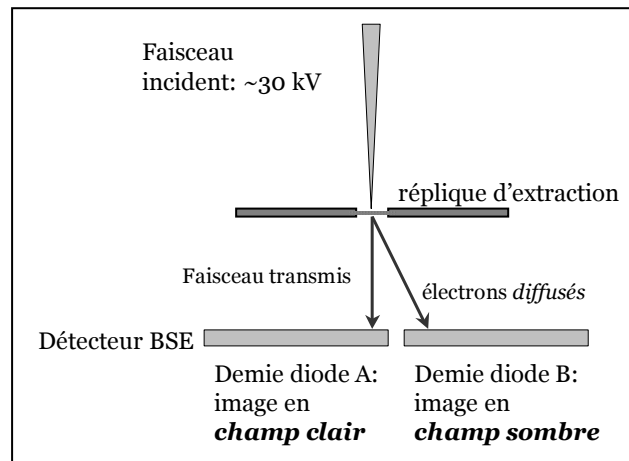
### 2.3.1.2 Microscopie électronique à balayage

Parallèlement, des observations ont été menées en MEB dans le but de valider cette technique comme technique alternative à la microscopie en transmission pour la mesure de la taille des carbures de vanadium.

Une première méthode consiste à observer des échantillons massifs. Comme il a été dit précédemment, une attaque chimique est nécessaire pour révéler les particules. L'attaque chimique constitue l'étape déterminante pour réussir à mesurer les diamètres des précipités : si la surface est trop attaquée, il est difficile de voir les particules (on rappelle qu'il s'agit de microstructures martensitiques pour la plupart des échantillons). Cette technique a néanmoins permis d'observer et de mesurer la taille de particules allant jusqu'à 8 nm de rayon [Acevedo 2005].

Le principal avantage de cette technique réside dans sa facilité et rapidité de mise en œuvre. Par contre, les précipités observés ne sont pas toujours complètement déchaussés de la matrice ce qui rend difficile l'évaluation de leur diamètre. A cela s'ajoute le fait que le contraste obtenu ne permet pas de faire une analyse automatique des images, mais nécessite un détourage manuel des particules observées (Figure 2.6 et Figure 2.8). Enfin, le nombre de particules visibles est assez faible, et il faudrait donc parcourir de très « grandes » surfaces pour obtenir une statistique représentative de la distribution de taille.

Une autre méthode consiste à observer les répliques d'extraction utilisées en MET dans le MEB. Une étude récente a montré qu'il est possible d'observer et de caractériser des particules de NbC sur des répliques d'extraction de carbone grâce à un MEB FEG en mode électrons secondaires [Varano 2005]. Dans ce travail l'auteur arrive à détecter des précipités de diamètre allant jusqu'à 10 nm et il confirme par EDX qu'il s'agit de précipités contenant du niobium. Par contre, comme l'image est générée par des électrons secondaires qui donnent une information sur la topographie de l'échantillon, la réplique apparaît opaque et le contraste obtenu n'est pas aussi satisfaisant que celui obtenu en HAADF.



**Figure 2.13** : Schéma du principe de fonctionnement du détecteur STEM dans le MEB.

Notre microscope (FEI XL30) est équipé d'un détecteur spécial STEM d'électrons retrodiffusés, placé sous l'objet, qui nous permet d'obtenir des images en mode transmission, ou STEM, à contraste chimique important. La Figure 2.13 montre le principe de fonctionnement de ce détecteur qui permet de travailler en deux modes différents, qui par analogie avec le MET peuvent être appelés « champ sombre » et « champ clair ». L'angle de détection dans ce mode d'imagerie est beaucoup plus important que dans le cas de l'imagerie HAADF en MET, et il n'est pas toujours connu. Ainsi, on ne peut pas appliquer le formalisme

de la diffusion de Rutherford, et il devient difficile d'interpréter quantitativement l'intensité des images obtenues. Cela dit, le contraste obtenu sur des images présentant des carbures de vanadium sur une réplique d'extraction est similaire à celui obtenu en HAADF. Un des objectifs de cette étude est de valider cette technique pour les mesures de taille des particules.

### 2.3.1.3 Analyse des images : obtention des distributions de taille

A partir des images obtenues en imagerie HAADF ou en STEM au MEB, les particules sont identifiées et détournées grâce à un logiciel d'analyse développé au sein du GEMPPM. Le contraste important obtenu dans ce type d'imagerie permet la détection en mode semi-automatique des particules. Le logiciel permet de considérer les particules comme étant des cercles ou des ellipses. Quand le contraste obtenu n'est pas suffisant (cas d'une particule très petite sur une zone épaisse de la réplique par exemple) ou que plusieurs particules sont en amas, il est possible d'identifier le contour des particules de façon manuelle. A la fin de cette étape d'analyse d'images, on obtient un fichier de données qui contient, entre autres, la surface observée de la particule, les deux longueurs caractéristiques de l'ellipse (ou le diamètre dans le cas des particules sphériques), l'écart à la sphéricité et le diamètre sphérique équivalent.

En analyse d'images, le fait d'observer des surfaces projetées peut conduire à une erreur dans l'estimation de la longueur caractéristique des particules ; c'est le cas par exemple lors de l'étude de carbures de niobium en forme de plaquettes allongées dans la ferrite sur des répliques d'extraction [Courtois 2005 a]. Dans notre cas, comme on l'a montré précédemment, les particules sont relativement sphériques, et l'erreur commise est très faible et sera donc négligée par la suite.

A partir des résultats obtenus par l'analyse d'images, on peut tracer une distribution en taille de l'état de précipitation (Figure 2.14.a). Cependant une étape d'optimisation du nombre de classes s'avère nécessaire avant de décrire l'évolution de la distribution par une loi statistique. En effet, si on a un très grand nombre de classes, on augmente la précision de la distribution, mais aussi le bruit. Par contre, si le nombre de classes est trop faible, le bruit est minimisé, mais on n'a pas assez de précision. Une macro Excel permettant de faire varier facilement le nombre de classes de la distribution a donc été conçue pour optimiser le nombre de classes.

Une fois que la distribution est tracée avec un nombre optimal de classes (Figure 2.14.b, on calcule la densité de distribution, en divisant le nombre de chaque classe par la largeur de la classe considérée (Figure 2.14.c. Cette transformation est indispensable dans le cas où les classes ne seraient pas toutes de la même largeur.

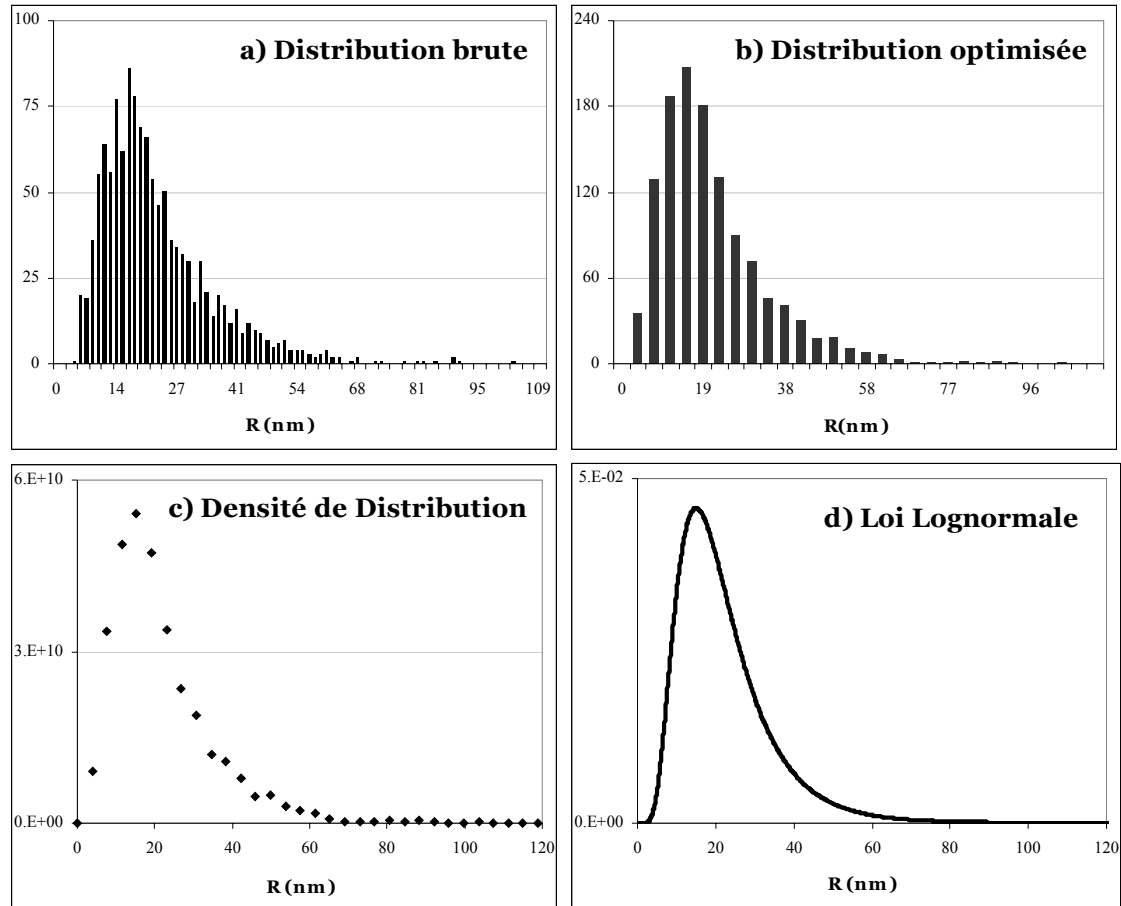
L'étape suivante consiste à décrire l'évolution de la densité de distribution par une loi statistique logNormale en faisant varier la valeur moyenne et l'écart type. Les densités de distribution obtenues sont normalisées de façon à ce que l'aire sous la courbe soit toujours égale à 1 (Figure 2.14.d). Seulement à ce moment il est possible de comparer deux distributions entre elles<sup>6</sup>.

Pour des raisons de « normalisation » le modèle que nous utiliserons travaillera avec un volume total de matière unitaire. Comme nous connaissons la fraction volumique par les dosages de phases précipitées après dissolution électrolytique de la matrice (voir partie

---

<sup>6</sup> La normalisation est obligatoire pour comparer deux distributions entre elles parce que les techniques expérimentales utilisées ne nous donnent pas accès à la densité de précipités dans l'échantillon. Dans notre cas, la quantité de précipité ne dépend pas seulement de la densité de précipités, mais des conditions expérimentales lors de la préparation et l'observation des répliques.

2.4.1.3), nous pouvons réajuster le nombre de précipités des distributions expérimentales pour qu'ils correspondent à un volume unitaire.



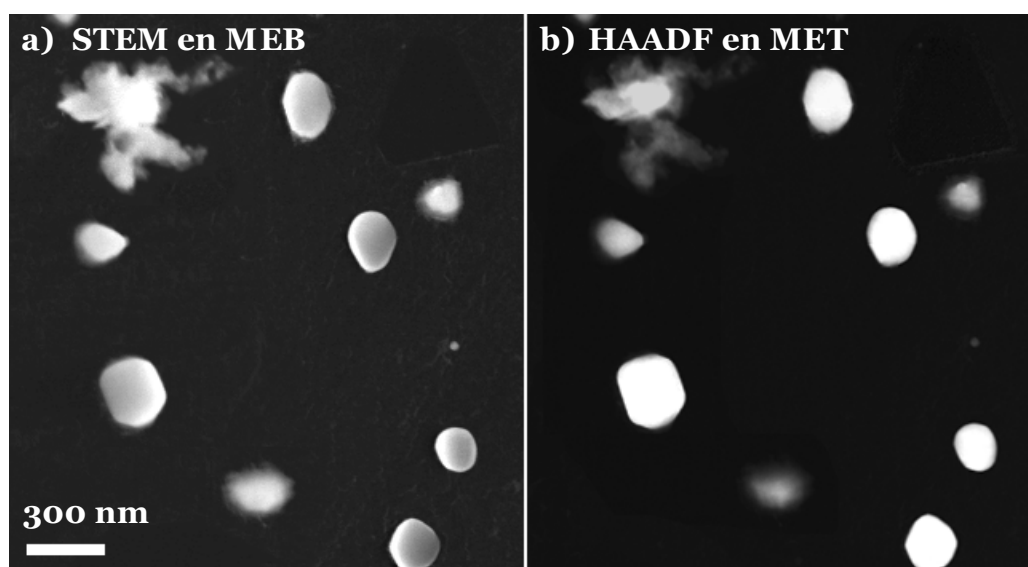
**Figure 2.14 :** Distributions et densités de distribution obtenues à partir des observations MEB en mode STEM. a) Distribution de taille brute. b) Distribution de taille optimisée. c) Densité de distribution. d) Loi Lognormale (normée) décrivant la densité de distribution. Seule cette représentation peut être utilisée pour comparer la distribution avec celle d'autres états.

## 2.3.2. Résultats

### 2.3.2.1 Comparaison MEB/MET

Afin de valider la méthode d'imagerie STEM sur répliques dans un MEB pour l'étude de la distribution de taille des particules, une étude comparative a été menée. D'une part, il est possible de comparer les techniques qualitativement : les Figure 2.15.a et b montrent deux micrographies d'une même zone d'une réplique de l'état traité à 950°C pendant 9 jours, obtenues respectivement en mode STEM dans le MEB et en mode HAADF dans le MET<sup>7</sup>. Dans les deux cas, toutes les particules sont bien visibles et présentent un contraste adapté pour une analyse d'images postérieure.

<sup>7</sup> On retrouve dans cet état (950°C pendant 9 jours) des particules facettées et parfois allongées. Ces observations confirment que dans les états de réversion avancée, quand la taille des particules augmente considérablement, elles ont tendance à perdre leur sphéricité (voir partie 2.2.2.2). Il faut noter que l'élément non sphérique qui apparaît en haut à gauche des images correspond à une pollution sur la réplique et ne doit pas être pris en compte lors du détourage des particules.



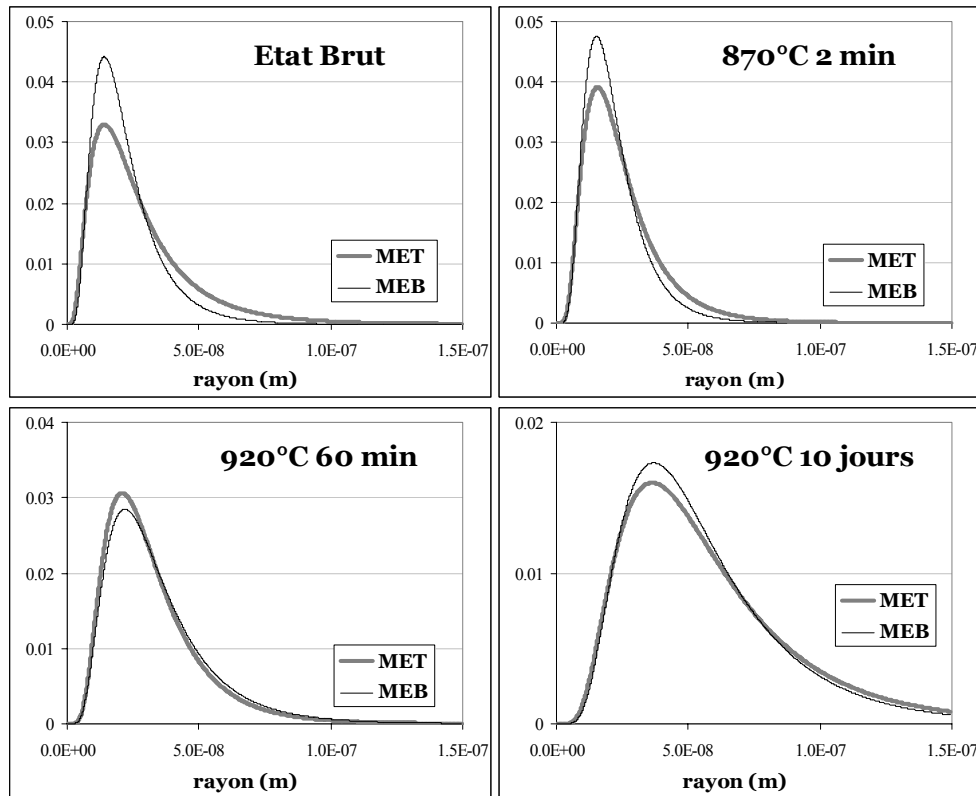
**Figure 2.15** : Comparaison des techniques d'imagerie pour l'étude de la distribution de taille des particules. Micrographies obtenues sur une même zone d'une réplique de l'alliage FeCV traité à 950°C pendant 6 jours. a) micrographie obtenue en STEM en MEB. b) Micrographie obtenue en HAADF en MET. L'élément non circulaire qui apparaît en haut à gauche des images correspond à une pollution de la réplique.

Seules quelques différences apparaissent au niveau du contraste des particules. Dans l'image obtenue en MEB, une inversion de contraste apparaît pour les plus grosses particules, ce qui n'est pas le cas dans l'image obtenue en MET. Ce phénomène peut s'expliquer par la différence de tension d'accélération des électrons des deux microscopes : dans le cas du MET, on travaille à 200 kV alors que dans le MEB on travaille à environ 25 kV. Ainsi, il est possible que pour les grosses particules, les électrons incidents n'arrivent pas à traverser la particule, d'où une diminution de l'intensité transmise recueillie par le détecteur.

On constate aussi une différence au niveau du contraste des plus petites particules, des détails de la réplique et des traces de pollution : ils apparaissent plus clairs en MEB. Cette différence est uniquement due à un problème d'affichage. Les images MET sont normalement codées en 14 bits et non en 8 bits comme les images MEB. Ainsi, au moment de transformer l'image MET en une image en niveau de gris codée en 8 bits pour l'affichage, on perd de l'information. Des profils linéaires d'intensité confirment que tous les détails existent sur l'image « originale ». C'est d'ailleurs ce même phénomène qui explique que le blanc apparaît saturé dans les grosses particules en MET.

Pour faire une comparaison plus quantitative, plusieurs états ont été étudiés avec les deux modes d'imagerie, afin de comparer les distributions de taille obtenues après dépouillement des images. Les observations n'ont pas été cette fois effectuées sur exactement les mêmes zones de la réplique. Les résultats obtenus sur une série d'états différents sont représentés sur la Figure 2.16. On constate que les densités de distribution de taille obtenues avec les deux techniques sont pratiquement les mêmes. La forme de la densité diffère légèrement, mais le maximum de la densité de distribution se trouve au même rayon. D'autre part, les deux techniques d'imagerie conduisent à des rayons moyens qui sont très comparables : l'écart maximal entre deux valeurs de rayon moyen pour un même état est inférieur à 10%. Sachant que ces mesures sont effectuées sur des répliques différentes du même état et que le nombre de particules n'est pas toujours le même, on peut conclure que les deux techniques conduisent au même résultat.

Ainsi, on peut valider le mode STEM dans le MEB, et cette technique, plus simple à mettre en œuvre que la MET, sera dorénavant utilisée systématiquement pour la détermination des rayons moyens des particules.



**Figure 2.16 :** Distributions de taille des particules obtenues sur plusieurs états de l'alliage FeCV. A chaque fois on compare les résultats obtenus par imagerie HAADF en MET avec ceux obtenus en mode STEM au MEB. L'accord entre les deux techniques est très satisfaisant.

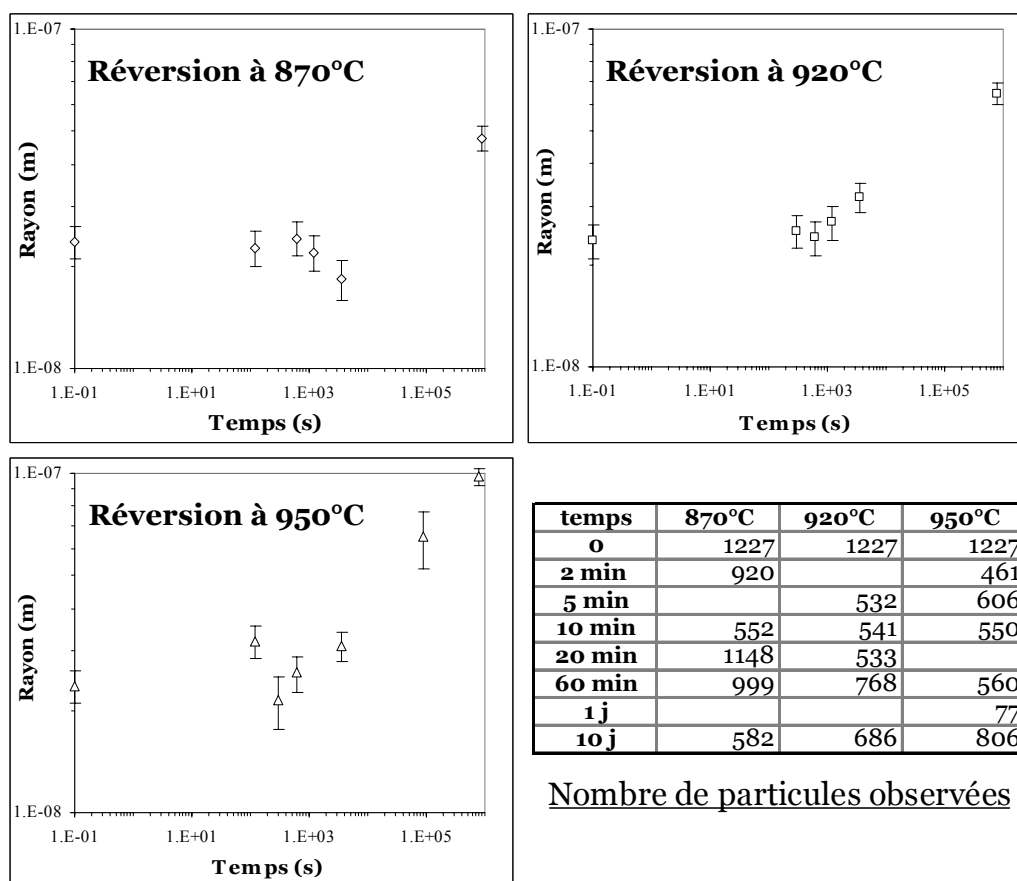
### 2.3.2.2 Evolution du rayon moyen

La Figure 2.17 montre l'évolution du rayon moyen des particules lors des traitements de réversion à 870, 920, et 950°C. Les valeurs représentées correspondent à la moyenne arithmétique des rayons mesurés sur les images obtenues en mode STEM sur des répliques d'extraction au MEB. Nous avons comparé ces valeurs aux valeurs des rayons moyens données par les lois lognormales approchant au mieux les distributions de taille, et aucune différence significative entre les deux est observée.

On constate que pour les temps courts (inférieurs à 60 minutes) le rayon moyen des particules n'évolue presque pas. Par contre, les derniers points des courbes, qui représentent les temps longs, montrent une évolution importante de la valeur du rayon moyen.

Dans le cas des réversions à 920 et 950°C, l'augmentation du rayon moyen aux temps longs est plus significative, ce qui correspond à l'évolution attendue lors du phénomène de coalescence.





**Figure 2.17 :** Evolution des rayons moyens des particules lors de la réversion isotherme de l'alliage FeCV à trois températures différentes : 870°C, 920°C et 950°C. Les valeurs des rayons moyens ont été déterminées à partir des distributions de taille mesurées sur les images STEM au MEB.

Les barres d'erreur représentées sur le graphique sont la somme de deux erreurs différentes. D'une part, on a estimé l'erreur de la mesure à partir de la différence de rayon moyen obtenue sur des répliques d'un même état de réversion. Cette erreur est de l'ordre de  $\pm 2$  nm, et est la conséquence des erreurs de mesures et de la dispersion de taille dans les échantillons. D'autre part, on a estimé l'erreur statistique de la mesure, qui dépend du nombre de particules observées (il s'agit simplement de déterminer l'intervalle de confiance à 95% de l'estimation de la moyenne). Plus ce nombre est faible, plus l'erreur sur l'estimation de la valeur moyenne du rayon est importante.

Ces résultats vont nous permettre de tester les résultats de simulation et de valider le jeu de paramètres proposé.

## 2.4. Evolution de la fraction volumique précipitée

L'autre paramètre important pour le suivi de l'état de précipitation est la fraction volumique. Dans cette partie nous allons discuter les différentes méthodes expérimentales possibles pour la détermination de ce paramètre, puis nous exposerons les résultats obtenus.

### 2.4.1. Méthodes expérimentales proposées

Différentes techniques expérimentales ont été proposées et testées pour le suivi de la fraction volumique lors des cinétiques de réversion de l'alliage FeCV. Dans cette partie nous allons les détailler et expliquer quelles sont les limites de certaines d'entre elles ; pour ne pas alourdir le texte principal de ce mémoire, les approches qui n'ont pas donné de résultats probants seront décrites en annexe.

#### 2.4.1.1 Mesure du pouvoir thermoélectrique

La première technique consiste à suivre par mesure du pouvoir thermoélectrique PTE la quantité de vanadium en solution solide, et donc la quantité de vanadium précipité qui nous permet d'obtenir la fraction volumique précipitée. La mesure du PTE a été utilisée avec succès pour le suivi de la précipitation du cuivre dans le fer [Perez 2005] ou les cinétiques de précipitation de carbures de niobium dans la ferrite [Gendt 2001].

Dans notre cas, les traitements thermiques ont lieu dans le domaine austénitique et sont suivis d'une trempe à l'eau, conduisant ainsi à une microstructure martensitique qui a une influence très importante sur le PTE du fer (à cause du carbone en solution solide et des dislocations notamment). D'autre part, le coefficient d'influence du vanadium sur le PTE du fer mesuré est très faible pour les concentrations considérées. Ainsi, il est apparu impossible de suivre quantitativement l'évolution de la fraction volumique avec cette méthode. (Une explication plus détaillée de cette méthode est donnée dans l'annexe A)

#### 2.4.1.2 Imagerie MEB

La deuxième méthode proposée pour estimer la fraction volumique précipitée est l'imagerie en MEB sur des échantillons massifs. Dans le cas d'une coupe plane (observation en électrons rétrodiffusés par exemple) la fraction surfacique représente la fraction volumique ; mais la résolution du microscope utilisé en mode électrons rétrodiffusés (de l'ordre de la centaine de nanomètres) ne convient pas à notre étude.

Dans le cas d'observations en électrons secondaires, il s'avère que le contraste obtenu sur des surfaces planes polies est trop faible pour espérer discerner les précipités aisément : il faut donc attaquer la surface pour révéler les précipités. Pour calculer la fraction volumique précipitée à partir d'observations sur des surfaces préalablement attaquées, il faudrait estimer le volume de la matrice attaqué (c'est à dire le volume de matrice duquel proviennent les précipités observés). Une étude visant à estimer la profondeur d'attaque au nital a été conduite et a montré que l'imagerie en MEB sur des échantillons massifs ne nous permet pas de quantifier avec suffisamment de précision la fraction volumique précipitée. Les principaux résultats de cette étude sont présentés dans l'annexe B.

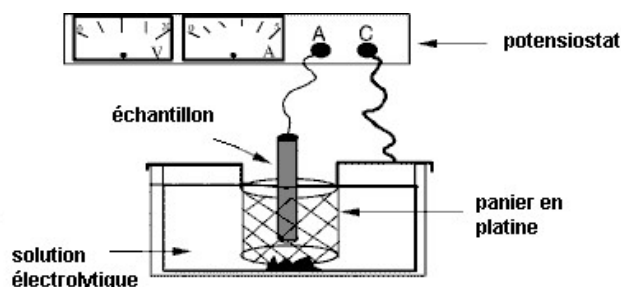
#### 2.4.1.3 Dosage des phases précipitées

Compte-tenu de l'inadéquation des techniques précédentes, la méthode retenue pour estimer la fraction volumique des particules est la dissolution électrolytique suivie d'un dosage de phases précipitées. Cette technique est utilisée depuis plusieurs années au CREAS pour doser la teneur en éléments précipités dans les nuances industrielles.

Pour effectuer la dissolution électrolytique nous avons utilisé un dispositif simple constitué d'un potentiostat, d'un panier en platine (qui joue le rôle de la cathode),

l'échantillon (qui constitue l'anode), et d'une cellule de dissolution dans laquelle se trouve la solution électrolytique (Figure 2.18).

L'échantillon à traiter a une section carrée ou circulaire de moins de 10 mm de diamètre et ne doit pas toucher les parois du panier. De plus, sa longueur ne doit pas dépasser la hauteur du panier qui est ici de 50 mm. D'autre part, il convient d'utiliser des échantillons avec un rapport surface/volume important pour accélérer le processus de dissolution de la matrice.



**Figure 2.18** : Schéma du dispositif de dissolution électrolytique utilisé.

Avant de fixer l'échantillon sur son support, il est conseillé de le nettoyer pour éliminer toute matière oxydée. Pour cela on le rince à l'acétone, on le passe rapidement dans un bain d'acide nitrique, on le rince abondamment à l'eau et puis au méthanol. Enfin on fait un polissage fin de sa surface et on le nettoie à l'air comprimé.

Il ne faut pas imposer une densité de courant trop importante pour éviter de dissoudre trop rapidement la matrice, et de donner lieu à des instabilités dans le front d'attaque (formation éventuelle de « pailles » de fer qui pourraient emprisonner les carbures).

L'électrolyte utilisé est une solution couramment employée par le CREAS pour la dissolution électrolytique des aciers (matrice ferritique ou martensitique). Il est constitué d'un mélange de chlorure de lithium et d'acide salicylique dans du méthanol. La solution est homogénéisée puis filtrée sur nucléopore de 0.2 microns.

La quantité de solution électrolytique est un paramètre qui s'avère important, elle varie en fonction du volume de l'échantillon. Il est conseillé de ne pas dépasser 10 g de poids dissous de l'échantillon pour 2.5 l d'électrolyte.

Enfin, il faut évaluer le temps de dissolution,  $t_d$ , nécessaire d'après la loi de Faraday :

$$m = \frac{I \cdot t_d \cdot M}{e \cdot F} \quad (2.3)$$

Où  $I$  : intensité imposée (A)

$t_d$  : temps d'électrolyse (s)

$M$  : masse molaire de la matrice (g.mol<sup>-1</sup>)

$F$  : constante de Faraday = 96500 Coulomb

$e$  : nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction

Une évaluation approximative permet de dire que la dissolution doit se faire pendant environ 10 heures pour dissoudre une masse de 1 g. L'échantillon est pesé avant et après pour déterminer avec précision la quantité de matière dissoute.

Après la dissolution de la matrice, il faut récupérer les précipités qui se trouvent dans l'électrolyte. Pour cela, le liquide électrolytique est filtré sur une grille (Nucléopore) de 0.2  $\mu\text{m}$  à l'aide d'une pompe à vide. L'échantillon, une fois démonté, est immergé totalement dans du méthanol et passé en cuve ultrasons pour le débarrasser de tout résidu. Ce résidu est filtré de la même façon que le liquide électrolytique. Le filtre est lavé plusieurs fois au méthanol puis il est dissout dans un mélange de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$  et  $\text{HClO}_4$ . Le mélange est porté à fumées perchloriques (fumées blanches) jusqu'à ce que le filtre soit totalement dissout.

Enfin, le résidu est remis en solution dans un mélange de  $\text{HNO}_3$  et de  $\text{HF}$  chauffé doucement jusqu'à obtention d'une solution limpide. Ensuite, elle est refroidie à température ambiante, complétée et homogénéisée.

Les échantillons minéralisés sont analysés par spectrométrie à plasma à couplage inductif avec un appareil SPECTRO CIROS CCD. Avant d'analyser les échantillons, il faut faire des droites d'étalonnage. En effet la mesure se fait en comparant l'intensité d'une ligne spectrale avec celle de la même ligne dans un échantillon témoin contenant une concentration donnée de l'élément à doser. Ainsi, plusieurs solutions de concentration connue seront analysées de façon à construire des points d'étalonnage, les résultats sont calculés par régression linéaire d'après ces points d'étalonnage. La détermination des concentrations réelles des éléments se fait en tenant compte de la masse dissoute de l'échantillon lors de l'électrolyse. Chaque mesure est effectuée deux fois, et pour chaque élément, on utilise deux longueurs d'ondes différentes pour vérifier qu'il n'y a pas d'interférences entre les éléments.

#### 2.4.2. Résultats et conséquences sur le produit de solubilité

Le résultat fournit par la spectrométrie de masse est la fraction massique de vanadium précipité  $f_m^V$ , c'est à dire la quantité de vanadium qui est dans les précipités (qui dans ce cas ne sont que des carbures de vanadium). A partir de cette valeur, en considérant qu'il s'agit d'une solution solide diluée, il est possible de connaître la fraction volumique précipitée  $f_v^{VC_x}$  par l'intermédiaire de la relation suivante<sup>8</sup> :

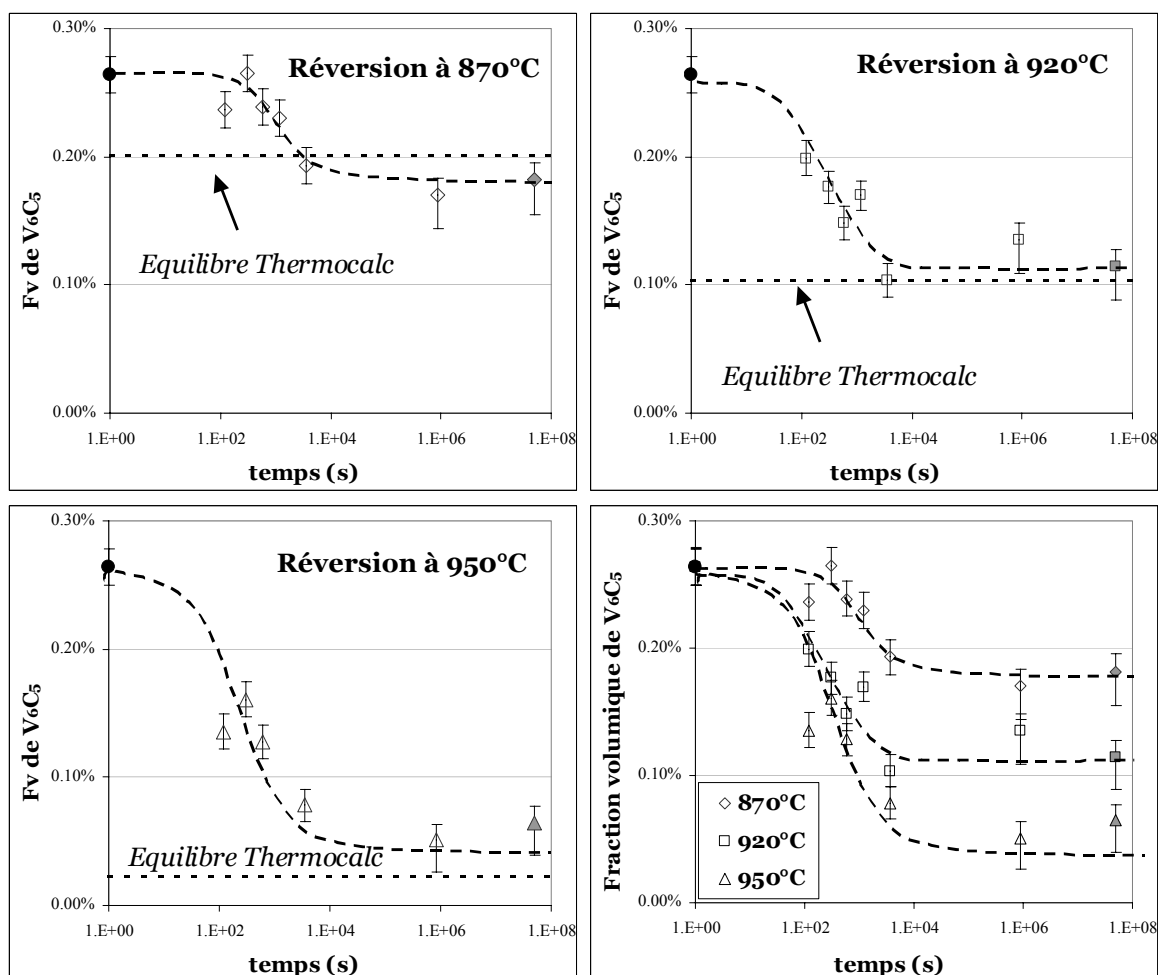
$$f_v^{VC_x}(T,t) = f_m^V(T,t) \cdot \frac{\rho_{Fe}}{\rho_{VC_x}} \left( x \frac{M_C}{M_V} + 1 \right) \quad (2.4)$$

Où  $\rho_{Fe}$  et  $\rho_{VC_x}$  sont respectivement les masses volumiques du fer et du carbure de vanadium  $VC_x$ ;  $M_C$  et  $M_V$  sont respectivement les masses molaires du carbone et du vanadium ; et  $x$  est un coefficient qui dépend de la stœchiométrie du précipité considéré, et qui correspond au rapport entre le nombre d'atomes de carbone et le nombre d'atomes de vanadium. Dans la suite nous allons considérer ce coefficient comme étant égal à 0.8333 : c'est à dire qu'on considère des précipités  $V_6C_5$ , comme il a été déterminé par MET.

<sup>8</sup> Pour obtenir cette formule il faut définir la fraction massique de vanadium précipité  $f_m^V(T,t) = m_V^p / m_{tot}$ , qui est égale à la masse de vanadium présente dans le précipité sur la masse totale dans l'alliage. L'hypothèse d'une solution diluée permet de considérer que la masse volumique de l'alliage est égale à celle du fer pur.

|                                                  |                           |
|--------------------------------------------------|---------------------------|
| Masse molaire vanadium                           | 50.94 g.mol <sup>-1</sup> |
| Masse molaire carbone                            | 12,01 g.mol <sup>-1</sup> |
| Masse volumique du fer                           | 7874 kg.m <sup>-3</sup>   |
| Masse volumique de V <sub>6</sub> C <sub>5</sub> | 5603 kg.m <sup>-3</sup>   |

**Tableau 2.2** : Paramètres utilisés pour le calcul de la fraction volumique précipitée à partir des résultats de dissolution électrolytique



**Figure 2.19** : Evolution de la fraction volumique de V<sub>6</sub>C<sub>5</sub> obtenue par dosage des phases précipitées lors des traitements de réversion isothermes à trois températures différentes sur l'alliage modèle FeCV. Les valeurs de la fraction volumique d'équilibre obtenues avec Thermocalc et la base PTER sont également représentées sur les figures.

Les valeurs des paramètres utilisés sont résumées dans le Tableau 2.2 ; la Figure 2.19 montre l'évolution de la fraction volumique lors des cinétiques de réversion aux trois températures étudiées : 870, 920, et 950°C. Le premier point de la courbe (point noir) correspond à la mesure effectuée sur l'*Etat Brut*, et représente donc le point de départ des cinétiques pour les trois températures. Le dernier point de chaque cinétique (qui apparaît en gris sur les courbes) correspond à la moyenne des mesures pour les temps de maintien supérieurs à 60 minutes. Les courbes en pointillés ne sont que des guides visuels tracés pour concrétiser les tendances d'évolution de façon claire. Les barres d'erreur présentées sont déduites de la dispersion moyenne des résultats bruts. Dans le cas des traitements longs, elles ne sont plus symétriques (la barre d'erreur du bas est plus importante) parce que les traitements sont effectués sous ampoules, et il devient probable de surestimer la valeur de la

fraction volumique précipitée (suite à l'éventuelle précipitation de carbures lors de la trempe).

D'un point de vue qualitatif, les résultats suivent l'évolution attendue : d'une part, la fraction volumique de précipités diminue avec le temps de traitement et semble atteindre un plateau, ce qui indique qu'on atteint l'équilibre thermodynamique ; d'autre part, plus la température de réversion est élevée, plus la fraction volumique d'équilibre est faible. On constate par contre que la température de maintien isotherme semble ne pas avoir d'influence sur la cinétique de réversion : en effet le plateau d'équilibre est pratiquement atteint dès 1000 secondes de traitement à toutes les températures.

On peut noter que l'accord des valeurs de la fraction volumique d'équilibre (valeur obtenue pour les temps de maintien longs) avec les prédictions calculées à l'aide de Thermocalc et la base de données PTER est satisfaisant pour les trois températures de réversion. Par contre, le fait d'avoir des carbures non stœchiométriques au lieu de carbures VC conduit à un produit de solubilité différent comme il sera montré dans la section suivante qui a pour but de déterminer son expression pour le cas d'un carbure  $V_6C_5$ .

### 2.4.3. Détermination du produit de solubilité

A partir des fractions volumiques calculées il est possible de déterminer le produit de solubilité  $K$  (noté  $K_{VC_x}$  pour des précipités sous-stœchiométriques) grâce au système d'équations suivant :

$$X^C = \frac{X_o^C - f_v X_p^C \frac{V_{at}^p}{V_{at}^{mat}}}{1 - f_v \frac{V_{at}^p}{V_{at}^{mat}}} \quad (2.5)$$

$$X^V = \frac{X_o^V - f_v X_p^V \frac{V_{at}^p}{V_{at}^{mat}}}{1 - f_v \frac{V_{at}^p}{V_{at}^{mat}}} \quad (2.6)$$

$$(X^C)^x X^V = K_{VC_x}(R) \quad (2.7)$$

où  $X_o^i$  correspond à la fraction atomique nominale de l'élément  $i$  dans l'alliage ;  $f_v$  représente la fraction volumique de précipités ;  $V_{at}^p$  et  $V_{at}^{mat}$  sont respectivement les volumes atomiques moyens dans le précipité et dans la matrice ; et  $X^i$  correspond à la fraction atomique de l'élément  $i$  en solution solide

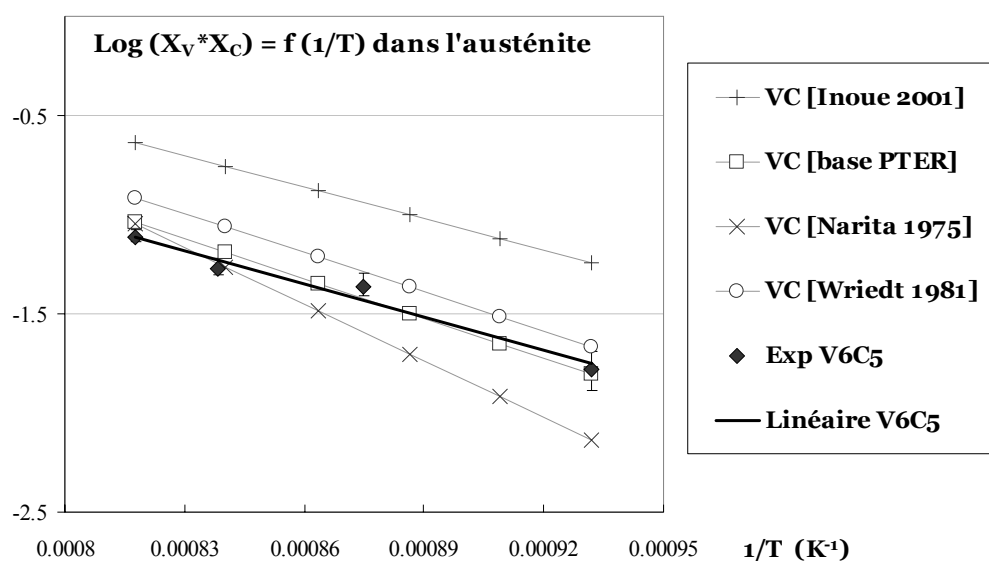
Les deux premières équations traduisent la conservation de la matière dans l'alliage considéré : la quantité initiale de vanadium, par exemple, doit être égale à la somme de la quantité de vanadium qui se trouve dans les particules et la quantité de vanadium qui se trouve en solution solide. Les fractions atomiques de vanadium et de carbone dans le précipité sont fixes et dépendent de la composition du précipité choisi.

L'équation (2.7) traduit l'équilibre à l'interface du précipité. La valeur du produit de solubilité dépend du rayon  $R$  des particules par l'intermédiaire de l'effet Gibbs Thomson (voir partie 3.1.4 dans le chapitre suivant). Nous avons donc corrigé cette valeur avec la valeur du rayon moyen obtenu expérimentalement, mais les changements obtenus sont négligeables pour les valeurs de rayon moyen considérées.

Afin de comparer les résultats expérimentaux aux valeurs de la littérature, la représentation la plus adaptée consiste à tracer  $\text{Log}([V][C]) = f(1/T)$ . Ainsi, il est possible de s'affranchir de la composition chimique des particules, et de ne comparer que les valeurs des fractions atomiques des éléments en solution solide. Dans le cas de précipités stoechiométriques VC, cette représentation revient à tracer  $\text{Log}(K_s) = f(1/T)$ .

Le calcul des fractions atomiques de vanadium et de carbone qui restent en solution solide se fait à partir des équations (2.5) et (2.6) ; il dépend donc de la composition chimique des particules. Nous avons choisi de calculer ces valeurs en considérant l'écart à la stoechiométrie obtenue expérimentalement (soit une composition  $\text{V}_6\text{C}_5 = \text{VC}_{0.833}$ ).

La Figure 2.20 présente les résultats expérimentaux obtenus pour les états traités à 800, 870, 920, et 950°C et les confronte aux valeurs de la littérature<sup>9</sup> pour les carbures dits stoechiométriques VC. Il faut préciser que le point correspondant à un traitement à 800°C n'est pas celui qui correspond à l'*Etat Brut* tel qu'il a été décrit dans la partie 2.1.2.1, mais à un état ayant suivi le même traitement à 800°C pendant 10 jours puis trempé à l'eau. En effet, le refroidissement lent lors du traitement conduisant à l'*Etat Brut* peut entraîner des changements dans la fraction massique de vanadium précipité lors du passage en phase ferrite, où la solubilité des carbures de vanadium est différente à celle dans l'austénite.



**Figure 2.20 :** Comparaison des valeurs de solubilité obtenues expérimentalement avec des valeurs de la littérature. Le tracé  $\text{Log}([V][C]) = f(1/T)$  nous permet de comparer les résultats indépendamment de la composition chimique des particules.

<sup>9</sup> Il est important de remarquer que dans la littérature, les expressions des produits de solubilité des carbures de vanadium dans l'austénite, sont très souvent données pour des carbures dits stoechiométriques VC, et parfois pour des carbures dits sous-stoechiométriques  $\text{V}_4\text{C}_3$ . Par contre, nous n'avons jamais rencontré le cas de précipités de composition  $\text{V}_6\text{C}_5$ . D'une manière générale, il n'y a pas de détermination sérieuse de la composition chimique des particules dans l'ensemble des articles que nous avons consultés. Ainsi, comme nous n'avons pas accès à toute l'information, seules les valeurs de la littérature annoncées pour des carbures stoechiométriques seront représentées par la suite.

On constate que les résultats obtenus se situent dans la gamme des résultats de la bibliographie. A partir de ces valeurs il est possible de déterminer une expression du type  $\text{Log}(K_s) = -A/T + B$  pour le produit de solubilité de la phase  $\text{V}_6\text{C}_5$ . C'est cette valeur qui sera utilisée lors de la simulation de la réversion dans le chapitre suivant. L'expression du produit de solubilité obtenue est la suivante :

$$\text{Log}(wt\%V * wt\%C^{0.8333}) = -\frac{5531}{T} + 3.685 \quad (2.8)$$

avec la température exprimée en degrés Kelvin. Cette relation sera par la suite considérée valable pour des températures comprises entre 800°C et 950°C.

## 2.5. Conclusions du chapitre

Dans ce chapitre nous avons décrit les différentes techniques expérimentales utilisées pour nous permettre de caractériser l'évolution de l'état de précipitation lors des traitements de réversion isotherme.

Nous avons étudié un alliage modèle de haute pureté Fe 0.5%V 0.2%C en poids. Après avoir fait un traitement de précipitation maximale (*Etat Brut*) nous avons effectué des traitements de réversion isothermes pour des températures allant 870 et 950°C.

Les techniques expérimentales validées pour la caractérisation de l'état de précipitation sont les suivantes :

- METC et MEB pour la caractérisation de la microstructure
- Imagerie MEB en mode STEM pour la détermination de la distribution de taille des particules
- Dosage des phases précipitées après dissolution électrolytique pour la détermination de la fraction volumique

Enfin, les principaux résultats expérimentaux qui nous seront utiles pour la modélisation sont :

- Les particules sont incohérentes avec la matrice (influence sur la valeur de l'énergie d'interface).
- Nous disposons de l'évolution de la taille des particules (et donc du rayon moyen) lors de la coalescence aux températures de réversion utilisées.
- La composition chimique des précipités est  $\text{V}_6\text{C}_5$ .
- Nous avons déterminé une expression du produit de solubilité de la phase  $\text{V}_6\text{C}_5$  en fonction des résultats sur l'évolution de la fraction volumique.

Il est important de rappeler que ces deux derniers résultats contredisent un grand nombre des travaux réalisés précédemment sur le système FeCV. En effet la plupart des résultats publiés évoquent l'existence de carbures de vanadium de composition  $\text{V}_4\text{C}_3$  en équilibre avec l'austénite. Cependant, la caractérisation chimique des précipités est trop incertaine (voire inexistante) dans ces travaux pour accréditer formellement cette composition chimique. Dans notre cas, l'étude des clichés de diffraction nous a permis de reconnaître la structure cristallographique de la phase  $\text{V}_6\text{C}_5$  monoclinique ordonnée à longue



distance, et les mesures de la quantité d'éléments en phase précipitée nous ont permis d'évaluer l'expression du produit de solubilité de  $V_6C_5$  dans l'austénite.

## **Chapitre 3 : Modélisation de la précipitation-réversion d'un alliage modèle FeCV. .... 61**

### **3.1. Thermodynamique de précipitation des carbures VC<sub>x</sub> ..... 62**

3.1.1. Enthalpie libre de la matrice .....63

3.1.2. Enthalpie libre des précipités..... 64

3.1.3. Equilibre thermodynamique et produit de solubilité.....65

3.1.4. Effet de Gibbs-Thomson .....67

3.1.5. Force motrice de précipitation ..... 68

### **3.2. Présentation du modèle proposé..... 68**

3.2.1. Revue bibliographique ..... 69

3.2.2. Hypothèses du modèle .....70

3.2.3. Equation de germination..... 71

3.2.4. Croissance des particules .....74

### **3.3. Application à la réversion dans un alliage FeCV .....77**

3.3.1. Influence des paramètres .....77

3.3.2. Comparaison avec les résultats expérimentaux ..... 84

### **3.4. Conclusions du chapitre .....91**



# Chapitre 3 : Modélisation de la précipitation-réversion d'un alliage modèle FeCV.

Dans ce chapitre, nous allons proposer un modèle qui permet de prédire l'évolution de l'état de précipitation lors des traitements de réversion isotherme d'un carbure binaire. Ce modèle doit permettre de suivre l'évolution de paramètres tels que le rayon moyen, la fraction volumique et la densité de précipités, qui jouent un rôle prépondérant lors de la tenue de grain.

Plusieurs modèles existent dans la littérature pour prédire l'évolution des paramètres d'un état de précipitation lors d'un traitement isotherme. D'un point de vue thermodynamique, de nombreux auteurs ont proposé des modèles capables de prédire la quantité de précipités à l'équilibre. D'autres auteurs se basent sur les théories classiques de la germination et de la croissance pour donner une description cinétique de la précipitation. Tous ces modèles peuvent s'appliquer au cas de la réversion, mais les études visant à caractériser expérimentalement les phénomènes de réversion sont rares, et les modèles proposés ont été rarement utilisés dans ce but.

Le modèle que nous allons présenter est basé sur celui de Wagner et Kampmann [Wagner, 1991] et entend donner une information sur la cinétique de la réversion. D'autre part, il tient compte de la composition chimique des carbures formés, ce qui n'est pas souvent le cas dans les modèles présentés dans la littérature. Cette approche nécessite une étude thermodynamique préalable pour comprendre la signification des paramètres et leur dépendance à l'écart à la stoechiométrie.

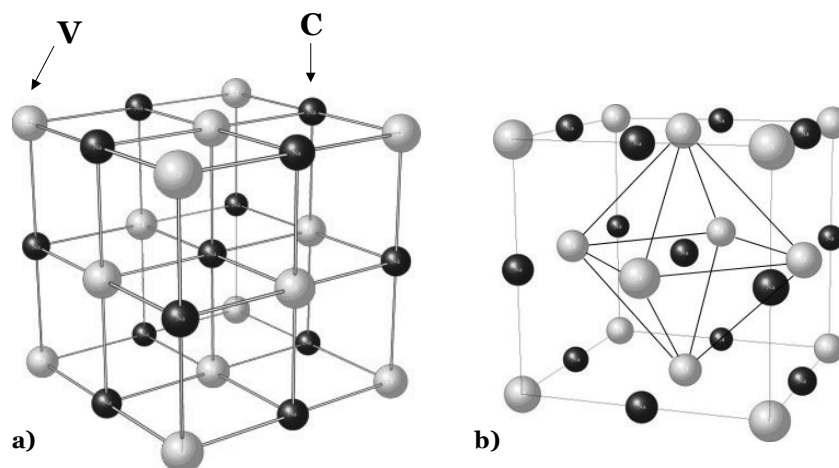
Dans ce chapitre nous allons d'abord décrire la thermodynamique de précipitation des carbures VC dans un alliage FeCV, en définissant toutes les grandeurs thermodynamiques indispensables pour la modélisation de la précipitation et la réversion des carbures VC. Un intérêt particulier sera accordé à la signification thermodynamique du produit de solubilité des carbures étudiés. Ensuite, nous proposerons un modèle de simulation des cinétiques de réversion. Nous décrirons d'abord les hypothèses, les bases et le fonctionnement du modèle, puis ses prédictions seront comparées aux résultats expérimentaux du chapitre précédent.

### 3.1. Thermodynamique de précipitation des carbures VC<sub>x</sub>

Dans cette partie nous détaillerons toutes les équations indispensables à l'étude de la thermodynamique de précipitation de carbures de vanadium dans l'austénite. Nous allons nous intéresser uniquement au cas de la précipitation d'un carbure binaire (stœchiométrique ou non). Cette étude nécessite le calcul des enthalpies libres de chacune des phases considérées. Ce calcul a été fait en considérant le modèle de sous-réseaux [Hillert 1970], largement utilisé pour des calculs thermodynamiques dans ce type de systèmes (on peut citer par exemple [Huang, 1990], [Huang, 1991a] qui l'utilise pour l'étude de la précipitation de VC dans des alliages FeCV).

Dans le cas des solutions solides, on décrit les phases par deux sous réseaux imbriqués,  $(\text{Fe,V})_a(\text{C,Lac}^*)_b$  ; les éléments substitutionnels (fer, vanadium, et/ou niobium) sont dans un des sous réseaux, et le carbone interstitiel, ainsi que les lacunes (dénotées 'Lac') sont dans l'autre sous réseau. Cette approche peut être appliquée au cas de la matrice et à celui d'un carbure. Les indices de « composition chimique » a et b dépendent de la cristallographie de la phase étudiée.

L'austénite est une phase cubique à faces centrées (cfc), et les carbures considérés (de vanadium ou de niobium), ont une structure du type NaCl (avec deux sous-réseaux cfc imbriqués comme le montre la Figure 3.1.a) : les atomes « interstitiels » vont donc se placer dans les sites octaédriques du réseau cfc formé par les atomes « substitutionnels » (Figure 3.1.b). Or dans le cas d'une structure cfc il existe 4 sites octaédriques par maille, et il y a 4 atomes par maille. Ainsi, le nombre de sites « interstitiels » est identique au nombre de sites « substitutionnels » dans un réseau cfc (on aura donc égalité des indices a et b).



**Figure 3.1 :** Schéma de la structure cristallographique du carbure de vanadium : a) Structure de type NaCl avec deux sous-réseaux cfc imbriqués ; b) les atomes de carbone se placent dans les sites octaédriques du sous-réseau occupé par les atomes de vanadium.

Par la suite *mat* représente la matrice et *p* représente la phase précipitée.

### 3.1.1. Enthalpie libre de la matrice

On considère la matrice comme une solution solide régulière composée de fer, vanadium, et carbone, et telle que le nombre d'atomes total  $n$  correspond à  $n = n_{Fe} + n_V + n_C$ . On peut ainsi définir  $X^{Fe}$ ,  $X^V$ , et  $X^C$  comme les fractions atomiques (ou molaires) de fer, vanadium, et carbone respectivement.

D'autre part, on appelle  $n_s$  le nombre de sites substitutionnels et  $n_i$  le nombre de sites interstitiels. On a ainsi :

$$n_s = n_i = n_{Fe} + n_V = n_C + n_{Lac} \quad (3.1)$$

L'énergie de Gibbs de l'austénite s'exprime :

$$G_n^{mat} = H_n^{mat} - T \cdot S_n^{mat} \quad (3.2)$$

où  $H_n^{mat}$  est l'enthalpie et  $S_n^{mat}$  est l'entropie de la phase austénite.

L'expression de l'enthalpie libre de la solution solide considérée, dont le calcul est présenté en détail dans l'annexe C, est :

$$G_n^{mat} = n_s \left[ \begin{aligned} & y_{Fe} (y_C {}^\circ G_{Fe:C} + y_{Lac} {}^\circ G_{Fe:Lac}) + y_V (y_C {}^\circ G_{V:C} + y_{Lac} {}^\circ G_{V:Lac}) \\ & + y_{Fe} y_V (y_C \Omega_{FeV}^C + y_{Lac} \Omega_{FeV}^{Lac}) + y_C y_{Lac} (y_{Fe} \Omega_{CLac}^{Fe} + y_V \Omega_{CLac}^V) \\ & + kT (y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_V \ln y_V + y_C \ln y_C + y_{Lac} \ln y_{Lac}) \end{aligned} \right] \quad (3.3)$$

où  $y_i$  représente la fraction de sites occupés pour chaque élément, et dans chacun des sous-réseaux :

$$y_{Fe} = \frac{n_{Fe}}{n_s} = \frac{n_{Fe}}{n_{Fe} + n_V} \quad (3.4)$$

$$y_V = \frac{n_V}{n_s} = \frac{n_V}{n_{Fe} + n_V} \quad (3.5)$$

$$y_C = \frac{n_C}{n_i} = \frac{n_C}{n_s} = \frac{n_C}{n_{Fe} + n_V} \quad (3.6)$$

$$y_{Lac} = \frac{n_{Lac}}{n_i} = \frac{n_{Lac}}{n_s} = \frac{n_{Lac}}{n_{Fe} + n_V} \quad (3.7)$$

${}^\circ G_{Fe:Lac}$ ,  ${}^\circ G_{V:Lac}$ ,  ${}^\circ G_{Fe:C}$ , et  ${}^\circ G_{V:C}$  représentent respectivement les enthalpies des corps purs Fe et V, et les enthalpies des corps FeC (hypothétique) et VC.

$\Omega_{ij}^k$  représente l'enthalpie de mélange de deux atomes i et j d'un même sous réseau, quand le deuxième sous réseau est occupé par des atomes k.

On peut introduire les potentiels chimiques, définis par la relation suivante :

$$\mu_i = \frac{\partial G_n^{mat}}{\partial n_i} \quad (3.8)$$

A partir de l'expression de l'enthalpie libre de l'austénite, le calcul des potentiels chimiques est long mais évident, et ne sera pas explicité dans ce manuscrit. Il semble quand même important de rappeler que les expressions de  $y_C$  et de  $y_{Lac}$  dépendent de  $n_{Fe}$  (et de  $n_V$ ). En effet, si on ajoute un atome de fer (ou un atome de vanadium) à la matrice, on va rajouter un site substitutionnel et donc un site interstitiel, ce qui entraîne un changement de la valeur de  $y_C$  et de  $y_{Lac}$ . Si on fait l'hypothèse que la matrice est une solution solide régulière diluée ( $y_{Fe} \approx 1$ ,  $y_{Lac} \approx 1$ ,  $y_V \approx 0$ , et  $y_C \approx 0$ ) l'expression des potentiels chimiques peut être simplifiée.

$$\mu_{Fe} = {}^oG_{Fe:Lac} \quad (3.9)$$

$$\mu_V = {}^oG_{V:Lac} + kT \ln y_V + \Omega_{FeV}^{Lac} \quad (3.10)$$

$$\mu_C = {}^oG_{Fe:C} - {}^oG_{Fe:Lac} + kT \ln y_C + \Omega_{CLac}^{Fe} \quad (3.11)$$

Il est important de remarquer que l'expression de l'enthalpie libre de la matrice ne dépend en aucun cas de l'écart à la stœchiométrie du carbure considéré. Ainsi, les équations (3.3), (3.9), (3.10), et (3.11) seront valables dans le cas d'un carbure stœchiométrique VC et dans le cas d'un carbure VC<sub>x</sub> non-stœchiométrique.

### 3.1.2. Enthalpie libre des précipités

Dans le cas de la phase précipitée, on peut considérer une solution solide régulière (comme celle de la matrice) où les sites substitutionnels sont occupés uniquement par des atomes de vanadium. Ceci entraîne que l'entropie du système ne dépend que de la position des atomes de carbone dans le sous-réseau interstitiel. Il suffit donc de reprendre l'expression de l'enthalpie libre de la matrice (équation (3.3)) et de remplacer  $y_{Fe}$  par 0 et  $y_V$  par 1. On obtient ainsi :

$$G_n^{VC_x} = n_s \left[ \left( y_C^p {}^oG_{V:C} + y_{Lac}^p {}^oG_{V:Lac} \right) + y_C^p y_{Lac}^p \Omega_{CLac}^V + kT \left( y_C^p \ln y_C^p + y_{Lac}^p \ln y_{Lac}^p \right) \right] \quad (3.12)$$

D'autre part, dans le précipité le nombre de sites interstitiels est égal au nombre d'atomes de vanadium ; dans le cas du précipité VC<sub>x</sub>, on peut définir les fractions de sites occupés en fonction de l'écart à la stœchiométrie :

$$y_C^p = x \quad (3.13)$$

$$y_{Lac}^p = 1 - x \quad (3.14)$$

L'expression de l'enthalpie libre du précipité devient donc :

$$G_n^{VC_x} = n_s \left[ \left( x {}^oG_{V:C} + (1-x) {}^oG_{V:Lac} \right) + x(1-x) \Omega_{CLac}^V + kT \left( x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \right) \right] \quad (3.15)$$

Dans le cas d'un précipité stœchiométrique VC, tous les sites interstitiels sont occupés par des atomes de carbone. L'entropie du système est donc nulle et l'expression de l'enthalpie libre du système est simplifiée (équation (3.16)).

$$G_n^{VC} = n_s \cdot {}^oG_{V:C} \quad (3.16)$$

### 3.1.3. Equilibre thermodynamique et produit de solubilité

#### 3.1.3.1 Equilibre thermodynamique

Si on transfère  $(1+x)dn$  atomes (ou  $dn$  molécules de  $VC_x$ ) de la solution solide à la phase précipitée, les enthalpies libres des deux phases vont être modifiées ; ces changements peuvent s'exprimer respectivement comme suit :

$$-dG_n^{mat} = dn \frac{\partial G_n^{mat}}{\partial n_V} + x dn \frac{\partial G_n^{mat}}{\partial n_C} = dn(\mu_V + x\mu_C) \quad (3.17)$$

$$dG_n^{VC_x} = dn \frac{\partial G_n^{VC_x}}{\partial n_p} \quad (3.18)$$

Le nombre de molécules de précipité  $n_p$  est égal au nombre de sites substitutionnels  $n_s$ , et donc au nombre d'atomes de vanadium  $n_V$ . L'équation (3.18) peut donc être réécrite comme suit<sup>1</sup> :

$$dG_n^{VC_x} = dn(x^\circ G_{V:C} + (1-x)^\circ G_{V:La} + x(1-x)\Omega_{CLa}^V + kT(x \ln x + (1-x) \ln(1-x))) \quad (3.19)$$

A l'équilibre thermodynamique, l'énergie globale du système reste inchangée ( $dG_n^{mat} + dG_n^p = 0$ ), et l'égalité des équations (3.17) et (3.19) conduit à l'égalité suivante:

$$-\Delta G_{VC_x} + kT \ln(y_V y_C^x) = 0 \quad (3.20)$$

en définissant l'enthalpie libre de formation du carbure non stœchiométrique :

$$\begin{aligned} \Delta G_{VC_x} = & x(\circ G_{Fe:Lac} + \circ G_{V:C} - \circ G_{V:Lac} - \circ G_{Fe:C}) - \Omega_{FeV}^{Lac} \\ & - x\Omega_{CLac}^{Fe} - x(1-x)\Omega_{CLac}^V + kT(x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) \end{aligned} \quad (3.21)$$

De plus, dans le cas d'une solution solide régulière diluée, on peut faire l'approximation suivante :

$$\ln(y_V y_C^x) \approx \ln(X^V (X^C)^x) \quad (3.22)$$

Ainsi l'énergie de formation du précipité  $VC_x$  s'exprime comme suit :

$$\Delta G_{VC_x} = kT \ln(X^V (X^C)^x) \quad (3.23)$$

Dans le cas particulier d'un carbure stœchiométrique  $VC$ , la relation entre l'énergie de formation et les fractions atomiques des éléments en solution solide s'écrit tout simplement :

$$\Delta G_{VC} = kT \ln(X^V X^C) \quad (3.24)$$

avec :

$$\Delta G_{VC} = \circ G_{V:C} - \circ G_{V:Lac} + \circ G_{Fe:Lac} - \circ G_{Fe:C} - \Omega_{FeV}^{Lac} - \Omega_{CLac}^{Fe} \quad (3.25)$$

<sup>1</sup> L'écart à la stoechiométrie de  $VC_x$  est considéré comme étant fixe



### 3.1.3.2 Produits de solubilité

A partir de l'expression (3.23), il est possible de définir le produit de solubilité du carbure  $VC_x$  :

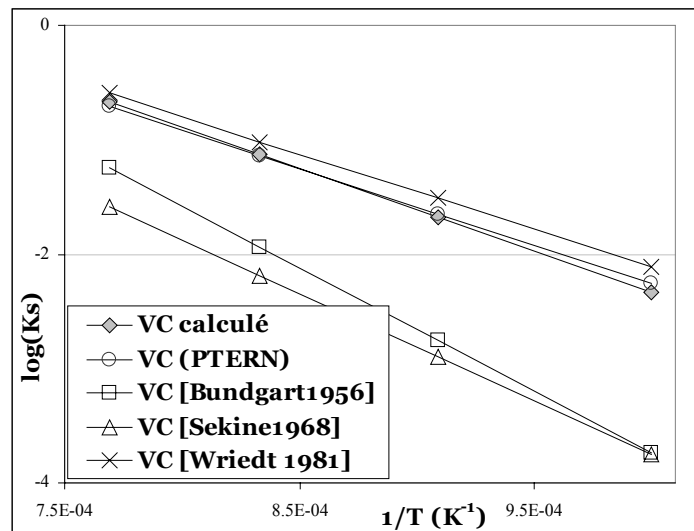
$$K_{VC_x} = \exp\left(\frac{\Delta G_{VC_x}}{kT}\right) = X^V (X^C)^x \quad (3.26)$$

Il est clair que l'expression du produit de solubilité de l'équation (3.26) est aussi valable pour un carbure stœchiométrique à condition de remplacer  $x$  par 1, et de prendre la bonne expression de l'énergie de formation de VC.

L'équation (3.26) permet de calculer la valeur du produit de solubilité en fonction des grandeurs thermodynamiques définies précédemment et de celles introduites dans l'annexe C. La difficulté de ce calcul consiste à trouver les données thermodynamiques correspondant au système étudié. Nous avons effectué le calcul avec les données proposées par Lee *et al.* [Lee 1991b] pour le système FeVC (annexe D). Ces valeurs sont données pour un carbure stœchiométrique VC en équilibre avec la phase austénite, et ne peuvent donc pas être utilisées pour le calcul du produit de solubilité d'un précipité non stœchiométrique  $VC_x$ .

La Figure 3.2 compare les résultats obtenus à différents résultats de la littérature, et aux résultats obtenus par Thermocalc [Thermocalc 2006] avec la base de données PTERN. L'accord entre les valeurs calculées avec notre modèle thermodynamique et les valeurs de la littérature est très satisfaisant, et il permet de valider l'approche thermodynamique utilisée.

Cette approche pourrait permettre de proposer un nouveau jeu de paramètres thermodynamiques pour l'équilibre de la phase  $V_6C_5$  avec la matrice austénite dans le cas d'un alliage FeCV grâce aux résultats expérimentaux présentés dans le chapitre 2. Cependant ce travail nécessite la comparaison des résultats obtenus à une grande quantité de données expérimentales pour réussir à optimiser les paramètres d'interaction entre les différents éléments ([Lee 1991a], [Lee 1991b], [Huang 1991a]), ce qui ne présente pas d'intérêt particulier pour la suite de ce travail.



**Figure 3.2 :** Evolution du produit de solubilité calculé avec les paramètres thermodynamiques proposés par Lee et al. [Lee 1991b] (annexe D) en fonction de la température. La comparaison avec d'autres valeurs de la littérature valide l'approche thermodynamique utilisée pour le système FeCV.

### 3.1.4. Effet de Gibbs-Thomson

En réalité, les calculs effectués jusqu'à présent ne sont valables que dans le cas de précipités de rayon infini ; pour des rayons finis, il faut tenir compte de l'effet de Gibbs-Thomson [Porter 1992] (influence de la taille des particules sur l'équilibre thermodynamique). L'expression de l'énergie libre de la solution solide reste inchangée, mais dans l'expression de l'énergie libre de la phase précipitée, il faut tenir compte de l'énergie liée à la surface d'interface entre le précipité et la matrice.

$$G_n^{VC_x} = G_n^{VC_x} (R = R_\infty) + \gamma A \quad (3.27)$$

où  $A$  représente la surface du précipité et  $\gamma$  l'énergie d'interface.

Si on transfère  $(1+x)dn$  atomes (ou  $dn$  molécules de  $VC_x$ ) de la solution solide vers le précipité, on va rajouter une couronne de volume  $4\pi R^2 dR$ , ce qui va changer l'énergie libre des précipités de :

$$dG_n^{VC_x} = dn \frac{\partial G_n^{VC_x}}{\partial n_p} + \gamma dA \quad (3.28)$$

En supposant des précipités sphériques, la variation de surface du précipité  $dA$  est donnée par la relation  $dA = 8\pi R dR$ , et sachant que la variation du nombre de molécules est liée à la variation du rayon du précipité par la relation :

$$dnV_p = 4\pi R^2 dR \quad (3.29)$$

où  $V_p$  est le volume d'une molécule de  $VC_x$  ; il est possible de calculer  $dA$  :

$$dA = \frac{2V_p dn}{R} \quad (3.30)$$

Ainsi l'équation (3.18) exprimant la variation de l'énergie libre des précipités devient :

$$dG_n^{VC_x} = dn \frac{\partial G_n^{VC_x}}{\partial n_p} + dn \frac{2V_p \gamma}{R} \quad (3.31)$$

la nouvelle condition d'équilibre s'exprime donc comme suit :

$$-\Delta G_{VC_x} + kT \ln \left( X_i^V (X_i^C)^x \right) - 2 \frac{V_p \gamma}{R} = 0 \quad (3.32)$$

où  $X_i^E$  représente la fraction atomique à l'interface d'un élément E (V ou C) entre la matrice et le précipité. Cette condition peut s'exprimer aussi :

$$\Delta G_{VC_x} = kT \left[ \ln \left( X_i^V (X_i^C)^x \right) - \frac{R_o}{R} \right] \quad (3.33)$$

en introduisant  $R_o$  (longueur de capillarité) :

$$R_o = 2 \frac{\gamma V_p}{kT} \quad (3.34)$$

Enfin, en introduisant le produit de solubilité tel qu'il a été défini dans la relation (3.26) (c'est à dire dans le cas d'un précipité de rayon infini), on obtient l'équation suivante, reliant le produit de solubilité et le rayon aux concentrations à l'interface :

$$K_{VC_x} \exp\left(\frac{R_o}{R}\right) = X_i^V (X_i^C)^x \quad (3.35)$$

Cette relation reste identique dans le cas d'un carbure stœchiométrique.

### 3.1.5. Force motrice de précipitation

La force motrice de précipitation dépend de la sursaturation de la solution solide à la température considérée. Elle peut s'exprimer comme la différence d'énergie créée par le transfert de  $(1+x)dn$  atomes (ou  $dn$  molécules de  $VC_x$ ) de la solution solide (de concentration  $X = (X^{Fe}, X^V, X^C)$ ) dans le précipité en équilibre thermodynamique (qui a la même enthalpie libre que la solution solide de concentration  $X^e = (X_e^{Fe}, X_e^V, X_e^C)$ ). Cette différence s'exprime comme suit :

$$\delta g V_p dn = dn \left[ \frac{\partial G_n^V}{\partial n_V} \Big|_X - \frac{\partial G_n^V}{\partial n_V} \Big|_{X_e} \right] + x dn \left[ \frac{\partial G_n^C}{\partial n_C} \Big|_X - \frac{\partial G_n^C}{\partial n_C} \Big|_{X_e} \right] \quad (3.36)$$

où  $\delta g$  est la force motrice volumique de précipitation et  $V_p$  est le volume d'une molécule de  $VC_x$ . En développant les expressions des dérivées partielles, on obtient enfin l'expression de la force motrice volumique de précipitation :

$$\delta g = \frac{kT}{V_p} \cdot \ln \left[ \frac{(X^V (X^C)^x)}{K_{VC_x}} \right] = \frac{kT}{V_p} s \quad (3.37)$$

avec  $s$ , sursaturation de la solution solide vis-à-vis de la précipitation de  $VC_x$

$$s = \ln \left[ \frac{X^V (X^C)^x}{K_{VC_x}} \right] \quad (3.38)$$

## 3.2. Présentation du modèle proposé

Le paragraphe 3.1 précédent nous a permis de présenter le formalisme thermodynamique concernant la précipitation de carbures de vanadium dans un alliage ternaire FeVC, et surtout d'introduire la signification thermodynamique des produits de solubilité, ainsi que son lien avec l'écart à la stœchiométrie du carbure formé. Toutes les relations encadrées dans cette partie seront d'une grande utilité pour le calcul du taux de germination et du taux de croissance lors de la simulation de la précipitation-réversion, comme il sera exposé dans le présent paragraphe destiné à présenter de façon détaillée le modèle utilisé.

Après une courte revue bibliographique des modèles de précipitation couramment utilisés, nous présenterons les hypothèses sur lesquelles repose notre démarche. Ensuite nous détaillerons les équations qui régissent les phénomènes physiques mis en jeu : germination, croissance, et coalescence.

### 3.2.1. Revue bibliographique

Plusieurs modèles différents existent pour prédire la précipitation dans des solutions solides sursaturées. La majorité de ces modèles est basée sur le modèle MLS de Kampmann et Wagner [Wagner, 1991], qui découle des modifications apportées au travail de Langer et Schwartz [Langer, 1980]. Les bases de ces modèles seront expliquées par la suite.

Cette approche a été utilisée avec succès par Deschamps *et al.* pour décrire les phénomènes de précipitation dans le système Al-Zn-Mg [Deschamps 1999], [Werenskiold 2000]. Dans cette adaptation, la précipitation est décomposée en deux étapes successives : une étape de germination/croissance suivie d'une étape de croissance/coalescence. Cette décomposition nécessite d'un critère artificiel pour déterminer le passage d'une étape à l'autre. Le critère proposé est simple : le passage de la germination/croissance à la croissance/coalescence se fait quand la diminution de la densité de précipités par coalescence est plus importante que son augmentation due à la germination. Ce modèle a été repris plus tard pour décrire avec succès la précipitation hétérogène des carbures de niobium dans la ferrite [Perrard, 2004]. Ce type de modèle permet de suivre l'évolution des paramètres moyens de l'état de précipitation : rayon moyen, fraction volumique et densité de précipités.

Une autre approche consiste à ne pas séparer artificiellement les trois étapes de germination, croissance, et coalescence, et donc de s'affranchir de l'utilisation d'un tel critère. Cette approche est possible si on construit un modèle par classes de précipités, c'est à dire un modèle dans lequel on peut prédire aussi la distribution de taille des précipités. Dans ce cas, on résout simultanément les équations de germination et de croissance/coalescence à chaque pas de temps. Cette méthode a été largement utilisée pour la modélisation de la précipitation dans différents systèmes.

Parmi les travaux réalisés, on peut citer ceux de Robson *et al.*, où sont comparées les prédictions du modèle à des résultats expérimentaux pour différents systèmes. Dans le cas des alliages Al-Sc [Robson 2003a], Robson prend en compte aussi la compétition entre germination homogène et germination hétérogène. Pour le système Al-Zr [Robson 2003b] le modèle de précipitation est couplé à un modèle visant à déterminer la ségrégation des éléments d'alliages lors de la fabrication par un modèle de Scheil-Gulliver. Enfin son modèle a été adapté aussi aux systèmes Cu-Co [Robson 2004a] et Al-Sc-Zr [Robson 2004b], où il traite le cas d'un précipité plus complexe (précipité tri-atomique). L'accord des prédictions et des résultats expérimentaux confirme l'efficacité de cette approche pour modéliser la précipitation.

Par ailleurs, D. Gendt et P. Maugis se sont intéressés à la modélisation de la précipitation de carbures et de carbonitrides dans les aciers, en utilisant cette dernière méthode. Leur modèle (Multi-Preci) a été adapté au cas de NbC dans la ferrite [Gendt, 2001], de Nb(C,N) dans la ferrite [Maugis, 2003], et de V(C,N) dans l'austénite [Maugis, 2002], [Maugis, 2005].

Ce type d'approche permet également de traiter le cas de la réversion, mais ces études sont plus rares dans la littérature. On peut citer les travaux réalisés sur la réversion du système Al-Mg-Zn lors de traitements anisothermes [Nicolas, 2002] et sur l'évolution des

nitrides d'aluminium dans des aciers bas carbone [Cheng, 2000]. Dans le cas du système Fe-Cu, Perrard a montré l'intérêt de l'étude de la réversion pour la détermination des paramètres du modèle, tels que le produit de solubilité, le coefficient de diffusion et l'énergie d'interface [Perrard, 2004]. En effet, en réversion il est possible d'ajuster le modèle sur la croissance et la coalescence, sans influence de l'étape de germination.

Enfin, Popov *et al.* ont récemment proposé un modèle un peu plus complexe pour décrire la réversion de VC dans l'austénite [Popov 2005]. Les résultats de ce modèle (rayon moyen et distributions de taille) sont comparés aux résultats expérimentaux de [Wey 1981], qui ont effectué différents traitements de réversion de VC, mais n'ont pas caractérisé l'état de précipitation initiale, ce qui induit des hypothèses supplémentaires pour la simulation du comportement en réversion.

Par la suite nous allons présenter un modèle qui repose sur les bases du modèle MLS, et qui sera utilisé pour décrire la réversion dans l'alliage FeCV étudié dans le chapitre 2.

### 3.2.2. Hypothèses du modèle

Le modèle proposé dans ce travail repose sur une description macroscopique du phénomène de précipitation. Le software développé sera désormais appelé *PreciSo* (voir annexe E). Les principales hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- Champ moyen, c'est à dire que les précipités n'interagissent entre eux que par l'intermédiaire de la concentration en solution solide de la matrice, qui est supposée uniforme loin des précipités. Cette hypothèse est valable si on ne se limite qu'à des fractions volumiques de précipités qui sont faibles.
- La croissance des précipités est gouvernée par la diffusion des atomes et n'est pas limitée par une réaction à l'interface.
- Les précipités sont supposés sphériques. Cette hypothèse est confirmée par les observations microscopiques présentées dans le chapitre 2.
- D'une part, on peut considérer que l'énergie d'interface est identique pour toutes les tailles de précipités parce qu'ils sont tous incohérents. D'autre part, on a vu dans le chapitre 1 que dans la gamme de températures étudiées, l'énergie d'interface ne varie pratiquement pas : on va donc considérer qu'elle ne dépend pas de la température.
- La condition d'équilibre des concentrations à l'interface repose sur l'hypothèse d'équilibre local. Ainsi, la concentration à la surface des précipités est celle donnée par le diagramme de phases, corrigée par la courbure de l'interface (effet de capillarité ou de Gibbs Thomson).
- Le profil de concentration autour de chaque précipité est considéré comme stationnaire.

*PreciSo* permet de simuler la précipitation de carbures stœchiométriques VC, ou non stœchiométriques VC<sub>x</sub>, sous réserve de connaître précisément les paramètres appropriés au précipité considéré (notamment le produit de solubilité).

### 3.2.3. Equation de germination

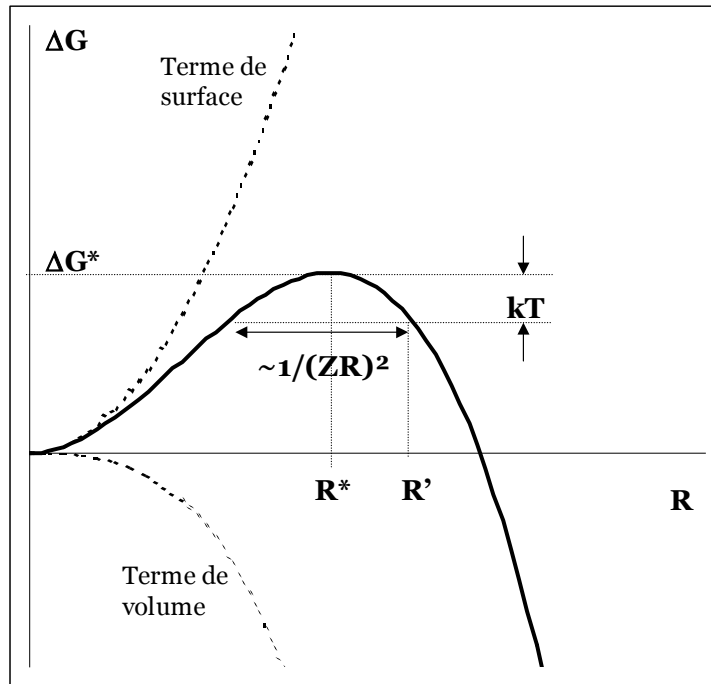
Lors d'un phénomène de réversion la germination n'a (généralement) pas lieu. Cependant, le modèle développé lors de cette étude a été conçu pour décrire la réversion et la précipitation. Ainsi, il est indispensable de prendre en compte l'étape de germination, qui sera décrite dans cette section.

L'énergie libre de formation dans la solution solide d'un germe de VC de rayon  $R$ , si on néglige les effets de déformation élastique, est donnée par :

$$\Delta G(R) = \frac{4}{3}\pi R^3 \delta g + 4\pi R^2 \gamma \quad (3.39)$$

où  $\delta g$  est l'énergie libre volumique de précipitation (son expression est donnée par l'équation (3.37)) et  $\gamma$  l'énergie d'interface précipité/matrice. Le premier terme correspond au gain d'énergie par la formation d'une phase plus stable, alors que le deuxième terme correspond à la perte d'énergie par formation d'une nouvelle interface.

La variation de l'énergie libre de formation  $\Delta G$  en fonction de  $R$  dans le cas d'une matrice sursaturée est représentée sur la Figure 3.3. Cette fonction présente un maximum, ce qui traduit le fait que les effets de surface et de volume sont antagonistes. Pour les petits rayons, l'énergie de surface domine, alors que pour les rayons plus grands, l'énergie de volume devient prépondérante et rend négative la valeur de  $\Delta G$ .



**Figure 3.3 :** Représentation schématique de la variation de l'énergie libre de germination en fonction du rayon du précipité.

On appelle *rayon critique*  $R^*$  la valeur du rayon qui maximise la fonction  $\Delta G$ . Ce rayon critique constitue la limite entre deux catégories de précipités : les précipités ayant un rayon inférieur à la valeur de  $R^*$  sont des précipités sous-critiques, instables et qui ont tendance à se rapetisser puis se dissoudre. Par contre, les précipités pour lesquels le rayon est supérieur à  $R^*$  sont des précipités sur-critiques qui ont tendance à croître pour minimiser leur surface par rapport à leur volume. La valeur de  $R^*$  est donnée par l'expression suivante:

$$R^* = \frac{-2\gamma}{\delta g} = \frac{R_o}{S} \quad (3.40)$$

où les valeurs de  $R_o$  et de  $S$  sont données par les équations (3.34) et (3.38) respectivement.

On peut définir alors  $\Delta G^*$ , la barrière de germination, par la valeur de  $\Delta G$  pour le *rayon critique* :

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \pi \frac{\gamma^3}{\Delta g^2} = \frac{\Delta G_o}{S} \quad (3.41)$$

avec

$$\Delta G_o = \frac{4}{3} \pi R_o^2 \gamma \quad (3.42)$$

$\Delta G^*$  est la barrière énergétique que les germes sous-critiques doivent franchir pour que leur rayon dépasse  $R^*$  et qu'ils deviennent donc sur-critiques. Si les germes sous critiques ne dépassent pas cette barrière ils vont se dissoudre.

Une fois cette barrière énergétique définie, calculer le taux de germination consiste à calculer la probabilité pour qu'un précipité devienne sur-critique, et donc qu'il continue à croître. Dans ce travail nous nous sommes basés sur les travaux de Wagner et Kampmann [Wagner 1991] pour exprimer le taux de germination (nombre de précipités sur-critiques par unité de temps et de volume) de la manière suivante :

$$\frac{dN}{dt}(t, T) = N_o Z \beta^* \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right) \quad (3.43)$$

Il est possible de trouver différentes expressions pour les paramètres de l'équation (3.43) dans la littérature, nous avons opté pour utiliser celles qui découlent des travaux de Russell [Russell 1968] et de Wagner et Kampmann [Wagner 1991].

$N_o$  est une constante de normalisation qui représente la densité de sites de germination. Dans les cas d'une solution solide très diluée,  $N_o$  est de l'ordre de grandeur de la densité de sites cristallins dans la matrice de fer par unité de volume.

$\beta^*$  est la fréquence de saut d'une molécule qui se trouve à une distance  $a$  du précipité. Cette fréquence dépend du coefficient de diffusion des atomes en question et de leur concentration dans la matrice, il est donc indispensable de savoir quelle est l'espèce limitante de la germination. Dans notre cas, le vanadium diffuse beaucoup moins vite que le carbone, et il est en défaut, ainsi la germination sera limitée par le vanadium. L'expression de  $\beta^*$  est donc donnée par :

$$\beta^* = \frac{4\pi R^{*2} DX}{a_{Fe}^4} \quad (3.44)$$

Cette expression est souvent utilisée<sup>2</sup> pour la germination en remplaçant la fraction atomique par la fraction atomique initiale  $X_o$  ; c'est le cas par exemple de [Deschamps 1999],

<sup>2</sup> Il est important de remarquer que nous n'avons jamais trouvé l'explication de cette formule dans les travaux qui la citent. D'ailleurs, Stowell fait aussi cette remarque dans une de ces publications concernant la théorie de la capillarité appliquée à la germination [Stowell 2002].

[Perez 2003], [Clouet 2004], et [Robson 2004c]. D'autres expressions pour  $\beta^*$  existent, mais ne seront pas considérées dans ce travail [Stowell 2002].

$Z$  est le facteur de Zeldovich ; il décrit la cinétique de formation d'un germe critique et découle de la statistique de Boltzmann. Son expression est donnée par l'équation suivante :

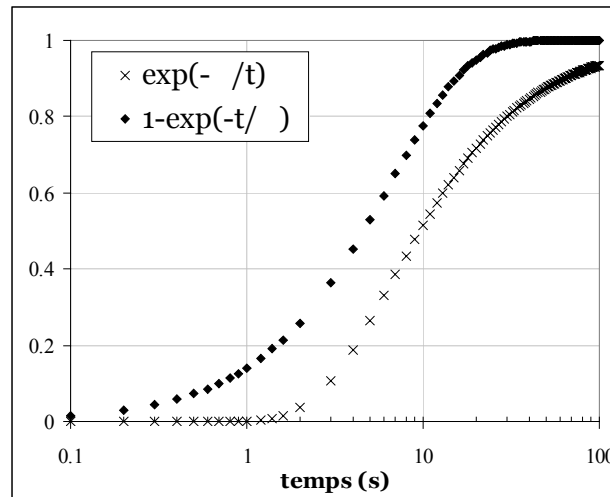
$$Z = \frac{V_p}{2\pi R^{*2}} \sqrt{\frac{\gamma}{kT}} \quad (3.45)$$

Enfin,  $\tau$  est le temps d'incubation nécessaire à l'instauration d'un régime stationnaire. Il est calculé en considérant le temps moyen que met un atome qui suit une marche au hasard avant de franchir l'énergie d'activation pour faire partie d'un germe de taille critique. L'expression obtenue est la suivante :

$$\tau = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{1}{2\beta^* Z^2} \quad (3.46)$$

Dans la littérature il est possible de trouver différentes expressions pour le temps d'incubation [Stowell 2003] ; il nous paraît indispensable de commenter certaines d'entre elles. Dans une grande partie des travaux, le terme  $4/\pi$  est considéré comme étant égal à 1 ; comme cette approximation n'apporte pas des changements significatifs, elle ne sera pas discutée en détail. Par contre, dans la plupart des cas, le terme  $1-\exp(-t/\tau)$  qui intervient dans le taux de germination que nous avons utilisé, est remplacé par  $\exp(-\tau/t)$  ([Deschamps 1999], [Werenskiold 2000], [Perez 2003], [Robson 2004d]).

La Figure 3.4 compare les profils obtenus avec les deux expressions proposées dans la littérature pour le temps d'incubation dans l'équation du taux de germination. On constate que l'expression  $\exp(-\tau/t)$  conduit à un vrai temps d'incubation pour la germination : pendant environ une seconde on n'observe aucune variation. Nous avons cependant opté pour l'autre formulation, qui a été confirmé par des comparaisons à des simulations de la germination en Monte Carlo [Maugis 2006].



**Figure 3.4 :** Comparaison des deux expressions utilisées dans la littérature pour introduire le temps d'incubation dans l'équation du taux de germination. La valeur du temps d'incubation utilisée correspond à 6 s.



### 3.2.4. Croissance des particules

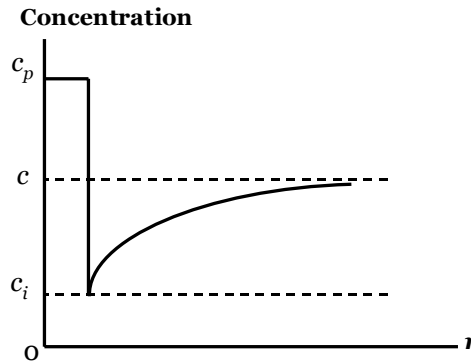
Comme il a été énoncé dans le descriptif des principales hypothèses du modèle, on suppose que la croissance est gouvernée par la diffusion des atomes, et qu'il n'existe pas de réaction limitante à l'interface. Ainsi, un bilan de matière fournit simplement la variation de rayon  $dR$  correspondant à un flux d'atomes  $\vec{J}_R$  sur la surface d'un précipité de rayon  $R$  pendant l'intervalle de temps  $dt$  :

$$4\pi R^2 dR c_i + 4\pi R^2 J_R dt = 4\pi R^2 dR c_p \quad (3.47)$$

où  $c_p$  est la concentration volumique dans le précipité et  $c_i$  est la concentration volumique de la matrice à l'interface avec le précipité.

Le flux est donné par la première loi de Fick qui relie le flux à la concentration par l'intermédiaire de la relation  $\vec{J} = -D\vec{\nabla}c$ . Il reste donc à déterminer le profil de concentration autour du précipité. Une hypothèse simple, et qui a déjà été utilisée avec succès pour la modélisation de la précipitation de carbures dans l'acier [Gendt, 2001], consiste à choisir un profil de concentration quasi-stationnaire. Ceci équivaut à dire que le précipité échange de la matière avec un milieu infini de concentration moyenne  $c$ . La forme du profil de concentration est représentée dans la Figure 3.5 et son expression analytique est la suivante :

$$c(r) = c - \frac{R}{r}(c - c_i) \quad (3.48)$$



**Figure 3.5** : Profil de concentration quasi-stationnaire à l'interface matrice/précipité.

A partir des équations (3.47) et (3.48), on déduit facilement la variation de rayon pendant l'intervalle  $dt$ .

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \left[ \frac{c - c_i}{c_p - c_i} \right] \quad (3.49)$$

Il convient de rappeler que  $c$  représente une concentration volumique dans les équations précédentes. Pour passer de cette valeur à une fraction atomique  $X$ , il faut multiplier par le volume atomique de la phase en question. Ainsi, pour la concentration dans la matrice et la concentration à l'interface, on multiplie par le volume atomique du fer (on considère la solution solide très diluée), et pour la concentration dans le précipité, on multiplie par le volume atomique moyen du précipité,  $V_p^{at}$ . La relation obtenue est donc la suivante :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \left[ \frac{X - X_i}{X_p \frac{V_{Fe}}{V_p^{at}} - X_i} \right] \quad (3.50)$$

L'écart à la stœchiométrie éventuel est pris en compte par l'intermédiaire de  $X_p$ , qui représente la fraction atomique de l'élément considéré dans le précipité. L'équation (3.50) est donc valable pour un précipité VC ou pour un précipité non stœchiométrique VC<sub>x</sub>.

La concentration à l'interface  $X_i$  est inconnue. Pour évaluer sa valeur, nous utiliserons l'hypothèse d'équilibre local, c'est à dire que le produit des concentrations à l'interface est égal au produit de solubilité  $K_s$  modifié par l'effet de Gibbs Thomson (équation (3.35)).

On aboutit donc à un système d'équations où les inconnues sont  $dR/dt$  et les deux concentrations à l'interface  $X_i^C$  et  $X_i^V$  :

$$\begin{cases} \frac{dR}{dt} = \frac{D^V}{R} \left[ \frac{X^V - X_i^V}{X_p^V \frac{V_{Fe}}{V_{VC}^{at}} - X_i^V} \right] = \frac{D^C}{R} \left[ \frac{X^C - X_i^C}{X_p^C \frac{V_{Fe}}{V_{VC}^{at}} - X_i^C} \right] \\ X_i^V (X_i^C)^x = K_{VC_x} \exp\left(\frac{R_0}{R}\right) \end{cases} \quad (3.51)$$

La première équation de ce système traduit l'égalité des deux vitesses de croissance exprimées en fonction des flux en carbone ou en vanadium (c'est à dire que la vitesse de l'interface doit être la même pour chacun des éléments du précipité). La seconde équation traduit l'équilibre local à l'interface.

Dans le cas où le précipité serait stœchiométrique ( $x = 1$ ) ce système peut se résoudre simplement sans approximations. Comme ce travail s'inscrit dans une démarche de compréhension de l'évolution de l'état de précipitation des carbonitrures lors de la réversion de l'acier, dans la suite de ces travaux il est prévu d'étudier l'écart à la stœchiométrie de carbonitrures plus complexes. Il nous a donc paru impératif de développer un modèle qui puisse traiter le cas d'un précipité non stœchiométrique.

Dorénavant, seul le cas du précipité non stœchiométrique VC<sub>x</sub> sera traité. Le système d'équations (3.51) ne peut pas être résolu analytiquement simplement sans faire des hypothèses. Par contre, comme le carbone diffuse très vite à haute température dans le fer (domaine austénitique), on peut considérer qu'il se met immédiatement à l'équilibre, ce qui revient à dire que le profil de concentration en carbone est plat autour du précipité (la fraction atomique à l'interface est la même que celle dans la matrice). Par conséquent, cette approximation est souvent effectuée pour la résolution du système d'équations de la croissance dans ce genre d'études ; on peut citer par exemple les travaux de Cheng *et al.* sur la réversion de nitrures d'aluminium dans des aciers bas carbone [Cheng 2000], et des travaux sur la précipitation de carbonitrures de vanadium [Maugis 2005].

En faisant cette hypothèse simple, il est possible de résoudre le système analytiquement. Par contre, il est important de rappeler qu'il est impératif de connaître exactement la stœchiométrie du carbure, et le produit de solubilité associé.

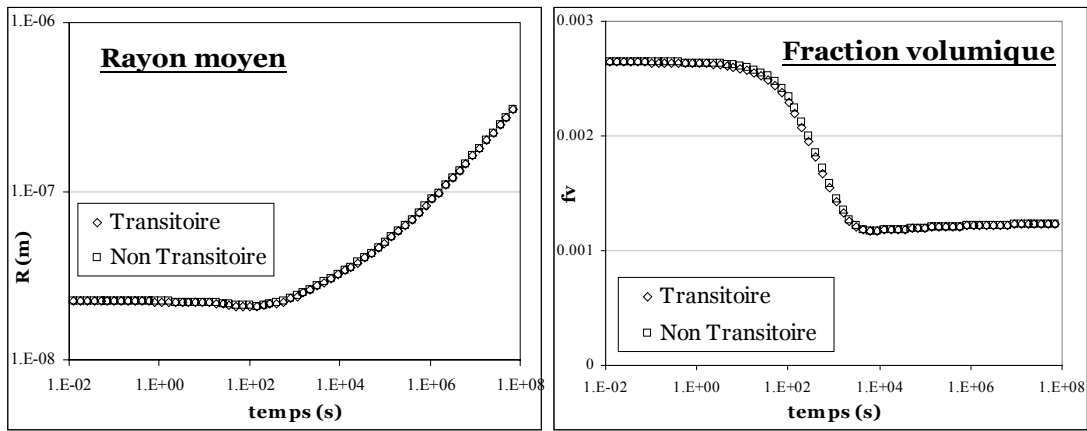
Le système d'équations de la croissance a été résolu suivant les deux méthodes évoquées précédemment : d'une part en considérant le cas d'un carbure stœchiométrique VC

(résolution exacte), et d'autre part en considérant un carbure VCx avec  $x = 1$  (hypothèse sur la concentration de carbone à l'interface). Les résultats obtenus sur l'évolution de l'état de précipitation sont identiques dans les deux cas. Ce résultat confirme que l'hypothèse concernant la concentration à l'interface de carbone est justifiée.

Dans la littérature il est possible de trouver une autre expression de la croissance qui prend en compte un régime transitoire [Cheng 2000], l'équation (3.49) est remplacée par :

$$\frac{dR}{dt} = \left( \frac{D}{R} + \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \right) \left[ \frac{c - c_i}{c_p - c_i} \right] \quad (3.52)$$

Souvent, ce régime transitoire est négligé par les auteurs qui la citent. Nous avons comparé les résultats de simulation de la réversion à 920°C obtenus avec et sans le terme du régime transitoire. La Figure 3.6 montre que les résultats obtenus sont identiques et justifient le choix de négliger ce régime transitoire.



**Figure 3.6 :** Comparaison des résultats obtenus lors d'une simulation de la réversion à 920°C de l'alliage FeCV avec et sans le régime transitoire de la croissance. Le régime transitoire n'a pas d'influence sur les résultats et peut être négligé.

Enfin un bilan de matière nous permet de recalculer la quantité d'éléments en solution solide après chaque étape de germination et de croissance/coalescence. On peut ainsi obtenir la fraction atomique  $X$  d'élément d'alliage en fonction de la fraction volumique précipité selon :

$$X = \frac{X_o - X_p f_v \frac{V_{Fe}}{V_{VC}}}{1 - f_v \frac{V_{Fe}}{V_{VC}}} \quad (3.53)$$

où  $X_o$  est la teneur atomique de l'alliage,  $f_v$  est la fraction volumique de VC précipité. La stoechiométrie du précipité est prise en compte par l'intermédiaire de  $X_p$ . Cette expression est valable pour les deux éléments d'alliage, le carbone et le vanadium.

### 3.3. Application à la réversion dans un alliage FeCV

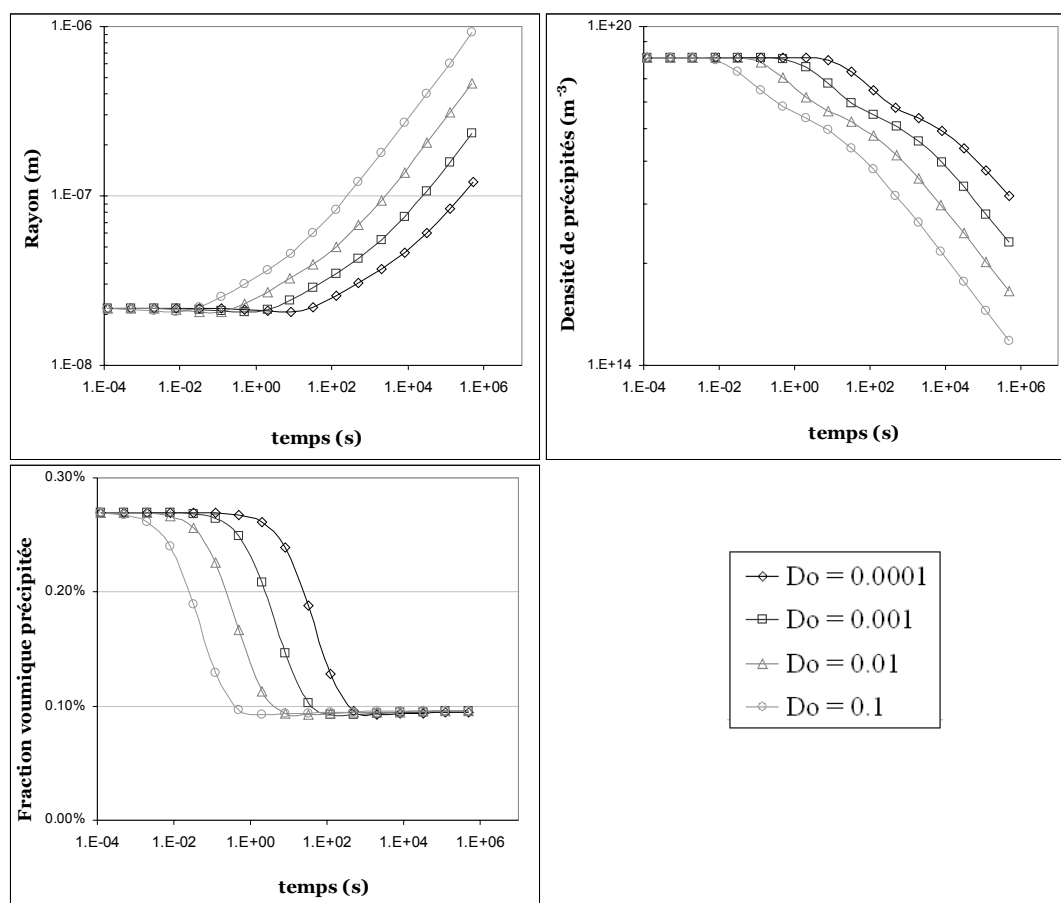
#### 3.3.1. Influence des paramètres

Comme on a pu le voir précédemment, les seuls paramètres du modèle proposé sont les paramètres classiques des modèles macroscopiques, à savoir, les coefficients de diffusion des différents éléments  $D_C$  et  $D_V$ , l'énergie d'interface  $\gamma$ , et le produit de solubilité  $K_{VC_x}$  en fonction de la température. Cependant, comme on s'intéresse ici à la prédiction de l'évolution de l'état de précipitation lors d'un phénomène de réversion, un autre paramètre très important (et peu étudié) est la distribution initiale de précipités. Dans la suite nous allons étudier l'influence de ces 4 paramètres sur l'évolution des cinétiques de réversion.

Toutes les études paramétriques montrées par la suite ont été faites pour une réversion à 920°C à partir de la distribution expérimentale de l'*Etat Brut* montrée dans la Figure 3.10.b. Ces études sont effectuées sur trois paramètres décrivant l'état de précipitation : le rayon moyen, la densité de précipités et la fraction volumique.

##### 3.3.1.1 Influence des coefficients de diffusion

Dans les modèles de précipitation homogène le coefficient de diffusion permet d'ajuster temporellement les cinétiques de précipitation. Il est de même dans le cas de la réversion. La Figure 3.7 présente les cinétiques de réversion obtenues pour différentes valeurs du coefficient de diffusion du vanadium à 920°C. Pour faire varier le coefficient de diffusion on garde toujours la même énergie d'activation et on modifie le terme pré-exponentiel. On constate qu'une augmentation du coefficient de diffusion du vanadium ne fait qu'accélérer la cinétique (translation horizontale des courbes), mais ne change ni l'équilibre thermodynamique ni la tendance d'évolution des paramètres.



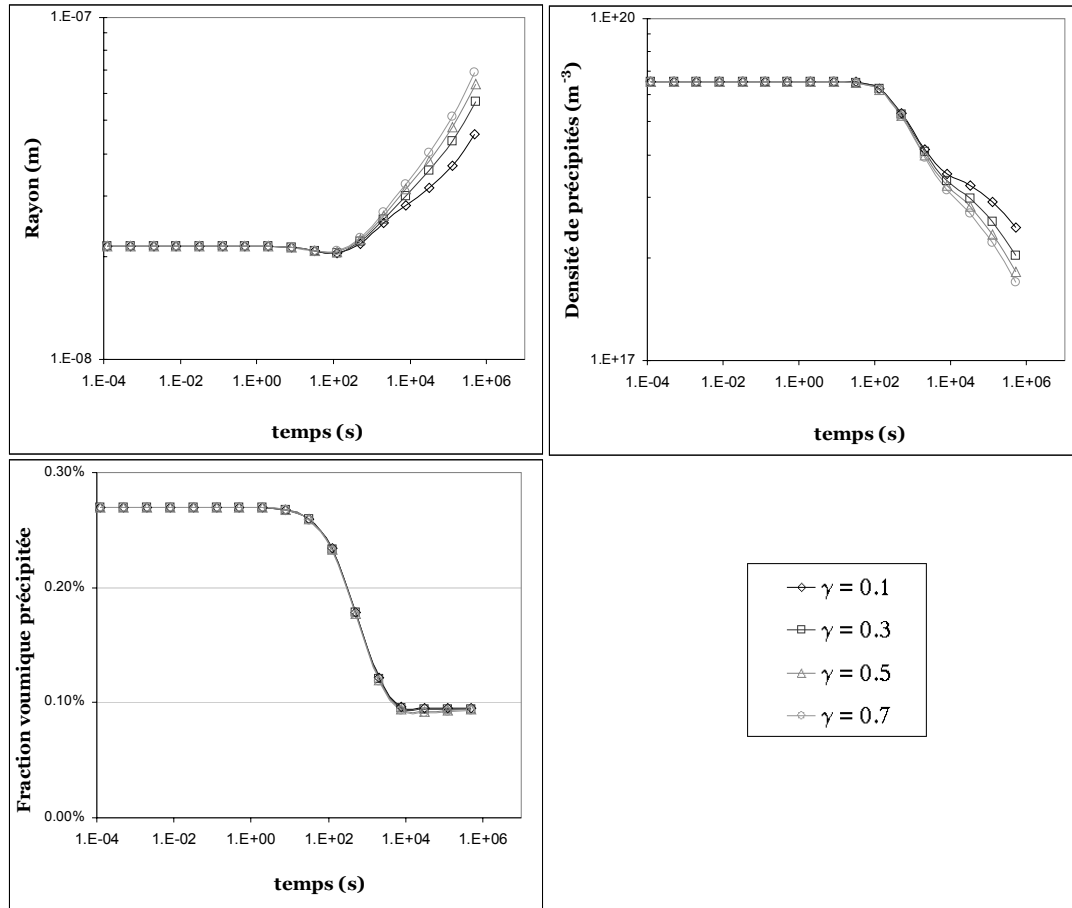
**Figure 3.7 :** Influence du coefficient de diffusion du vanadium sur l'évolution des principaux paramètres de l'état de précipitation lors d'une réversion à 920°C. Les valeurs de  $D_0$  sont exprimées en  $\text{m}^2/\text{s}$ . Le coefficient de diffusion du vanadium n'a d'influence que sur la cinétique des réactions. Tous les autres paramètres utilisés sont donnés dans le Tableau 1.

Par contre, le coefficient de diffusion du carbone n'a aucune influence sur les cinétiques de réversion<sup>3</sup>. Ce résultat confirme les hypothèses faites précédemment, à savoir, l'élément limitant est le vanadium (qui diffuse beaucoup plus lentement).

### 3.3.1.2 Influence de l'énergie d'interface

L'un des principaux paramètres des modèles de précipitation macroscopique est l'énergie d'interface, qui intervient dans la germination et qui constitue la force motrice de la coalescence. Comme le taux de germination est proportionnel à  $\exp(\gamma^3)$  (équations (3.43) et (3.41)), des petites variations de la valeur de l'énergie d'interface entraînent des changements importants de la cinétique de précipitation. Une faible énergie d'interface facilite la germination et augmente donc la densité de précipités. Ainsi, les variations de l'énergie d'interface peuvent modifier considérablement les régimes de germination et de croissance-coalescence.

<sup>3</sup> On rappelle que dans le cas d'un précipité non stœchiométrique, on considère que la concentration en carbone à l'interface est égale à la concentration en carbone dans la matrice. Cette hypothèse conduit à ne pas prendre en compte le coefficient de diffusion du carbone dans la résolution du système d'équations de la croissance. Ainsi, l'étude paramétrique de l'influence du coefficient de diffusion du carbone a été menée pour le cas d'un précipité stœchiométrique VC, et donc en prenant en compte les deux équations de la vitesse de croissance, ce qui nous permet de prendre en compte la valeur du coefficient de diffusion du carbone.



**Figure 3.8 :** Influence de l'énergie d'interface sur la cinétique de réversion. Les valeurs de  $\gamma$  sont exprimées en  $J.m^{-2}$ . L'énergie d'interface influence légèrement la cinétique de coalescence. Tous les autres paramètres utilisés sont donnés dans le Tableau 1.

Par contre, dans le cas d'un phénomène de réversion, l'influence de l'énergie d'interface sur la cinétique de réversion est moins importante. La Figure 3.8 montre qu'une augmentation de l'énergie d'interface augmente légèrement la vitesse de coalescence des précipités (influence sur l'effet Gibbs Thomson par l'intermédiaire de  $R_o$ ), mais on constate que l'évolution de la fraction volumique précipitée ne dépend pas de la valeur de l'énergie d'interface. Ainsi le choix de la valeur de l'énergie d'interface sera moins critique que dans le cas d'une cinétique de précipitation.

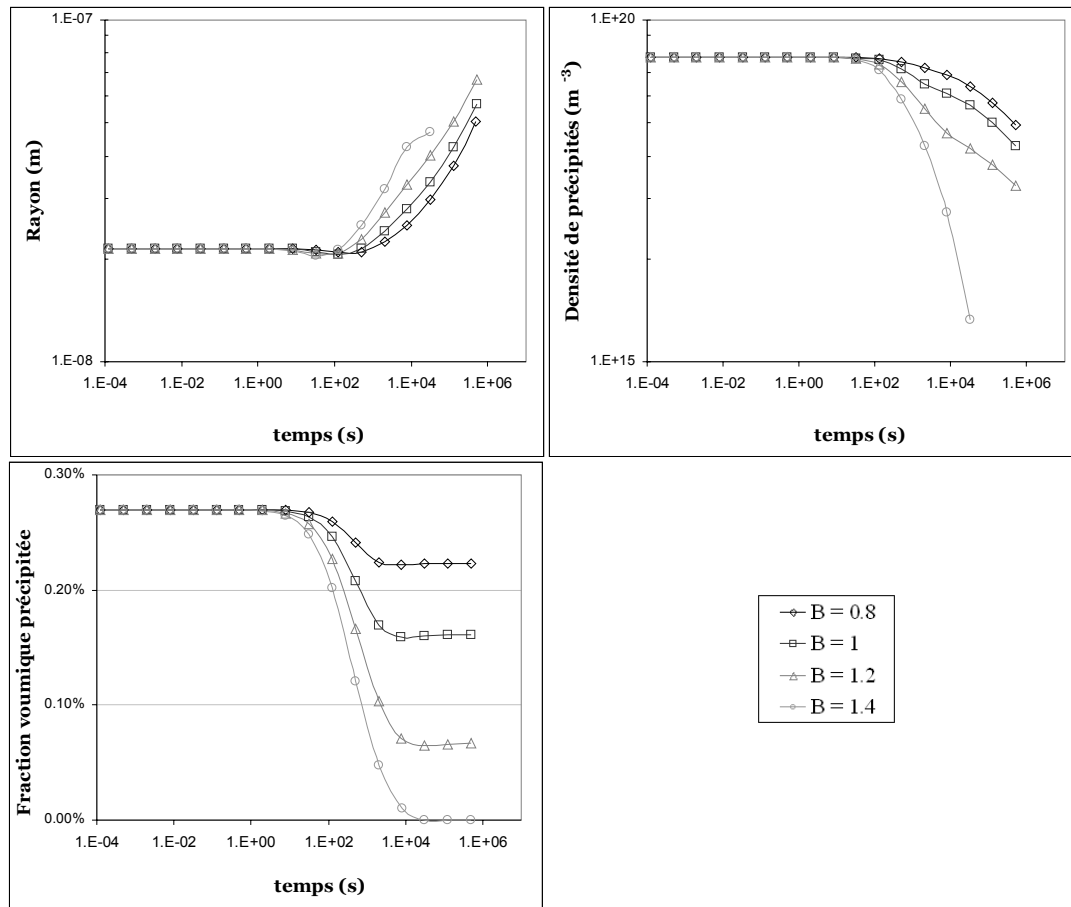
### 3.3.1.3 Influence du produit de solubilité

Le troisième paramètre étudié est le produit de solubilité  $K_s$  de l'espèce formée. La valeur du produit de solubilité dépend de la température par la relation suivante :

$$\log K_s = -\frac{A}{T} + B \quad (3.54)$$

La Figure 3.9 présente les variations de la cinétique de réversion à 920°C observées en faisant varier la valeur de  $B$ , et donc la valeur de  $K_s$ . Il est important de remarquer que le produit de solubilité est le seul des paramètres étudiés qui a une influence sur l'état d'équilibre thermodynamique, c'est à dire sur la valeur finale de la fraction volumique. Plus le produit de solubilité est important, plus on va dissoudre des précipités, et donc plus la fraction volumique et la densité de précipités seront faibles en fin de réversion. On remarque

d'ailleurs que pour la valeur la plus importante de la constante  $B$  ( $B=1.4$ ) on a dissolution totale des précipités (fraction volumique nulle).



**Figure 3.9 :** Influence du produit de solubilité sur la cinétique de réversion à 920°C à partir d'une distribution initiale expérimentale. Dans l'expression  $\log(Ks) = -A/T + B$ , plusieurs valeurs de  $B$  ont été utilisées. Le produit de solubilité influence notamment l'équilibre thermodynamique. Tous les autres paramètres utilisés sont donnés dans le Tableau 1.

La modification du produit de solubilité entraîne aussi une modification de l'évolution du rayon moyen. En effet, plus le produit de solubilité est important, plus le rayon moyen des précipités augmente rapidement. Quand on augmente le produit de solubilité, la valeur du rayon d'équilibre  $R^*$  va aussi augmenter, donc on dissoudra un plus grand nombre de particules avant que le rayon d'équilibre soit égal au rayon moyen (comme le montre l'évolution de la densité de précipités dans la Figure 3.9). Ainsi, plus le produit de solubilité est important, plus les petits précipités seront dissous, et donc le rayon moyen des particules augmentera.

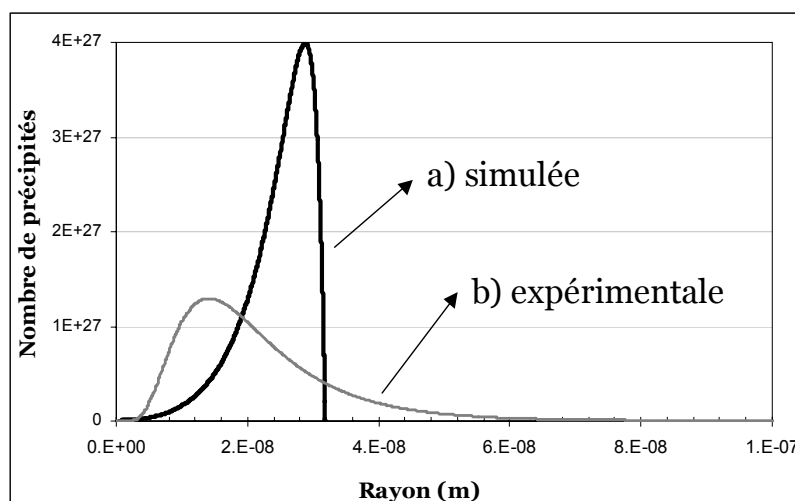
### 3.3.1.4 Influence de la distribution initiale de taille

La distribution initiale prise en compte dans le modèle va avoir une influence très importante sur l'évolution des différents paramètres qui caractérisent l'état de précipitation. Deux types de distribution initiale peuvent être utilisés : une distribution initiale simulée (cette simulation peut être effectuée avec *PreciSo* en mode précipitation) et une distribution initiale expérimentale ajustée par une loi lognormale. La Figure 3.10 compare ces deux distributions dans le cas de l'*Etat Brut* : les deux distributions montrées conduisent au même

rayon moyen à 5% près (dédié des observations MEB en mode STEM) et à la même fraction volumique (obtenue par dosage des phases précipitées).

La distribution initiale simulée (Figure 3.10.a) contient de très petits précipités et son maximum se situe autour d'un rayon d'environ 30 nanomètres ; l'essentiel de la population est constitué de particules ayant un rayon compris entre 20 et 32 nanomètres. La distribution expérimentale (Figure 3.10.b) correspond à une distribution type lognormale, dans laquelle l'essentiel de la population est constitué de particules ayant un rayon compris entre 8 et 30 nanomètres. Le maximum se situe à environ 20 nanomètres, mais on voit des précipités beaucoup plus gros que dans le cas de la distribution simulée. Il est clair que ces deux distributions vont conduire à des résultats différents lors de la simulation de l'évolution de l'état de précipitation en réversion.

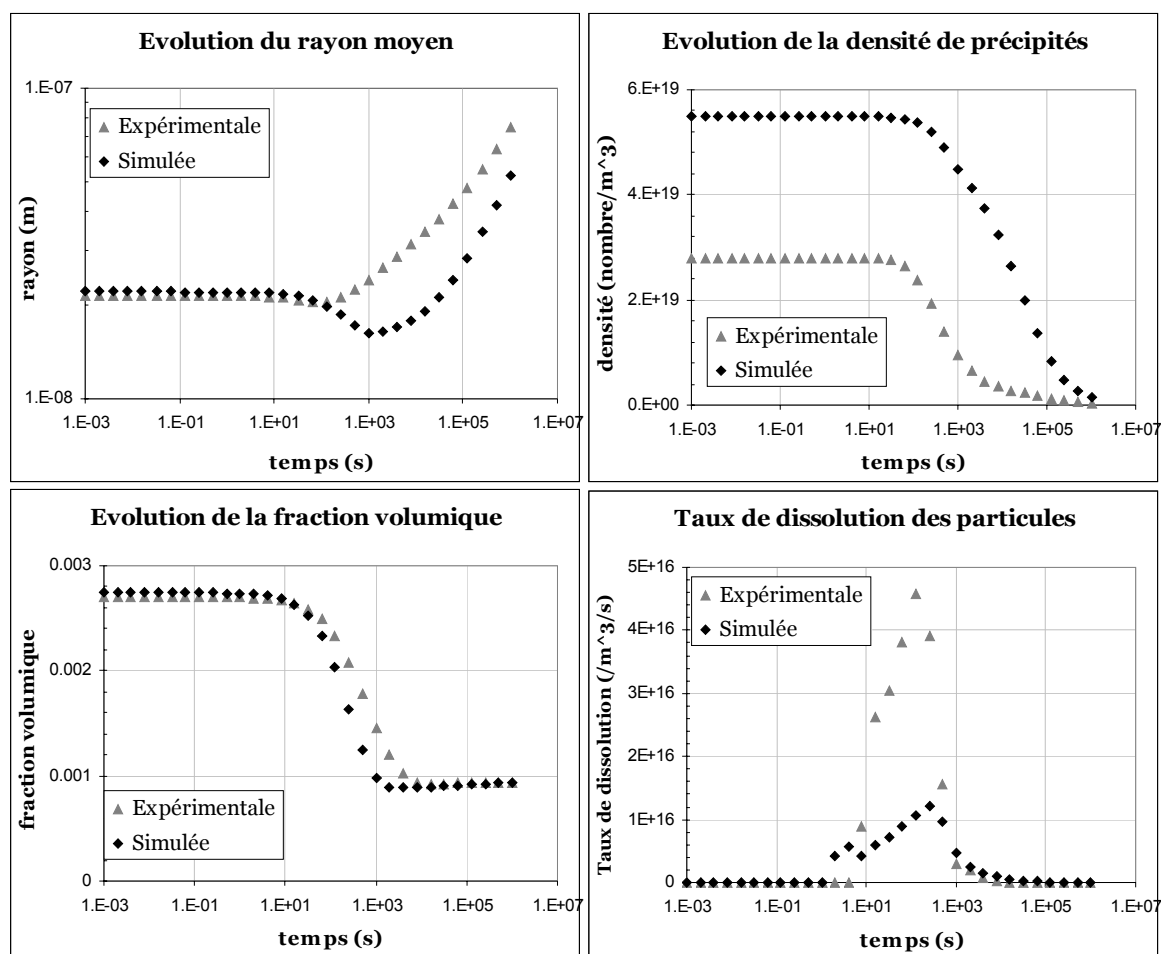
Il est important de remarquer que cette différence flagrante de forme entre la distribution expérimentale et la distribution simulée est souvent retrouvée dans la littérature. En effet, les distributions expérimentales de précipités sont souvent modélisées par des lois lognormales, alors que les simulations prédisent la plupart des cas des distributions ayant une forme qu'on peut appeler « lognormale inversée ». D'ailleurs, la distribution de particules proposée par la théorie LSW a aussi cette forme de « lognormale inversée » [Lifshitz 1961], [Wagner 1961].



**Figure 3.10 :** Comparaison de deux distributions initiales pour l'état brut. a) Distribution initiale simulée. b) Distribution initiale expérimentale ajustée par une loi Log normale. Les deux distributions conduisent à un même rayon moyen et à une même fraction volumique.

La Figure 3.11 compare les principaux paramètres de l'état de précipitation au cours d'une réversion à 920°C en prenant l'*Etat Brut* comme état initial ; dans un premier temps on a utilisé la distribution simulée comme paramètre d'entrée (Figure 3.10.a), dans l'autre cas on a utilisé une loi lognormale qui décrit la distribution obtenue expérimentalement (Figure 3.10.b). On s'intéresse à l'évolution du rayon moyen, de la densité de précipités et de la fraction volumique précipitée. Le dernier paramètre représenté correspond au taux de disparition de précipités pendant la réversion ; ce paramètre est très utile pour expliquer les différences obtenues au niveau de l'évolution du rayon moyen.





**Figure 3.11** : Evolution de différents paramètres de l'état de précipitation au cours d'un phénomène de réversion à 920°C : a) Rayon moyen ; b) densité de précipités ; c) fraction volumique précipitée ; d) nombre de précipités dissous. On présente les résultats obtenus à partir d'une distribution initiale simulée et à partir d'une distribution initiale expérimentale

Une première remarque peut être faite sur la différence observée au niveau des densités initiales de précipités. En effet, comme il a été expliqué précédemment, les deux distributions conduisent à un même rayon moyen et à une même fraction volumique, mais elles n'ont pas la même forme : la densité de précipités est par conséquent différente. Comme la fraction volumique est identique dans les deux cas, on conserve  $\sum N_i R_i^3$ , et comme la distribution expérimentale contient une plus grande quantité de grosses particules, sa densité va être plus faible (Figure 3.11.b).

D'autre part, on remarque que l'évolution de la fraction volumique est accélérée dans le cas de la distribution initiale simulée (Figure 3.11.c). Ce résultat découle de la différence de la densité de précipités. En effet, pour que la fraction volumique soit conservée dans le cas où la densité est plus importante, il faut que les précipités soient plus petits (cas de la distribution simulée). De plus, à fraction volumique constante, la cinétique de dissolution est plus rapide si on a beaucoup de petites particules que dans le cas contraire (analogie avec la dissolution des glaçons dans un verre d'eau : deux petits glaçons vont se dissoudre plus rapidement qu'un gros glaçon).

Enfin, la différence la plus flagrante est celle du rayon moyen : dans le cas de la distribution initiale il existe un creux dans l'évolution du rayon moyen (le rayon moyen passe

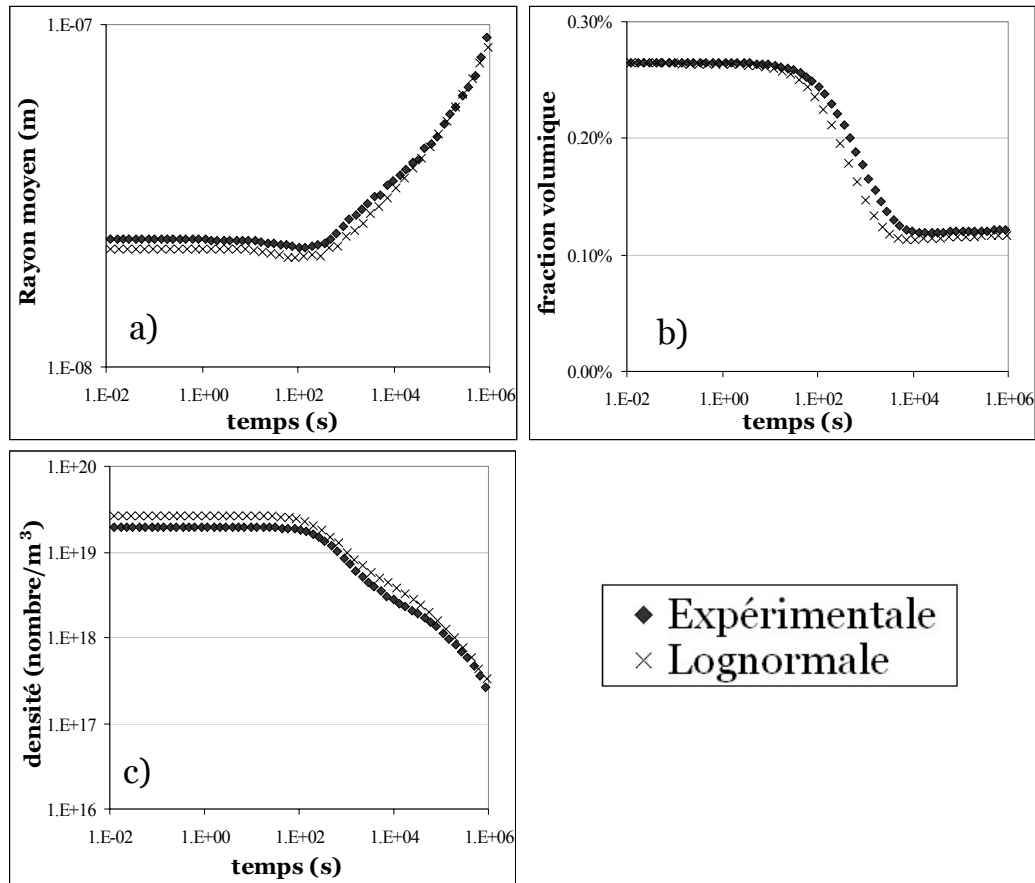
par un minimum avant d'augmenter et rentrer dans le régime de coalescence), alors que ce creux est beaucoup moins accentué dans le cas d'une distribution expérimentale (Figure 3.11.a)). Pour expliquer ce phénomène il faut se référer aux deux tendances opposées qui ont lieu pendant la *décroissance-dissolution* (voir chapitre 1) :

- Tendance 1 : la décroissance de tous les précipités de la distribution va entraîner une diminution du rayon moyen, et cela quelle que soit la forme de la distribution initiale
- Tendance 2 : la dissolution (disparition) des petites particules va entraîner une augmentation du rayon moyen de l'état de précipitation.

C'est cette dernière conséquence qui va expliquer les différences de comportement observées. En effet la Figure 3.11.d nous montre que dans le cas de la distribution initiale simulée, peu de petits précipités vont se dissoudre totalement (disparaître) et donc l'augmentation du rayon moyen va être faible. Ainsi, dans ce cas la tendance à la diminution du rayon moyen va l'emporter, et on aura donc un creux. Par contre, dans le cas de la distribution expérimentale, le nombre de petits précipités dissous est plus important (Figure 3.11.d), et donc l'augmentation du rayon moyen entraînée va être suffisamment importante pour freiner la diminution due au rapetissement de toutes les particules, d'où l'absence de creux dans l'évolution du rayon moyen.

Il est aussi important de vérifier si l'ajustement de la distribution expérimentale par une loi lognormale a une influence sur les cinétiques de réversion. La Figure 3.12 montre les résultats des simulations de la réversion à 920°C obtenues avec deux distributions différentes : une distribution initiale expérimentale brute et la distribution initiale modélisée par une loi lognormale (Figure 3.10). On constate quelques différences dues à l'écart au niveau du rayon moyen initial. En effet, les deux distributions conduisent à des rayons moyens qui diffèrent de 5% environ, mais à la même fraction volumique (grâce à la normalisation).

Mis à part ce détail, l'évolution des paramètres est pratiquement identique, et on peut conclure que la modélisation de la distribution expérimentale par une loi lognormale n'a pas d'influence sur les cinétiques de réversion. Par contre, il est important de remarquer que pour des temps de maintien isotherme longs (quand on veut décrire la coalescence) le modèle a besoin d'une distribution qui présente un nombre de classes important (au moins 500 classes différentes) et qui soit 'continue'. Il convient donc d'utiliser une loi lognormale en donnée d'entrée plutôt que la distribution expérimentale brute.



**Figure 3.12 :** Evolution des différents paramètres de l'état de précipitation lors d'une réversion isotherme à 920°C : a) Rayon moyen des particules ; b) fraction volumique ; c) densité de précipités. Deux distributions initiales sont utilisées, la distribution expérimentale brute, et la distribution expérimentale modélisée par une loi lognormale.

### 3.3.2. Comparaison avec les résultats expérimentaux

#### 3.3.2.1 Paramètres utilisés

Comme on l'a vu précédemment, deux distributions initiales différentes peuvent être utilisées (une distribution initiale simulée (Figure 3.10.a) et la distribution obtenue expérimentalement (Figure 3.10.b). Toutes les simulations présentées par la suite sont effectuées à partir de la distribution initiale expérimentale obtenue par observations microscopique en mode STEM dans le MEB des répliques d'extraction issues de l'*Etat Brut*. 1227 particules ont été détournées ce qui nous permet d'obtenir une bonne statistique de taille. On rappelle que cette distribution a été modélisée par une loi lognormale, puis normalisée de façon à obtenir la même fraction volumique que celle obtenue par dosage des phases précipitées (chapitre 2 section 2.3.1.3).

Le Tableau 1 résume les différents paramètres utilisés dans le modèle ; le choix de ces paramètres sera commenté ci-dessous.

|                                                      |                                                      |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Masse molaire vanadium                               | 50.94 g.mol <sup>-1</sup>                            |
| Masse molaire carbone                                | 12,01 g.mol <sup>-1</sup>                            |
| Masse molaire fer                                    | 55.85 g.mol <sup>-1</sup>                            |
| D <sub>o</sub> vanadium                              | 0.1 10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> |
| D <sub>o</sub> carbone                               | 1 10 <sup>-5</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>   |
| Energie d'activation diffusion vanadium              | 240000 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>          |
| Energie d'activation diffusion carbone               | 137500 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>          |
| Volume atomique V <sub>6</sub> C <sub>5</sub>        | 9.85 10 <sup>-30</sup> m <sup>3</sup>                |
| Paramètre maille de VC                               | 4.165 10 <sup>-10</sup> m                            |
| Masse volumique de V <sub>6</sub> C <sub>5</sub>     | 5603.39 kg.m <sup>-3</sup>                           |
| Energie d'interface de V <sub>6</sub> C <sub>5</sub> | 0.4 J.m <sup>-2</sup>                                |
| Log (Ks) (en % poids)                                | - 5531/T(K) + 3.685                                  |

**Tableau 1** : Paramètres physiques et thermodynamiques utilisés pour la simulation de la réversion dans l'alliage FeCV

Comme il a été montré dans la partie 3.3.1.2, l'énergie d'interface n'a pas une grande influence sur les cinétiques de réversion. Dans le cas des carbures de vanadium, sa valeur a été arbitrairement choisie égale à 0.4 J.m<sup>-2</sup>. Cette valeur est en accord avec les valeurs habituellement calculées pour des précipités incohérents. (On rappelle que les précipités ont perdu toute cohérence avec la matrice lors du traitement de 10 heures dans l'austénite (voir chapitre 2)). D'autre part, elle est en accord très satisfaisant avec les valeurs calculées dans le chapitre 1. On rappelle que la valeur de l'énergie d'interface est supposée constante avec la température et la taille des particules.

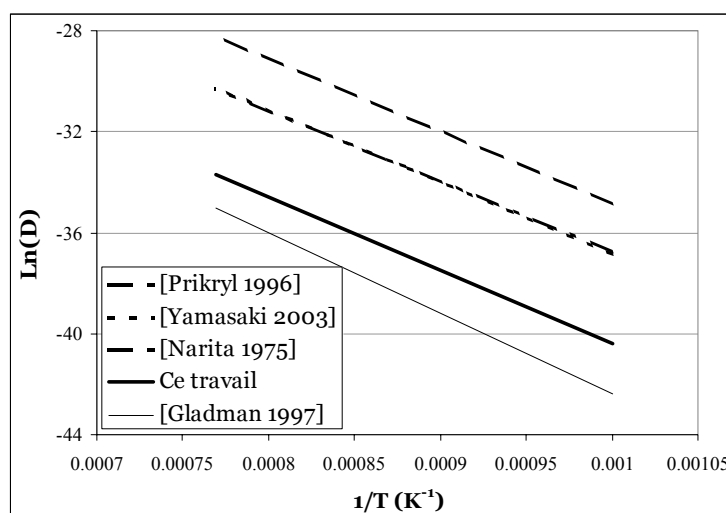
Par contre, le produit de solubilité a une influence importante sur l'évolution de tous les paramètres lors de la réversion. Dans cette étude, nous avons donc opté pour l'utilisation de l'expression du produit de solubilité déduite de nos résultats de dosage de phases précipitées. Ainsi, il est possible de prendre en considération l'existence d'un précipité V<sub>6</sub>C<sub>5</sub> non stœchiométrique :

$$\text{Log}Ks_{V_6C_5} = -\frac{5858.6}{T} + 3.989 \quad (3.55)$$

où le produit de solubilité est exprimé comme le produit des concentrations en % poids et la température en degrés Kelvin.

Le coefficient de diffusion du vanadium a été ajusté<sup>4</sup> pour bien décrire les cinétiques de réversion obtenues expérimentalement. La Figure 3.13 montre que la valeur obtenue se situe dans le domaine des valeurs de la littérature.

<sup>4</sup> L'ajustement du coefficient de diffusion se fait en modifiant uniquement le terme pre-exponentiel de l'expression.



**Figure 3.13 :** Représentation de différentes valeurs du coefficient de diffusion du vanadium dans l'austénite trouvées dans la littérature, et de celle utilisée dans le modèle. On constate une dispersion importante des valeurs.

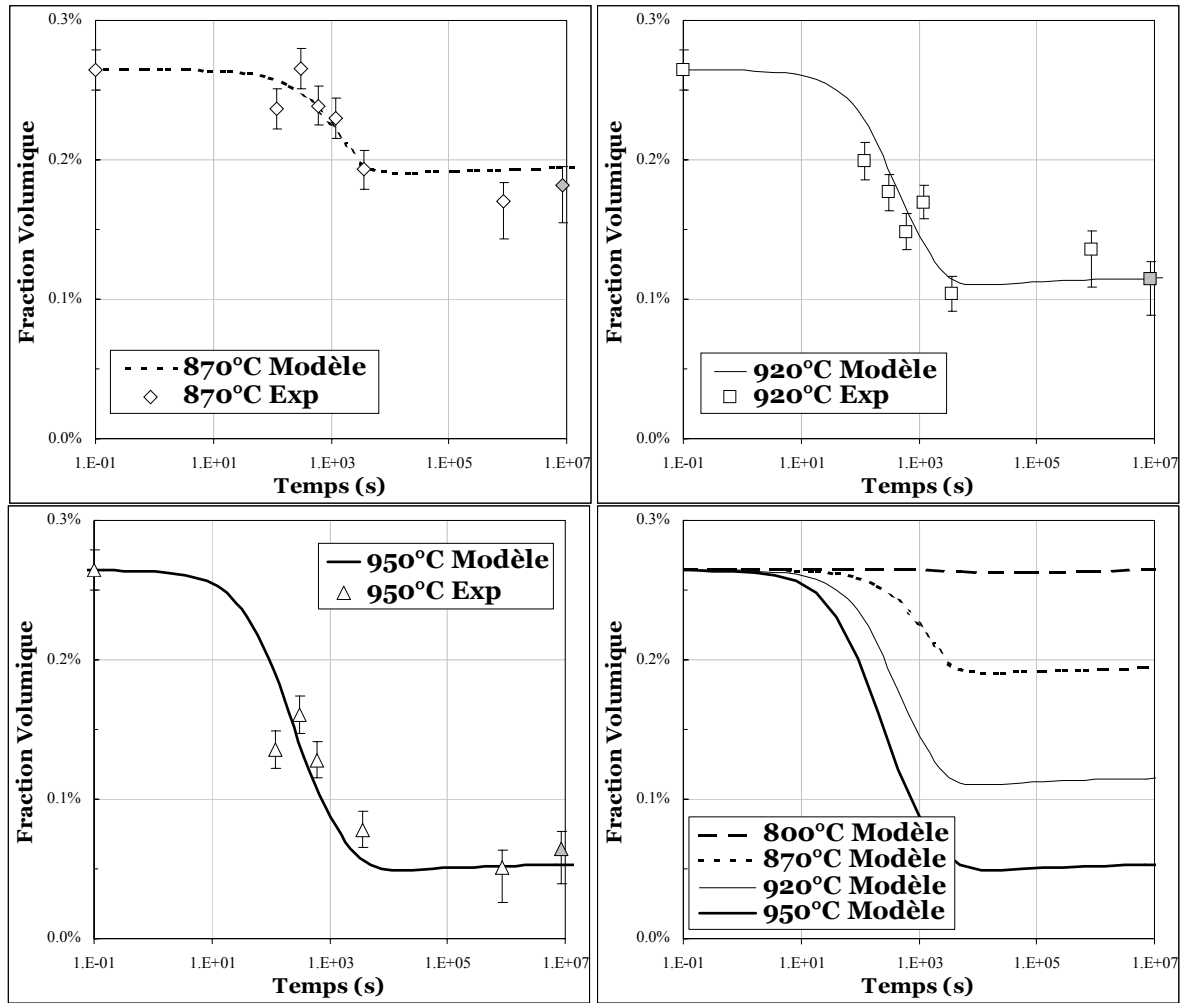
Enfin, comme la valeur du coefficient de diffusion du carbone n'a pas d'influence particulière sur les cinétiques de réversion, nous avons pris une valeur trouvée dans la littérature [Gladman 1997].

### 3.3.2.2 Evolution de la fraction volumique

La Figure 3.14 présente les fractions volumiques précipitées obtenues expérimentalement et les confronte aux prédictions du modèle pour la réversion aux différentes températures utilisées (800, 870, 920, et 950°C). L'évolution prédite par le modèle à 800°C permet de montrer que l'*Etat Brut* est très proche de l'état d'équilibre à 800°C dans l'austénite ; en effet, la fraction volumique simulée n'évolue pratiquement pas pendant la simulation de la réversion à cette température.

L'accord entre les prédictions et les résultats expérimentaux est très satisfaisant pour les trois températures de réversion étudiées. Le modèle reproduit bien l'évolution de la fraction volumique qui reste constante dans un premier temps, et puis diminue jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre. D'autre part, la cinétique de réversion est parfaitement décrite pour les trois températures.

La valeur de la fraction volumique à l'équilibre (c'est à dire la hauteur du plateau final) est directement reliée à la valeur du produit de solubilité choisi pour le carbure VC<sub>x</sub>. Les résultats des simulations confirment que l'équilibre est atteint après environ 5000 secondes de maintien isotherme. Ainsi, l'hypothèse faite précédemment (voir chapitre 2), et qui consiste à calculer la valeur de la fraction volumique à l'équilibre en faisant une moyenne à partir des valeurs obtenues pour des temps de traitement supérieurs à 60 minutes, est justifiée. Ces valeurs calculées sont représentées sur la Figure 3.14 par les derniers points pleins (gris) de chaque série.



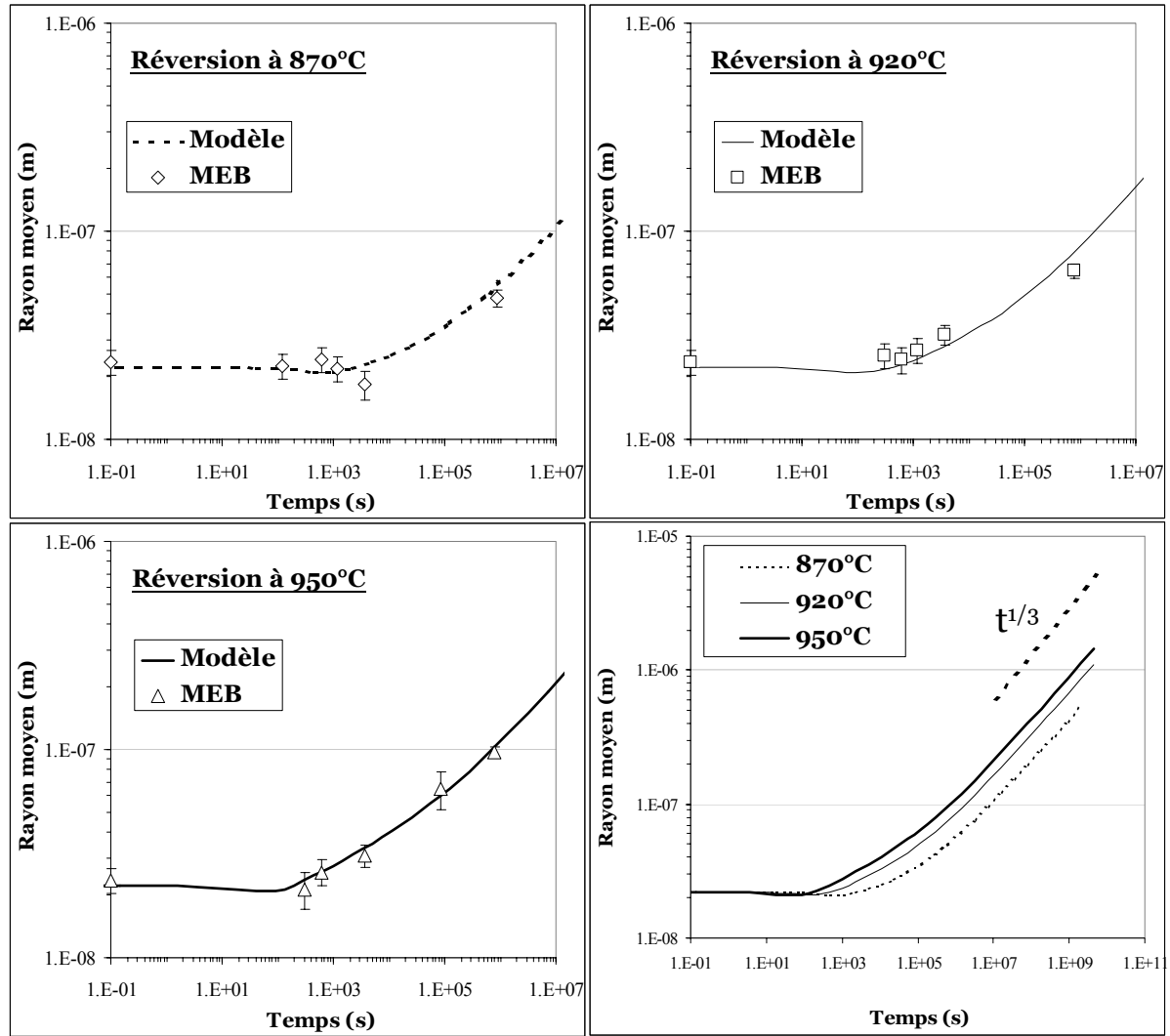
**Figure 3.14 :** Evolution de la fraction volumique précipitée calculée par le modèle PreciSo (courbes) sur l'alliage FeCV pour une réversion isotherme à trois températures différentes. Les points indiquent les valeurs déduites des dosages de phases précipitées. Le dernier point de chaque courbe représente la moyenne des valeurs obtenues pour des temps supérieurs à 60 min, et sera considérée comme la valeur du plateau d'équilibre.

On peut remarquer qu'une fois que le domaine de la coalescence est atteint (c'est à dire quand la fraction volumique atteint le plateau d'équilibre) le modèle prédit l'augmentation de la fraction volumique. Comme il a déjà été expliqué dans le chapitre 1, cette augmentation est due au phénomène de Gibbs Thomson. En effet, lors de la coalescence, le rayon moyen de l'état de précipitation augmente ; cette augmentation modifie l'équilibre et fait diminuer la valeur du produit de solubilité (voir équation (3.35)), ce qui conduit à une légère augmentation de la fraction volumique.

### 3.3.2.3 Evolution du rayon moyen

Il est intéressant de comparer les courbes calculées pour le rayon moyen pour ces trois mêmes températures de réversion isotherme (Figure 3.15). On remarque que, d'un point de vue qualitatif, l'évolution du rayon moyen est toujours la même quelque soit la température : il diminue légèrement puis augmente pour atteindre un régime de coalescence (on remarque que la pente des courbes en coalescence est la même pour les trois températures). On constate également que la température de réversion a une influence sur la cinétique de l'évolution : plus la température est importante plus la coalescence est accélérée. Cette

influence est liée, entre autres, au coefficient de diffusion du vanadium qui varie avec la température.



**Figure 3.15 :** Evolution du rayon moyen des précipités calculée par le modèle PreciSo (courbes) sur l'alliage FeCV pour une réversion isotherme à trois températures : 870, 920, et 950°C. Les points indiquent les valeurs déduites des observations microscopiques en mode STEM au MEB ainsi que la barre d'erreur de la mesure.

De plus, il est possible de comparer l'évolution du rayon moyen obtenue par nos simulations lors de la coalescence (aux temps longs) à la théorie de Lifshitz, Slyosov et Wagner LSW ([Lifshitz 1961], [Wagner 1961]). Cette théorie dit que pour un système infiniment dilué l'évolution du rayon moyen est donnée par la relation suivante :

$$R^3(t) - R_0^3 = Kt \quad (3.56)$$

où  $K$  est une valeur constante qui dépend du système étudié.

Cette relation implique que le tracé  $\text{Log}(R) = f(\text{Log}(t))$  conduit à une droite de pente  $1/3$  pour des temps suffisamment longs. La Figure 3.15 montre que dans le tracé Log-Log des résultats des simulations, le rayon moyen évolue proportionnellement à  $t^{1/3}$  pour des temps

longs (supérieurs à  $10^6$  s). Ce résultat montre que le modèle proposé converge vers la théorie LSW<sup>5</sup>, et confirme que la précipitation est homogène.

Dans la Figure 3.15 nous avons aussi représenté les rayons moyens des précipités observés pour les échantillons de l'alliage FeCV en mode STEM au MEB sur répliques ; en les comparant aux rayons moyens issus des simulations faites avec *PreciSo*. Il est important de constater que le modèle décrit correctement l'évolution de la taille des précipités en fonction de la température et du temps de maintien. Il permet de reproduire plusieurs faits observés expérimentalement :

- Plus la température de réversion est importante plus la cinétique de coalescence est accélérée.
- A 870°C, aucune variation importante du rayon moyen est constatée pour les temps compris entre 0 et 100 minutes

D'une manière générale, on peut voir que pour des temps de maintien isotherme courts, le rayon moyen des particules n'évolue pas de manière significative : quelle que soit la température, il faut attendre au moins 60 minutes (c'est à dire d'atteindre le régime de coalescence) pour observer une évolution importante du rayon moyen. On rappelle que dans la section précédente on a vu que ce n'est qu'à partir de 60 min de maintien que la valeur de la fraction volumique atteint le plateau d'équilibre, signature du régime de coalescence.

#### 3.3.2.4 Evolution de la densité de précipités

Un autre paramètre qui permet de caractériser l'état de précipitation est la densité de précipités. Les techniques expérimentales utilisées, et décrites dans le chapitre 2, ne nous permettent pas d'avoir accès directement à ce paramètre. En revanche, le modèle proposé permet de simuler son évolution lors de traitements de réversion isotherme.

A partir des paramètres étudiés expérimentalement, à savoir la distribution de taille des précipités et la fraction volumique de carbure de vanadium précipité, il est possible d'estimer indirectement, la densité de précipités. En effet, la fraction volumique précipitée peut s'exprimer en fonction des rayons des particules observées grâce à la relation suivante :

$$f_v = \frac{4}{3} \pi \frac{\sum_i N_i R_i^3}{V_{\text{analysé}}} \quad (3.57)$$

D'autre part, la densité de précipités s'exprime comme suit :

$$\text{densité} = \frac{\sum_i N_i}{V_{\text{analysé}}} \quad (3.58)$$

Ainsi, à partir des équations (3.57) et (3.58), on peut donc exprimer la densité de précipités en fonction des paramètres mesurés expérimentalement par la relation suivante :

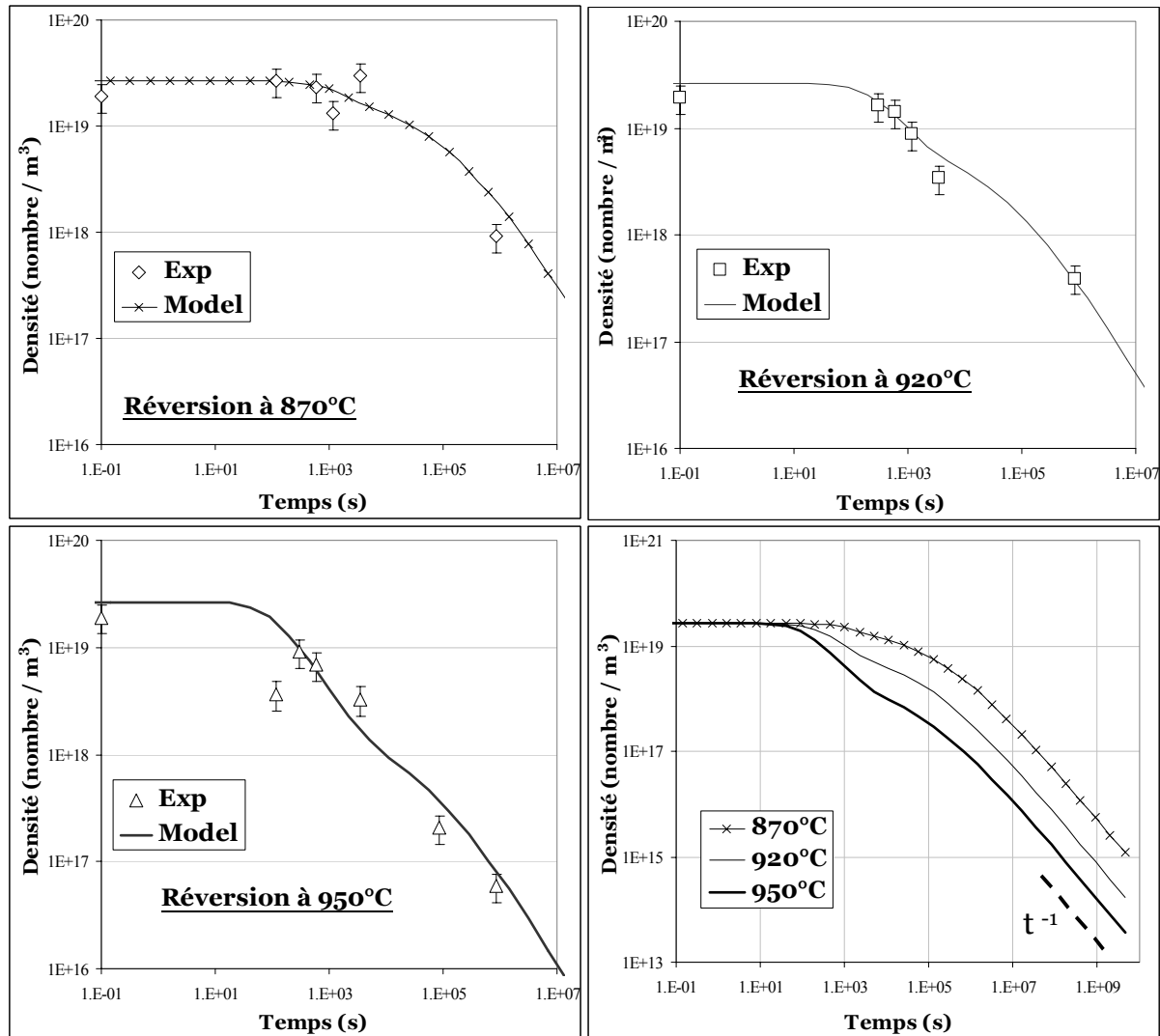
$$\text{densité} = \frac{f_v \sum_i N_i}{\frac{4}{3} \pi \sum_i N_i R_i^3} \quad (3.59)$$

<sup>5</sup> On rappelle que la coalescence est décrite implicitement par l'effet de Gibbs Thomson lors de la croissance-décroissance des précipités.



La Figure 3.16 compare les valeurs de la densité de précipités calculées à partir de l'équation (3.59) aux simulations effectuées avec le logiciel *PreciSo* pour des réversions aux trois températures étudiées (870, 920, et 950°C). On constate que la densité de précipités diminue avec le temps de maintien, et ce d'autant plus que la température est élevée. On peut remarquer d'autre part, que pour les temps longs, la densité évolue linéairement avec le temps (en tracé Log-Log) et que la pente est  $-1$ . Ce résultat est cohérent avec la théorie de la coalescence de LSW [Philibert 1998].

L'accord entre les valeurs calculées à partir des mesures expérimentales et les simulations est très satisfaisant pour les trois températures. Ce résultat est très important parce qu'il montre que le modèle proposé permet de suivre l'un des paramètres les plus importants dans la problématique de la tenue du grain austénitique.



**Figure 3.16 :** Evolution de la densité de précipités calculée par le modèle *PreciSo* (courbes) sur l'alliage FeCV pour une réversion isotherme à trois températures : 870, 920, et 950°C. Les points indiquent les valeurs calculées grâce à l'équation (3.59) à partir de la fraction volumique et des distributions de taille obtenues expérimentalement. Les barres représentent une erreur de 30 %. L'accord entre les valeurs calculées et les simulations est très satisfaisant.

### 3.4. Conclusions du chapitre

Une étude thermodynamique du système Fe-V-C avec le modèle des sous réseaux proposé par Hillert [Hillert 1970] nous a permis de définir toutes les grandeurs nécessaires à la modélisation de la précipitation ou de la réversion, et surtout de définir le produit de solubilité du carbure formé. Cette approche nous permet de calculer le produit de solubilité en fonction de paramètres thermodynamiques (qui sont pour la plupart rares dans la littérature) et surtout de l'écart à la stoechiométrie du carbure  $VC_x$ .

Un modèle couplant cette approche thermodynamique, ainsi que les théories classiques de la germination et de la croissance dominée par la diffusion, a été proposé. Ce modèle nous permet de prédire les cinétiques de précipitation ou de réversion lors de traitements isothermes, en termes de fraction volumique précipitée, rayon moyen des particules, densités de précipités, mais aussi de la distribution de taille des précipités. L'accord entre les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre 2 et les prédictions du modèle nous ont permis de valider les paramètres thermodynamiques proposés pour le système Fe-V-C, en prenant en compte l'écart à la stoechiométrie du carbure étudié. Ainsi, il a été possible de proposer et valider une expression du produit de solubilité pour le carbure  $V_6C_5$ .

L'accord des prédictions du modèle et des résultats expérimentaux au niveau de l'évolution de la densité de précipités est un résultat très important pour la suite de cette étude. En effet, on a confirmé que le modèle est capable de prédire le rayon des particules (rayon moyen et une idée de l'évolution de la distribution de taille), la densité de précipités et la fraction volumique ; qui sont des paramètres indispensables pour la compréhension de l'effet d'un état de précipitation sur la taille de grain lors de traitements austénitiques. Ainsi, ce modèle constitue la partie intermédiaire et nécessaire entre la caractérisation expérimentale d'un état de précipitation et la modélisation de l'évolution de la taille de grain lors des traitements thermiques. Ce dernier modèle reste une des perspectives majeures de l'étude lancée par le CREAS.

Dans le chapitre suivant nous verrons qu'il est possible de complexifier le modèle de précipitation-réversion en introduisant d'autres éléments de précipitation comme le niobium, pour modéliser des alliages de plus en plus proches des nuances industrielles.



## **Chapitre 4 : Cinétiques de réversion dans un alliage quaternaire FeCVNb. ....93**

### **4.1. Contexte de l'étude..... 94**

4.1.1. Problématique de la chimie des carbures ..... 94

4.1.2. Etude bibliographique .....95

### **4.2. Matériau et traitements thermiques ..... 98**

4.2.1. Composition choisie ..... 98

4.2.2. Caractérisation de l'état *Brut De Réception* .....100

4.2.3. Traitements thermiques effectués .....103

### **4.3. Suivi de l'évolution de l'état de précipitation ..... 104**

4.3.1. Etude générale de la microstructure..... 105

4.3.2. Evolution de la fraction volumique..... 107

4.3.3. Chimie des particules ..... 112

4.3.4. Evolution de la taille des particules ..... 114

4.3.5. Perspectives et conclusions de l'étude expérimentale..... 116

### **4.4. Thermodynamique de précipitation : alliage FeCVNb ..... 119**

4.4.1. Enthalpie de la matrice.....120

4.4.2. Enthalpie du précipité (V,Nb)C..... 121

4.4.3. Equilibre thermodynamique ..... 121

4.4.4. Effet de Gibbs Thomson ..... 123

4.4.5. Force motrice de précipitation ..... 124

### **4.5. Modélisation de la précipitation-réversion dans un alliage FeCVNb ..124**

4.5.1. Description du modèle ..... 124

4.5.2. Résultats de modélisation ..... 128

4.5.3. Synthèse de la modélisation. ....138

### **4.6. Conclusions du chapitre .....139**



# Chapitre 4 : Cinétiques de réversion dans un alliage quaternaire FeCVNb.

L'addition de deux ou plusieurs éléments d'alliage est courante dans les aciers industriels pour combiner leurs effets sur les propriétés mécaniques finales du matériau. Dans le cas du vanadium et du niobium, on peut espérer, par exemple, bénéficier à la fois des propriétés de contrôle de la taille de grain à haute température de NbC, et du durcissement structural provoqué par une dispersion fine de VC.

Lors de l'ajout de deux éléments de microalliage (V et Nb par exemple), plusieurs types de précipités peuvent se former. Les deux scénarios probables sont la coexistence de deux familles de précipités indépendants ou l'existence d'une seule famille de précipités mixtes.

Dans la littérature, on peut trouver des études thermodynamiques visant à déterminer la composition chimique de carbures (M,M')C supposés ternaires mixtes et homogènes. Il existe également quelques études expérimentales sur la précipitation dans le système FeCVNb, et la plupart évoquent l'existence de précipités ternaires mixtes. Par contre, à notre connaissance il n'existe pas d'études sur les cinétiques d'évolution de l'état de précipitation dans ce type de systèmes.

Dans cette étude, nous allons effectuer une étude expérimentale fine de l'évolution de l'état de précipitation, en accordant un intérêt particulier à l'analyse chimique des précipités grâce à la MET et les techniques associées (EDX et HAADF). En parallèle, nous proposerons deux approches de modélisation qui permettent de décrire les cinétiques de réversion à partir d'un état donné dans un alliage FeCVNb, en considérant les deux scénarios de précipitation possibles.

Dans ce chapitre nous présenterons dans un premier temps une étude bibliographique sur le sujet et les hypothèses émises sur la nature chimique des précipités. Ensuite nous présenterons les résultats de la caractérisation expérimentale de l'état de précipitation, en détaillant les techniques expérimentales spécifiques au problème de la 'chimie' des carbures. Enfin, nous proposerons une approche de modélisation qui permet de décrire les résultats expérimentaux obtenus.

## 4.1. Contexte de l'étude

### 4.1.1. Problématique de la chimie des carbures

Il est bien connu que les éléments de microalliage comme le vanadium, le niobium et le titane permettent par exemple d'améliorer les propriétés mécaniques ou de contrôler la taille de grain des aciers par la formation de carbures, de nitrures ou de carbonitrures. Les phénomènes physiques qui interviennent dépendent du type de carbure et du type de précipitation. Par exemple, dans le cas du vanadium, la précipitation de VC à l'interface de la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  conduit à un durcissement structural important [Lagneborg 1999] ; alors que, le niobium est souvent utilisé pour son aptitude à contrôler la croissance du grain austénitique : d'une part parce qu'il retarde la recristallisation de l'austénite, et d'autre part, parce que les carbures NbC sont plus stables à haute température [Lagneborg 1999], [Dutta 1987].

Dans les nuances industrielles il est courant de trouver des aciers microalliés avec plusieurs de ces éléments d'alliage [Sobral 2004], [Mougin 2004]. En les combinant, on espère pouvoir profiter simultanément des propriétés de chacun d'entre eux, ce qui conduirait à une amélioration supplémentaire des propriétés mécaniques. Plusieurs études ont été menées pour comprendre l'interaction des différents éléments d'alliage et leur influence sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'acier ; ces travaux concernent par exemple des aciers microalliés au vanadium et au niobium [Touryan 1990], [Prasad 2005], [Pandit 2005] ; au niobium et au titane [Craven 2000A], [Charleux 2001], et au vanadium et au titane [Ooi 2006].

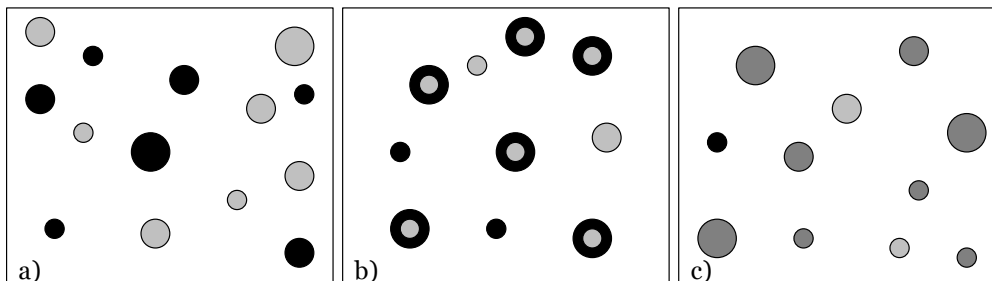
Lorsque plusieurs éléments peuvent précipiter, les mécanismes de précipitation sont plus complexes, et ne sont pas toujours bien compris. En prenant par exemple le cas d'un alliage contenant deux éléments d'alliage, vanadium et niobium, on peut s'attendre à plusieurs schémas de précipitation possibles. Dans un souci de simplicité on ne va considérer que le cas où ces éléments peuvent se combiner avec le carbone uniquement, c'est à dire qu'il n'y a pas d'azote dans l'alliage en question<sup>1</sup>. La Figure 4.1 résume les différents cas possibles qui peuvent être envisagés.

- Hypothèse 1 : on peut considérer que les carbures de vanadium et de niobium sont totalement indépendants et qu'ils n'interagissent pas, conduisant ainsi à la coexistence de VC et de NbC (Figure 4.1.a).
- Hypothèse 2 : On peut également penser que les carbures de niobium précipitent en premier, et qu'ils servent de site de germination préférentiel pour les carbures de vanadium. Ce scénario conduirait ainsi à la formation de précipités présentant une structure cœur-coquille, avec un gradient de composition chimique à l'intérieur de la particule (Figure 4.1.b).
- Hypothèse 3 : un dernier scénario possible suppose la parfaite miscibilité des carbures, ce qui entraînerait l'existence de précipités ternaires mixtes homogènes, c'est à dire qui présentent la même composition chimique dans

---

<sup>1</sup> Généralement, les aciers étudiés dans la littérature contiennent de l'azote en quantités non négligeables. La formation de nitrures ou de carbonitrures est parfois prise en compte dans les modèles, mais étant donnée la difficulté pour doser expérimentalement le rapport entre le carbone et l'azote dans les précipités les résultats en termes de rapport C/N dans les carbonitrures sont rares.

l'ensemble de chaque particule (Figure 4.1.c). Cette hypothèse peut paraître vraisemblable étant donné que ces deux carbures présentent la même structure cristallographique (deux réseaux cfc imbriqués type NaCl) et que leurs paramètres de maille sont voisins (Chapitre 1). La composition des particules dépendrait évidemment de la composition de l'acier et de la température des traitements thermiques.



**Figure 4.1** : Schéma des différents cas possibles de précipitation dans un alliage FeCVNb présentant deux éléments métalliques qui précipitent. a) Précipités binaires indépendants ; b) précipités ternaires avec un effet de cœur-coquille ; c) précipités ternaires mixtes.

Il faut toutefois rappeler qu'il est possible que l'état de précipitation réel dans un alliage FeCVNb soit composé d'un mélange des trois scénarios présentés précédemment.

#### 4.1.2. Etude bibliographique

La littérature est pauvre en études expérimentales visant à caractériser avec précision l'état de précipitation dans des aciers contenant plusieurs éléments de microalliage. Dans la plupart des cas, les auteurs s'intéressent uniquement aux propriétés mécaniques des alliages et non à l'évolution de l'état de précipitation, et notamment de la composition chimique des particules précipitées. Nous allons présenter par la suite les quelques études sur des aciers microalliés au niobium et au vanadium qui montrent des résultats sur la nature des précipités et sur la modélisation de la précipitation de ces particules. Nous décrirons ensuite l'approche que nous avons utilisée.

##### 4.1.2.1 Caractérisation expérimentale de la nature des précipités

Il faut signaler que dans tous ces travaux les aciers contiennent de l'azote ce qui entraîne la formation de carbonitrures.

A notre connaissance, les premiers travaux visant à déterminer expérimentalement l'existence de carbonitrures mixtes (V,Nb)(C,N) sont ceux de Crooks *et al.* [Crooks 1981], qui concernent l'étude de la précipitation dans une austénite déformée dans plusieurs aciers à 0.1 wt% de carbone et contenant différents taux de vanadium et de niobium. La composition des précipités a été déterminée par analyses EDX en mode STEM dans un MET. Il existe deux familles de précipités de compositions différentes : des précipités dans les joints de grain et des précipités dans la matrice. Cependant, dans les deux cas, ces précipités contiennent à la fois du niobium et du vanadium, et sont considérés par les auteurs comme étant homogènes. Il a aussi été montré que la composition de ces particules varie avec la température et avec la teneur initiale en éléments d'alliage de l'acier. Des résultats similaires ont été obtenus ultérieurement par Speer *et al.* [Speer 1987] : tous les précipités observés sont mixtes et il existe des différences entre les précipités se trouvant sur les anciens joints de

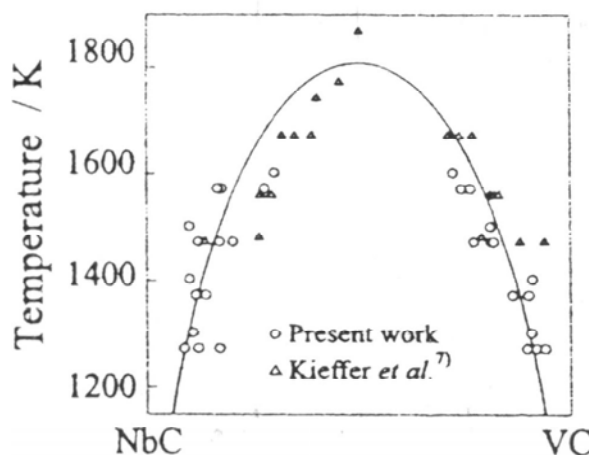


grain de l'austénite et les précipités de la matrice. Les précipités des joints de grain sont plus gros et ils contiennent plus de vanadium que les autres. Cependant, les évolutions de composition sont similaires dans les deux cas, à savoir la teneur en niobium des précipités augmente quand on augmente la température et quand on augmente le rapport Nb/V dans l'acier. Enfin des travaux sur la réponse à des traitements thermiques de soudure sur des aciers microalliés confirment la précipitation de carbonitrides mixtes (V,Nb)(C,N) [Suzuki 1987].

D'autres études sur la précipitation dans des aciers microalliés au vanadium et au niobium ont montré trois types de précipitations différentes [Thompson 1989] : une précipitation à haute température qui conduit à des gros précipités riches en niobium ; ces précipités contiennent parfois du titane et sont attribués à un phénomène de précipitation lors de la solidification ; une précipitation dans l'austénite qui conduit à des précipités mixtes sphériques qui contiennent autant de vanadium que de niobium ; et enfin, une précipitation à l'interface lors de la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  qui entraîne la précipitation de petites particules (environ 10 nm de diamètre) riches en vanadium. Ce type de corrélation entre la taille et la composition des particules a été également observé par Touryan *et al.* [Touryan 1990] : les petites particules sont plutôt riches en vanadium alors que les grosses particules sont riches en niobium.

On peut remarquer que toutes les particules observées dans ces travaux sont des précipités mixtes qui contiennent à la fois du vanadium et du niobium ; seuls les travaux de Guanghui et Niansun évoquent l'existence de précipités binaires indépendants [Guanghui 1992]. En effet, dans les aciers microalliés au vanadium et au niobium ils observent des particules ne contenant que du niobium et des particules ne contenant que du vanadium, mais ils observent aussi des particules qui contiennent les deux à la fois, et où le rapport Nb/V varie entre 93/7 et 28/72. D'ailleurs deux types de précipités 'mixtes' sont observés, des agrégats de VC et de NbC qui ne sont pas des carbures complexes, et des précipités complexes mixtes (V,Nb)C. Les auteurs suggèrent que ces particules présentent des concentrations de vanadium et de niobium qui varient, et que leur formation est favorisée par la présence de Mn et de Si dans les aciers.

Une étude expérimentale plus récente a cherché à explorer la séparation de phases qui a lieu dans les carbonitrides mixtes [Inoue 2001]. Pour cela plusieurs alliages à base de fer contenant du niobium, du vanadium et du carbone ont été étudiés après des traitements à différentes températures comprises entre 1273 et 1603 K. Les résultats expérimentaux obtenus montrent qu'on obtient toujours des précipités complexes mixtes qui sont, soit riches en vanadium, soit riches en niobium. La Figure 4.2 montre les résultats expérimentaux obtenus dans ce travail, ainsi que d'autres résultats obtenus précédemment [Kieffer 1968] : la courbe en trait plein représente la courbe calculée. On constate que le gap de miscibilité dans le système (V,Nb)C est symétrique à la composition et que la température critique est de l'ordre de 1800 K. D'après ces résultats, pour des températures inférieures à 1200 K on s'attend à trouver deux familles de précipités quasi-binaires. Par contre, aucune précision n'est donnée sur l'homogénéité des particules (mais il est probable qu'elles soient considérées comme homogènes).



**Figure 4.2** : Résultats expérimentaux de l'équilibre de phase dans le système (Nb,V)C obtenus par Inoue et al. et Kieffer et al. La courbe en trait plein représente l'équilibre calculé. D'après [Inoue 2001]

La structure de type cœur-coquille n'a jamais été évoquée dans les articles que nous avons consultés sur les alliages FeCVNb, avec ou sans azote. Par contre, ce type de structure a été souvent détecté lors de l'étude de la précipitation dans d'autres systèmes contenant à la fois du titane et de l'azote ; par exemple le système (Nb,Ti)(C,N) [Craven 2001a], [Craven 2001b].

En guise de conclusion, on peut retenir que seule une étude évoque la présence de précipités binaires indépendants (hypothèse 1 Figure 4.1.a), alors que tous les travaux que nous avons consulté montrent l'existence de précipités mixtes (V,Nb)(C,N). En aucun cas on a signalé la présence d'une structure cœur-coquille dans le système FeCVNb avec ou sans azote (hypothèse 2 Figure 4.1.b), et les précipités mixtes sont donc considérés comme étant homogènes (hypothèse 3 Figure 4.1.c). De plus, les particules observées sont souvent des précipités soit riches en vanadium, soit riches en niobium, et ces différences de chimie sont souvent liées à la taille des particules. Enfin, la différence de composition observée entre les particules est fonction des conditions de germination (dans la matrice ou dans les joints de grain par exemple).

#### 4.1.2.2 Modélisation de la précipitation dans les aciers microalliés à plusieurs éléments.

Il existe dans la littérature de nombreux travaux basés sur des calculs thermodynamiques visant à prévoir la composition chimique des carbures ou carbonitrides complexes en équilibre avec l'austénite : [Grujicic 1985], [Grujicic 1986], [Adrian 1992], [Houghton 1993] pour ne citer que certains d'entre eux.

Dans la plupart de ces travaux certaines hypothèses sont faites pour simplifier la modélisation. On retrouve surtout l'hypothèse de carbures ou de carbonitrides stœchiométriques, ce qui implique qu'il n'y a pas de lacunes dans le réseau interstitiel. Cette hypothèse est utilisée parce que la caractérisation de cet écart à la stœchiométrie nécessite la mise en oeuvre de protocoles expérimentaux complexes tels que la perte d'énergie des électrons en MET sur des répliques d'extraction en alumine [Craven 2000],[Scott 2002], [Courtois 2006].

De plus, il est souvent admis que les particules formées sont homogènes, et qu'il n'y a qu'un seul type de carbonitride qui précipite (par exemple (M,M')(C,N) dans le cas où on a

deux éléments d'alliage). Seules quelques études, prévoient la coexistence de deux ou plusieurs carbures différents en équilibre avec l'austénite : par exemple, les travaux de Liu, où l'auteur considère que des nitrures de titane et des carbonitrures de niobium peuvent coexister [Liu 2004] ; et les travaux de Perez *et al.*, où on traite la coexistence de nitrures de niobium et des carbonitrures de niobium [Perez 2007].

Enfin, il est important de remarquer que tous les calculs présentés dans les articles que nous avons consultés ne prennent en compte que l'aspect thermodynamique de la précipitation, c'est à dire qu'ils ne peuvent prévoir que la composition et la fraction précipitée à l'équilibre pour une température donnée. De plus, comme les données expérimentales sur ce type de carbures complexes sont rares, les calculs présentés dans les travaux effectués ne peuvent pas toujours être vérifiés.

On retiendra seulement par la suite, que la plupart des calculs thermodynamiques menés sur ces systèmes complexes se basent sur le modèle des sous-réseaux [Hillert 1970].

L'objectif de l'étude présentée dans ce chapitre est de proposer un modèle qui permette de reproduire les évolutions caractérisées expérimentalement pour la réversion d'un alliage modèle FeCVNb. Un intérêt particulier sera accordé à l'évolution des différents paramètres de l'état de précipitation, notamment la chimie des particules. Les paramètres utilisés et validés pour le cas de l'alliage ternaire FeCV seront utilisés, si possible, pour la modélisation dans l'alliage quaternaire.

Dans un premier temps nous allons présenter les résultats de la caractérisation détaillée de l'état de précipitation et de son évolution lors des phénomènes de réversion. Un intérêt particulier a été accordé à la détermination de la composition chimique des particules.

Ensuite, nous allons proposer deux approches différentes permettant de modéliser le comportement en réversion de deux familles indépendantes de précipités binaires (hypothèse 1) ou d'une seule famille de précipités ternaires mixtes (hypothèse 3). Dans le premier cas, les paramètres utilisés et validés dans le cas de l'alliage ternaire FeCV seront utilisés pour les carbures de vanadium de l'alliage quaternaire.

## **4.2. Matériau et traitements thermiques**

Dans cette partie nous allons détailler le choix de la composition de l'alliage quaternaire étudié, ainsi que les différents traitements thermiques effectués : traitement thermique de précipitation et traitements thermiques de réversion en phase austénitique.

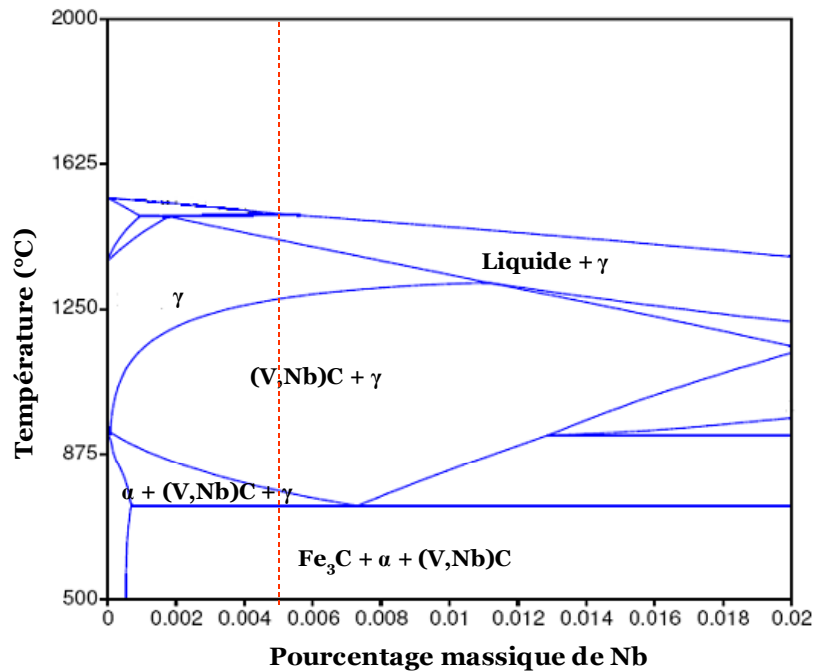
### **4.2.1. Composition choisie**

Le deuxième alliage modèle étudié dans ce travail est un alliage quaternaire FeCVNb élaboré également au département Métaux et alliages de Haute Pureté (MHP) de l'Ecole des Mines de Saint Etienne. Comme dans le cas de l'alliage ternaire, on souhaite que tous les autres éléments soient présents en quantités inférieures à 5 ppm (voir chapitre 2 section 2.1.1).

Le choix de la composition de cet alliage a été effectué en suivant la même démarche que pour l'alliage ternaire FeCV : c'est à dire en comparant plusieurs diagrammes calculés à l'aide de Thermocalc [Thermocalc 2006] et de Pandat [Pandat 2006] en utilisant la base de

données SSOL [SSOL 2005]. Nous avons tenu à garder la même teneur en carbone et en vanadium, et à ne faire varier que la teneur en niobium.

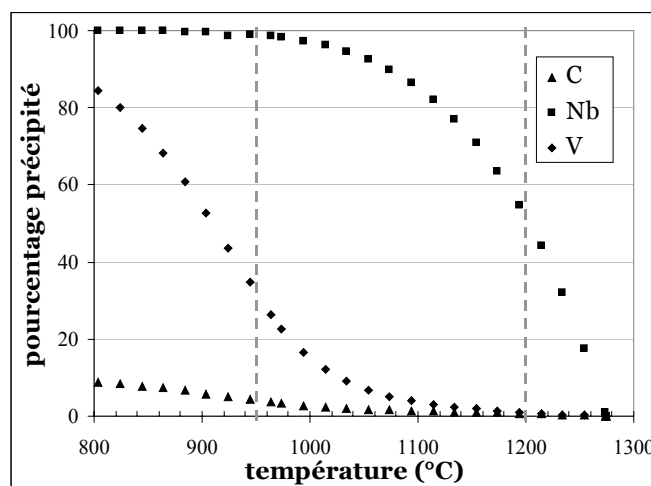
L'alliage choisi correspond à la composition Fe - 0.5% C - 0.2% V - 0.05% Nb en poids ; elle permet de conserver un rapport entre la quantité de vanadium et de niobium proche du rapport 6-8, utilisé dans les nuances industrielles<sup>2</sup>. La Figure 4.3 présente une coupe à 0.5 wt% de carbone et 0.2 wt% de vanadium du diagramme de phases de l'alliage FeCVNb obtenu grâce au logiciel Pandat et la base de données SSOL [Ssol 2005]. Il est important de remarquer que les calculs effectués ne considèrent qu'une seule phase précipitée (un carbure ternaire mixte), et qu'aucune précision n'est donnée ni sur la structure de ces précipitées, ni sur leur chimie.



**Figure 4.3 :** Coupe à 0.2 wt% V et 0.5 wt% C du diagramme de phases de l'alliage quaternaire FeCVNb. Ce diagramme à été calculé grâce au logiciel Pandat et la base de données SSOL ; la phase précipitée correspond à un carbure mixte (V,Nb)C.

Le logiciel Pandat, couplé à la base de données SSOL, nous permet de prédire les quantités des différents éléments à l'équilibre en phase précipitée en fonction de la température (Figure 4.4). Il convient de rappeler que, ces courbes sont calculées à partir de bases de données expérimentales et que dans le cas des systèmes ternaires (V,Nb,C), peu de travaux ont été effectués. Ainsi, il est possible que les résultats obtenus ne s'appliquent pas à tous les cas. Ces évolutions constituent toutefois un élément de départ important pour le choix des températures des traitements thermiques à effectuer.

<sup>2</sup> La composition de l'alliage quaternaire correspond, en atomique, à Fe - 2.285% C - 0.215% V - 0.029% Nb.



**Figure 4.4 :** Evolution des pourcentages d'éléments d'alliage précipités (carbone, niobium et vanadium) en fonction de la température d'équilibre dans le domaine de coexistence entre les carbures et l'austénite. Les calculs ont été réalisés avec le logiciel Pandat et la base de données SSOL.

Le Tableau 4.1 montre la composition réelle de l'alliage FeCVNb mesurée sur l'état *BDR* à Saint Etienne. La teneur en carbone donnée est mesurée après rectification de l'échantillon pour enlever la couche décarburée (on enlève 0.3 mm de chaque côté).

| C    | V    | Nb    | S        | O        | N        |
|------|------|-------|----------|----------|----------|
| 0.47 | 0.19 | 0.045 | < 0.0005 | < 0.0005 | < 0.0005 |

**Tableau 4.1 :** Composition de l'alliage modèle FeCVNb obtenue par analyse chimique de l'état Brut De Réception. Les valeurs sont exprimées en % massique. Toutes les analyses chimiques ont été réalisées par le laboratoire MHP en conformité avec le Programme d'Organisation du Service Analyses Chimiques.

#### 4.2.2. Caractérisation de l'état *Brut De Réception*

L'alliage quaternaire a été élaboré en suivant exactement le même procédé de fabrication que l'alliage ternaire (voir le chapitre 2, section 2.1.1.2). La dernière étape de cette fabrication est un traitement isotherme à 1100°C pendant 30 minutes<sup>3</sup>. L'état issu de ce traitement est appelé état *Brut De Réception* (*BDR*). Sa caractérisation est indispensable, pour connaître l'état de précipitation initial, et comprendre son évolution lors des différents traitements thermiques qui vont être effectués, afin de pouvoir l'intégrer dans la modélisation.

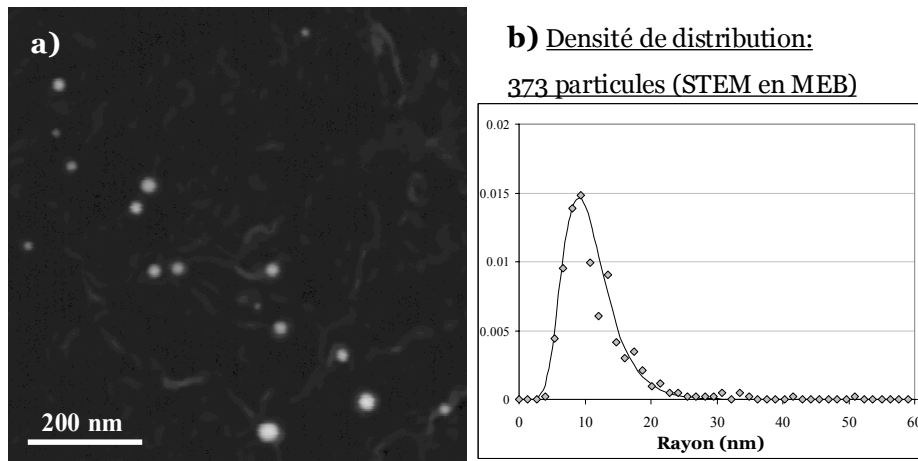
La technique de dissolution électrolytique suivie d'un dosage des phases précipitées, utilisée lors de la caractérisation de l'alliage ternaire FeCV et décrite dans le chapitre 2 (section 2.4.1.3), nous permet d'obtenir la fraction massique précipitée de chacun des éléments d'alliage dans l'état *BDR*. Le Tableau 4.2 présente les résultats obtenus : seulement 2% du vanadium est en phase précipitée, alors que moins de 15% du niobium est en solution solide. Ces résultats sont en bon accord avec les prédictions obtenues avec Pandat et la base SSOL pour l'équilibre à 1100°C. En première approximation, il est possible de considérer que les précipités existants sont des carbures de niobium, qui ne contiennent pas de vanadium.

<sup>3</sup> Les traitements thermiques menés sur l'alliage quaternaire FeCVNb seront présentés en détail dans la section suivante.

|          | Composition de l'alliage (% poids) | Teneur en phase précipitée (% poids) | % en phase précipitée | Prédictions de Pandat avec SSOL à 1100°C (en %) |
|----------|------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------|
| Vanadium | 0.2                                | 0.00415                              | 2.1                   | 4                                               |
| Niobium  | 0.05                               | 0.04345                              | 86.9                  | 86.4                                            |

**Tableau 4.2 :** Quantités de vanadium et de niobium précipités dans l'état Brut De Réception de l'alliage FeCVNb. On présente les résultats du dosage de phases précipitées après dissolution électrolytique et les prédictions obtenues avec Pandat et la base de données SSOL

De plus, il est important de caractériser la distribution de taille de l'état de précipitation de l'état *BDR* pour pouvoir le prendre en compte lors d'une modélisation ultérieure. Plusieurs observations ont été effectuées en mode HAADF en MET et en mode STEM en MEB : les micrographies obtenues montrent une grande quantité de petites particules sphériques de taille uniforme (Figure 4.5.a). A partir de ces observations, il est possible d'obtenir une distribution de taille des particules comme il a été fait dans le cas de l'alliage ternaire (Figure 4.5.b). Cette distribution peut être parfaitement décrite par une loi lognormale qui conduit à un rayon moyen de 12 nm environ.

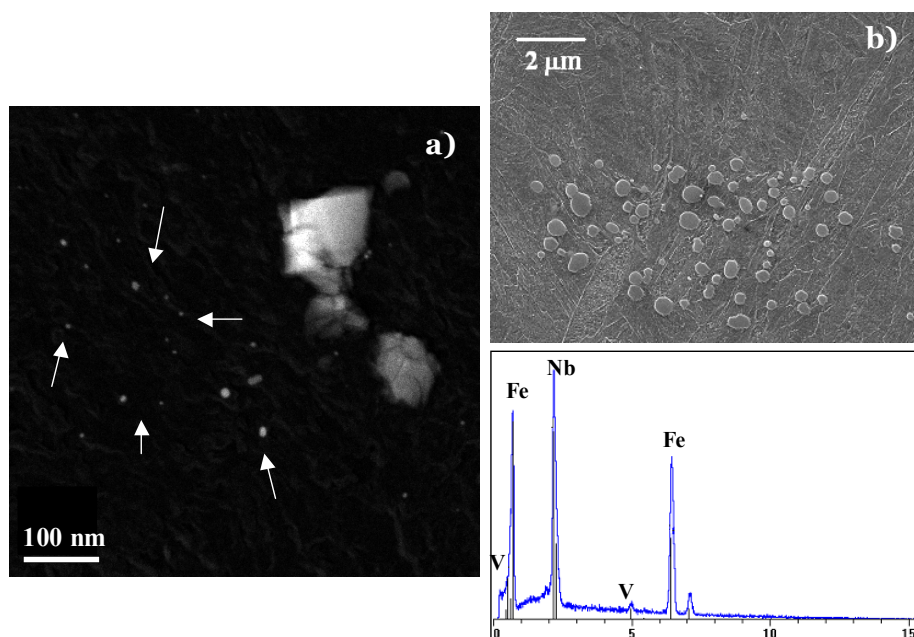


**Figure 4.5 :** Caractérisation de l'état de précipitation de l'état Brut De Réception en MEB STEM. a) Micrographie en mode STEM au MEB : on observe des petites particules sphériques de taille uniforme ; b) Distribution de taille des particules mesurée en mode STEM au MEB et loi lognormale qui permet de la décrire : le rayon moyen de ces particules est de 12 nm.

On a détecté cependant, dans certaines zones des répliques, des débris de particules qui semblent être beaucoup plus grosses que celles décrites ci-dessus (Figure 4.6.a). Ces particules, qui ont des rayons supérieurs à 150 nm, sont probablement des carbures ayant précipité à haute température, et qui n'ont pas été remises en solution lors des traitements ultérieurs. Il est nécessaire de caractériser cette deuxième population de carbures pour estimer l'effet qu'ils peuvent avoir sur l'évolution de l'état de précipitation général dans l'alliage.

Etant donné leur taille importante, la MEB en mode BSE sur des coupes polies nous permet de les détecter et de mesurer leur taille (Figure 4.6.b). A partir de micrographies obtenues en mode semi-automatique au CREAS, nous avons déduit la fraction volumique de ces particules à partir de la valeur de la fraction surfacique mesurée. Des pointés d'EDX sur les particules confirment qu'elles sont riches en niobium, et qu'elles contiennent des traces de vanadium, mais il est impossible d'évaluer quantitativement le rapport des deux constituants.

Dans un premier temps, elles seront considérées comme des carbures de niobium uniquement.



**Figure 4.6 :** Caractérisation des grosses particules de l'état Brut De Réception. a) Micrographie en mode HAADF au MET : certaines zones présentent des 'débris' de grosses particules. Les flèches blanches montrent les petites particules qui coexistent avec ces grosses particules ; b) Micrographie en MEB mode électrons secondaires qui montre un 'amas de grosses particules riches en niobium (confirmé par EDX).

Le Tableau 4.3 présente les différents paramètres obtenus expérimentalement pour cette distribution de grosses particules : un total de 500 particules a été compté sur une surface analysée de 0.87 mm<sup>2</sup>, le rayon moyen est de 340 nm environ, et la fraction volumique est de 0.025%. On peut noter que leur fraction volumique représente la moitié de la fraction volumique obtenue pour la totalité des particules de NbC, et qu'il est donc impératif de les prendre en compte par la suite pour la modélisation.

| Nombre de particules | Surface analysée (mm <sup>2</sup> ) | Rayon moyen (nm) | Fraction volumique (%) | Fraction volumique totale (%) |
|----------------------|-------------------------------------|------------------|------------------------|-------------------------------|
| 500                  | 0.87                                | 340              | 0.0254                 | 0.0506                        |

**Tableau 4.3 :** Paramètres expérimentaux de la distribution de grosses particules de carbures riches en niobium de l'état Brut de Réception : Le rayon moyen et la fraction volumique de ces particules a été déterminé par MEB en mode BSE ; la fraction volumique totale a été déterminée par dosage de phases précipitées.

Deux possibilités s'offrent à nous par la suite pour incorporer cette distribution de départ dans une modélisation :

- On peut considérer que les grosses particules ne vont pas interagir avec les petites lors des traitements thermiques de précipitation et de réversion qui seront effectués, et qu'elles ne vont pas évoluer : il suffit juste de corriger la teneur en niobium de l'alliage en enlevant la quantité présente dans ces grosses particules.
- On peut « construire » une distribution de taille bi-modale qui est la somme des deux distributions de taille mesurées expérimentalement et qui conduit *in fine* à la fraction volumique mesurée après dissolution électrolytique.

La deuxième méthode est facile à mettre en œuvre et l'approche que nous avons utilisée en modélisation permet de prendre en compte un tel type de distribution de taille : elle sera donc utilisée pour la suite de ce chapitre.

#### 4.2.3. Traitements thermiques effectués

Le choix des traitements thermiques de précipitation et de réversion a été effectué en fonction des prédictions de Pandat sur la quantité d'éléments d'alliage en phase précipitée (Figure 4.4). On peut voir qu'il existe trois domaines de température différents :

- Entre 800 et 900°C, la quantité de vanadium et de niobium précipité n'évolue presque pas. Ce domaine de température présente donc peu d'intérêt pour notre étude
- Entre 900 et 1100°C, pratiquement tout le vanadium est remis en solution solide alors que le niobium reste en phase précipitée. Dans ce domaine il est possible de vérifier si les paramètres thermodynamiques obtenus pour le carbure de vanadium dans les deux chapitres précédents sont aussi valables dans le cas d'un alliage quaternaire.
- Entre 1100 et 1280°C on remet en solution le niobium qui restait sous forme précipitée. Dans ce domaine on peut espérer comprendre l'évolution des carbures de niobium, et donc estimer les paramètres thermodynamiques à utiliser.

La remise en solution totale du niobium nécessite des traitements thermiques à haute température ( $T > 1280^{\circ}\text{C}$ ) sous atmosphère contrôlée pour éviter toute décarburation ou oxydation. Nous avons donc décidé d'éviter ces traitements et d'effectuer le traitement de précipitation maximale directement sur l'état *BDR*. Lors de ce traitement, le vanadium qui reste en solution solide peut soit précipiter indépendamment sous forme de carbures de vanadium soit précipiter sur les carbures de niobium pré-existants.

Le traitement de précipitation effectué est le même que celui effectué dans le cas de l'alliage ternaire, à savoir 10 heures à 700°C (germination et croissance dans la ferrite) suivis de 10 jours à 800°C (coalescence dans l'austénite) et d'un refroidissement lent (Figure 4.7). D'après les résultats présentés dans la Figure 4.4, ce traitement conduit à un état où le vanadium et le niobium sont en majorité en phase précipitée (environ 100% du niobium et 86% du vanadium en phase précipitée). Par analogie avec l'alliage ternaire, l'état obtenu après ce traitement sera désormais appelé *Etat Brut*, et constituera l'état initial pour les traitements de réversion.

Deux températures ont été choisies pour les traitements de réversion :

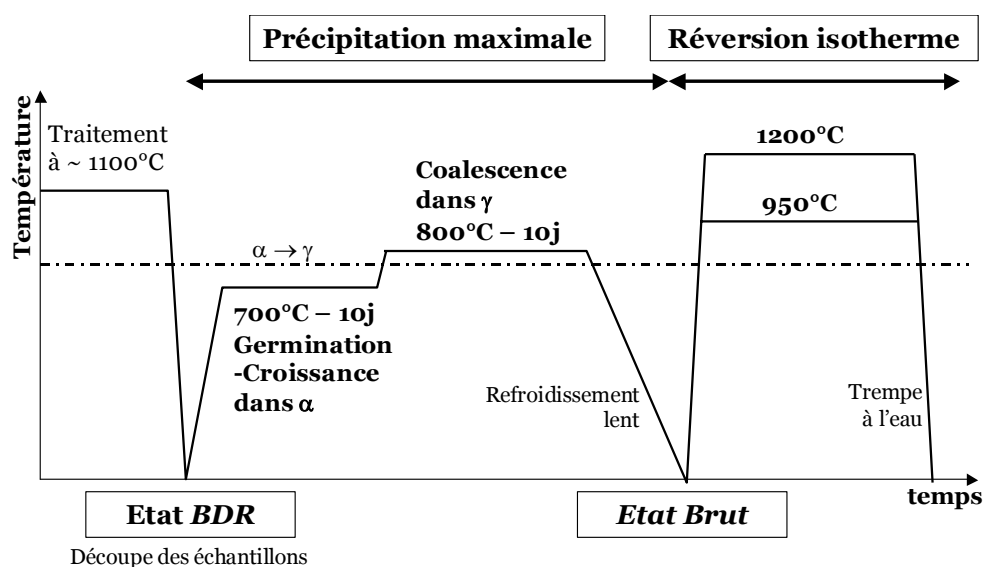
- Dans un premier temps, on cherche à dissoudre une grande partie du vanadium précipité sans remettre du niobium en solution solide. La caractérisation d'un tel état a pour but de comparer les cinétiques de dissolution du vanadium dans un alliage ternaire et dans un alliage quaternaire, où il pourrait interagir avec le niobium dans les carbures. La température de traitement choisie est de 950°C ; cette température nous permet de comparer directement les résultats avec ceux obtenus pour l'alliage ternaire FeCV<sup>4</sup>. Les calculs effectués avec Pandat et la base de données SSOL prévoient environ 30% du vanadium en phase précipitée et

<sup>4</sup> On rappelle que dans le cas de l'alliage ternaire, trois températures de réversion ont été étudiées : 870, 920, et 950°C (voir chapitre 2).



environ 98% du niobium précipité. De plus, cette température nous permet d'effectuer des traitements thermiques courts en bain de sel, et donc de mieux caractériser la cinétique de réversion. Les temps de traitements sont compris entre 30 s et 9 jours. Les échantillons sont trempés à l'eau après traitement pour figer la structure en terme de quantité de vanadium précipité.

- La deuxième température de traitement choisie est de 1200°C. Cette température conduit à la dissolution quasi-totale du vanadium, et à la dissolution partielle du niobium (les calculs effectués avec Pandat prédisent environ 52% du niobium en phase précipitée et seulement 1% du vanadium en phase précipitée). Par contre, les traitements à 1200°C ne peuvent être faits que sous ampoule dans un four pour éviter la décarburation : les temps de maintien courts sont donc impossibles. Nous avons effectué un traitement de 15 minutes et un traitement long de 4 jours suivis d'une trempe à l'eau. Le traitement long permet de déterminer la quantité de niobium précipité à l'équilibre.



**Figure 4.7 :** Traitements thermiques subis par les échantillons. Après un traitement de précipitation maximale, des traitements de réversion sont effectués à 950°C et 1200°C. Ces traitements sont suivis d'une trempe à l'eau

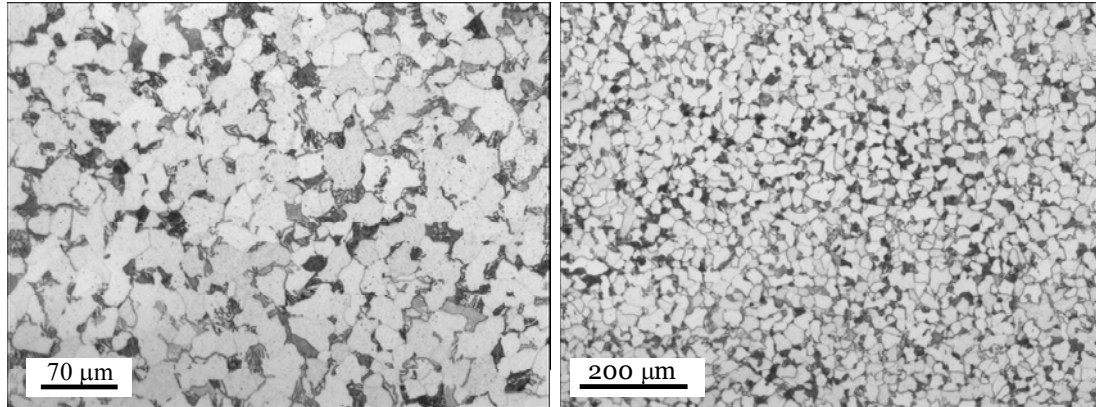
### 4.3. Suivi de l'évolution de l'état de précipitation

Différentes techniques expérimentales ont été combinées pour caractériser l'évolution de l'état de précipitation lors des traitements de réversion décrits précédemment. Les techniques validées dans le cas de l'alliage ternaire FeCV nous permettent d'obtenir l'évolution de la fraction volumique (dosage de phases précipitées) et de la distribution de taille des particules, ainsi que de caractériser la microstructure des échantillons (MEB). Par contre, elles ne nous permettent pas d'avoir accès à la composition chimique des particules : une analyse fine au MET s'est avérée indispensable pour analyser la chimie des particules et vérifier s'il existe une corrélation avec leur taille.

### 4.3.1. Etude générale de la microstructure

La microstructure des échantillons a été caractérisée avec les mêmes techniques que dans le cas de l'alliage ternaire, à savoir, la MO, la MEB et la MET.

L'*Etat Brut* présente une microstructure ferrito-perlitique en accord avec le type de refroidissement effectué comme le montrent les micrographies à faible grossissement (Figure 4.8).



**Figure 4.8 :** Micrographies optiques de l'*Etat Brut* : on observe une microstructure ferrito-perlitique avec des grains de taille uniforme.

La microstructure de tous les autres échantillons (état *BDR* et états de réversion) est martensitique. Le Tableau 4.4 présente les résultats des mesures de la taille de grain austénitique effectuées sur quelques-uns des états martensitiques. Comme il est difficile de mesurer la taille de grain austénitique à partir d'une structure ferrito-perlitique (*Etat Brut*), nous avons choisi de considérer la valeur obtenue pour le traitement de 1 minute à 950°C, à savoir un indice ASTM de 11 (grains de 7.8 μm de diamètre), comme la valeur initiale. En effet, ce traitement correspond au plus court traitement effectué à la plus basse température étudiée. Après un traitement de réversion long à 950°C on observe des grains homogènes de diamètre égal à 26 μm (indice ASTM 7.5), alors que dans le cas de l'alliage ternaire, après un traitement long à cette même température, la taille de grain mesurée est comprise entre 31 à 88 μm de diamètre. (indices de 4 à 7). Ce résultat confirme l'efficacité du microalliage au niobium pour la tenue du grain austénitique à haute température.

| Temps de maintien à 950°C (min) | Indice ASTM | Diamètre (μm) |
|---------------------------------|-------------|---------------|
| 1                               | 11 ± 0.5    | 7.8 ± 1.3     |
| 8600                            | 7.5 ± 0.5   | 26.3 ± 4.5    |

| Temps de maintien à 1200°C (min) | Indice ASTM | Diamètre (μm) |
|----------------------------------|-------------|---------------|
| 15                               | 4 ± 0.5     | 88 ± 15       |
| 5800                             | 3 ± 0.5     | 125 ± 20      |

**Tableau 4.4 :** Taille de grain austénitique mesurée sur quelques états de réversion de l'alliage quaternaire FeCVNb.

Dans le cas des traitements à 1200°C, les grains d'austénite sont beaucoup plus gros et atteignent jusqu'à 125 μm de diamètre après un traitement de réversion de 4 jours. A cette température, une très grande quantité de précipités est dissoute, et du fait de la coalescence,

le rayon moyen des particules est probablement élevé : l'état de précipitation ne permet pas de contrôler la taille de grain austénitique.

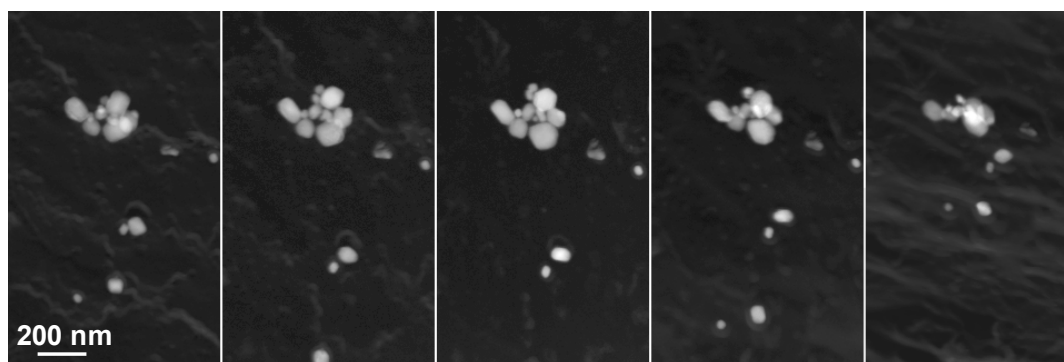
Comme on s'attend à ce que les particules ne présentent aucune relation d'orientation avec la matrice comme dans le cas de l'alliage ternaire, aucune observation en MET n'a été effectuée sur des lames minces. Toutes les observations des particules ont donc été effectuées sur des répliques d'extraction ou, dans certains cas, sur des échantillons massifs en MEB.

Les micrographies à faible grossissement de l'état *BDR*, dans lequel les particules sont essentiellement des carbures de niobium, montrent des alignements de particules compatibles avec une germination hétérogène largement identifiée dans la littérature [Bosanski 1977], [Kestenbach 1997], [Charleux 2001]. En revanche, aucun alignement n'a été détecté dans les autres états étudiés.

Il convient de rappeler que l'existence d'alignements de particules est souvent la signature d'une germination hétérogène sur les dislocations ou les joints de grain, et joue un rôle important dans les études de modélisation de la précipitation. De plus, si les carbures se trouvent sur les dislocations, la diffusion des atomes peut être modifiée significativement et avoir une influence importante sur la croissance des précipités.

Dans notre cas, les diverses transformations de phase ont modifié la microstructure et notamment les dislocations ; ainsi, la présence d'alignements dans l'état *BDR* n'a pas d'influence particulière sur la modélisation de la réversion.

Les différentes micrographies de l'*Etat Brut* et des différents états de réversion montrent que les particules sont quasi-sphériques. Le montage présenté dans la Figure 4.9 est constitué d'une série de 5 images en mode HAADF de la même zone d'une réplique de l'état traité 120 minutes à 950°C qui ont été tiltées progressivement entre - 40 et + 60 degrés. L'intérêt principal de ce montage est de montrer que la projection des particules reste toujours très proche d'un cercle pour les différents angles de tilt présentés, ce qui nous permet donc de confirmer la quasi-sphéricité des particules (qui seront approchées par des sphères dans l'approche de modélisation).

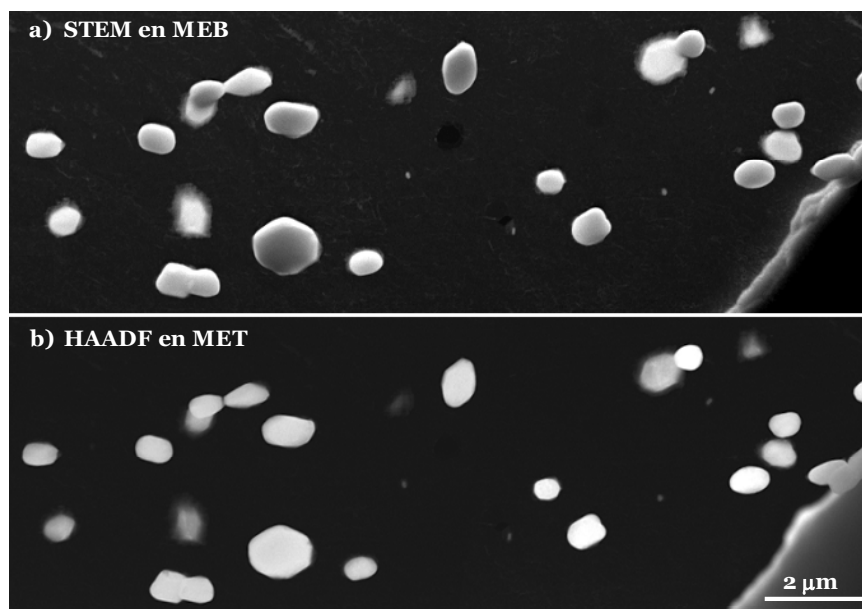


**Figure 4.9 :** Micrographies en mode HAADF d'une réplique de l'alliage FeCVNb (état 950°C 120 minutes). Les images présentées vont d'un tilt de -40 à 60° par pas de 25° de gauche à droite<sup>5</sup>. On constate que la projection des particules reste plus ou moins sphérique pour tous les angles de tilt présentés.

Cependant, il est possible de trouver, notamment dans les états de réversion avancée (temps de maintien long) et à haute température, de grosses particules qui présentent parfois des géométries allongées et facettées comme dans le cas de l'alliage ternaire. Les Figure 4.10.a et b présentent deux micrographies d'une même zone d'une réplique de l'état traité à

<sup>5</sup> Cette série d'images a été effectuée dans le cadre d'une thèse sur la nano-tomographie en microscopie électronique en transmission au sein du CECM au GEMPPM par Samir Benlekhir [Benlekhir 2006].

1200°C pendant 4 jours, obtenues respectivement en mode STEM dans le MEB et en mode HAADF dans le MET. Ces images montrent quelques particules plutôt allongées et facettées. Cependant, on constate que la projection de la majorité des particules reste proche d'un cercle, ce qui nous permet de penser que l'hypothèse de particules sphériques peut s'appliquer aussi au cas des traitements longs à haute température.



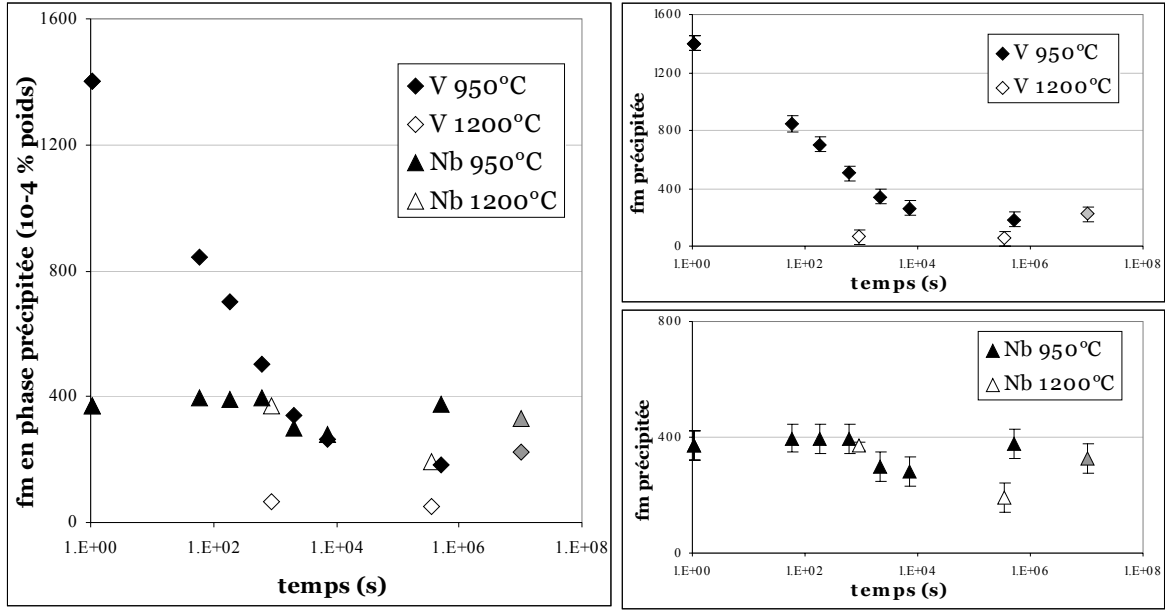
**Figure 4.10** : Micrographies de la même zone d'une réplique de l'alliage FeCVNb traité 4 jours à 1200°C ; a) Micrographie en mode STEM au MEB ; b) Micrographie obtenue en HAADF en MET. On remarque que les grosses particules ont tendance à être allongées et facettées.

### 4.3.2. Evolution de la fraction volumique

#### 4.3.2.1 Résultats bruts des dosages des phases précipitées

La fraction volumique précipitée est déterminée, comme dans le cas de l'alliage ternaire, par le dosage des phases précipitées après dissolution électrolytique de la matrice. Le protocole expérimental est exactement le même que dans le cas de l'alliage ternaire (chapitre 3). On rappelle que le résultat fourni par la spectrométrie de masse est la fraction massique précipitée de chacun des éléments dosés ; la Figure 4.11 présente les résultats obtenus pour le vanadium et le niobium.

On retrouve le comportement typique d'un phénomène de réversion : la fraction massique précipitée des différents éléments diminue jusqu'à atteindre un plateau d'équilibre qui est d'autant plus bas que la température de réversion est élevée. Dans le cas de la réversion à 950°C, on n'observe pratiquement pas de variation de la quantité de niobium précipité ; cette température a été choisie pour étudier la remise en solution du vanadium sans remettre en solution le niobium. Dans le cas de la réversion à 1200°C, nous ne disposons que de la valeur de l'état initial (*Etat Brut*) et des valeurs obtenues sur les états traités à 1200°C pendant 15 min et pendant 4 jours ; ainsi il est impossible d'avoir accès à la cinétique de réversion à cette température. Pour les temps de maintien longs, à savoir 6 jours à 950°C et 4 jours à 1200°C, on considérera que l'équilibre est atteint, et que la valeur mesurée correspond à la valeur d'équilibre.



**Figure 4.11 :** Résultats bruts obtenus par dosage des phases précipitées après dissolution électrolytique : on trace l'évolution des fractions massiques de vanadium et de niobium précipités. Les points gris correspondent à la moyenne des deux dernières valeurs (considérées à l'équilibre) pour les traitements à 950°C

A partir des fractions massiques précipitées, il est possible de calculer la fraction volumique des précipités, à condition de connaître leur composition chimique. Deux cas extrêmes sont envisagés par la suite : le cas de deux précipités binaires indépendants  $VC_x$  et  $NbC_x$ , et le cas d'un précipité ternaire mixte  $(V,Nb)C_x$ . Dorénavant, tous les précipités seront considérés comme étant stœchiométriques, sauf dans le cas de  $VC_x$  binaire qui sera traité comme  $V_6C_5$  par analogie avec le cas de l'alliage ternaire.

#### 4.3.2.2 Coexistence de deux familles indépendantes

La fraction volumique de chacun des précipités se calcule à partir de la fraction massique précipitée de chacun des éléments à l'aide de la même relation utilisée pour le cas de la réversion de VC dans l'alliage ternaire, à savoir :

$$f_v^{MC_x}(T,t) = f_m^M(T,t) \cdot \frac{\rho_{Fe}}{\rho_{MC_x}} \left( x \frac{M_C}{M_M} + 1 \right) \quad (4.1)$$

$\rho_{Fe}$  et  $\rho_{MC_x}$  sont respectivement les masses volumiques du fer et du carbure  $MC_x$ .

$M_C$  et  $M_M$  sont respectivement les masses molaires du carbone et de l'élément métallique.

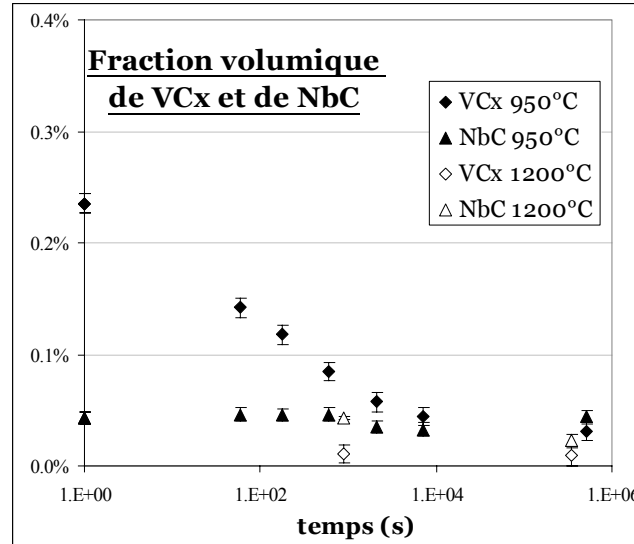
$x$  dépend de la stœchiométrie du précipité considéré, et correspond au rapport entre le nombre d'atomes de carbone et le nombre d'atomes métalliques (vanadium ou niobium). Ce coefficient vaut 0.8333 dans le cas de  $V_6C_5$  et il vaut 1 dans le cas de  $NbC$  stœchiométrique.

Les valeurs des différents paramètres utilisés pour le calcul des différentes fractions volumiques précipitées sont résumées dans le Tableau 4.5.

|                                  |                           |
|----------------------------------|---------------------------|
| Masse molaire vanadium           | 50.94 g.mol <sup>-1</sup> |
| Masse molaire niobium            | 90,91 g.mol <sup>-1</sup> |
| Masse molaire carbone            | 12,01 g.mol <sup>-1</sup> |
| Masse volumique du fer           | 7874 kg.m <sup>-3</sup>   |
| Paramètre de maille de VC (cfc)  | 4.165 10 <sup>-10</sup> m |
| Paramètre de maille de NbC (cfc) | 4.47 10 <sup>-10</sup> m  |

**Tableau 4.5 :** Paramètres utilisés pour le calcul des fractions volumiques précipitées à partir des résultats de dissolution électrolytique.

La Figure 4.12 représente l'évolution des fractions volumiques des deux familles de précipités considérées, VC<sub>x</sub> et NbC. On constate que la fraction volumique de NbC ne varie pratiquement pas, et ce même lors du traitement à 1200°C. Par contre, la fraction volumique de VC évolue considérablement lors du traitement à 950°C et nous permet de suivre la cinétique de réversion de ces carbures. Pour le traitement à 1200°C seule la valeur de la fraction volumique d'équilibre peut être déduite des données expérimentales, et elle est proche de 0.



**Figure 4.12 :** Evolution des fractions volumiques des carbures de vanadium et des carbures de niobium lors des traitements de réversion à 950 et 1200°C de l'alliage FeCVNb. Ces résultats sont obtenus en considérant une famille de carbures V<sub>6</sub>C<sub>5</sub> et une famille de carbures NbC

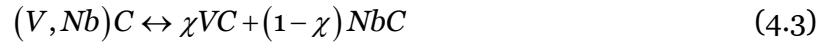
#### 4.3.2.3 Cas d'une seule famille de précipités mixtes

Dans le cas d'un précipité ternaire mixte, la relation qui permet d'obtenir la fraction volumique précipitée en fonction des résultats du dosage de phases est la suivante :

$$f_v^{(V,Nb)C}(T,t) = \frac{\rho_{Fe}}{\rho_{(V,Nb)C}} \cdot \left( f_m^V(T,t) \cdot \left( \frac{M_C}{M_V} + 1 \right) + f_m^{Nb}(T,t) \cdot \left( \frac{M_C}{M_{Nb}} + 1 \right) \right) \quad (4.2)$$

Où  $\rho_{(V,Nb)C}$  représente la masse volumique du précipité ternaire mixte.

Afin d'évaluer la valeur de  $\rho_{(V,Nb)C}$  on considère que le précipité ternaire mixte est une solution solide de deux précipités binaires :



Où  $\chi$  est la fraction molaire de carbure de vanadium dans le précipité ternaire mixte, qui peut être exprimée en fonction des fractions massiques :

$$\chi = \frac{n_{VC}}{n_{VC} + n_{NbC}} = \frac{1}{1 + \frac{M_V}{M_{Nb}} \cdot \frac{f_m^{Nb}}{f_m^V}} \quad (4.4)$$

Comme le précipité ternaire est considéré comme stœchiométrique,  $\chi$  représente aussi la proportion de vanadium dans le précipité ; ainsi un précipité avec une valeur de  $\chi$  qui tend vers 1 est riche en vanadium, alors qu'un carbure mixte avec une valeur de  $\chi$  qui tend vers 0 est riche en niobium.

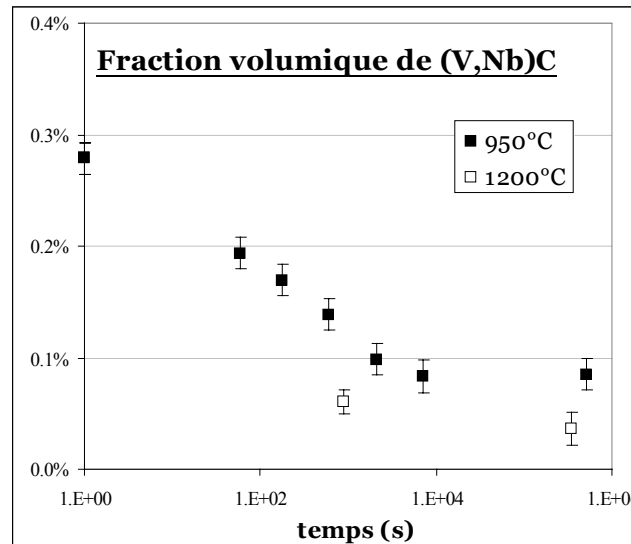
La valeur de la masse volumique du précipité ternaire mixte (V,Nb)C, dépend de la valeur de  $\chi$  selon la relation :

$$\rho_{(V,Nb)C} = \frac{4(\chi M_V + (1-\chi)M_{Nb} + M_C)}{(\chi a_{VC} + (1-\chi)a_{NbC})^3 \cdot N_a} \quad (4.5)$$

$a_{VC}$  et  $a_{NbC}$  sont les paramètres de maille des deux précipités binaires

$N_a$  est le nombre d'Avogadro

Les paramètres utilisés pour le calcul de la fraction volumique sont les mêmes que dans le cas précédant, et sont présentés dans le Tableau 4.5.



**Figure 4.13 :** Evolution de la fraction volumique des carbures mixtes (V,Nb)C lors des traitements de réversion à 950 et 1200°C de l'alliage FeCVNb.

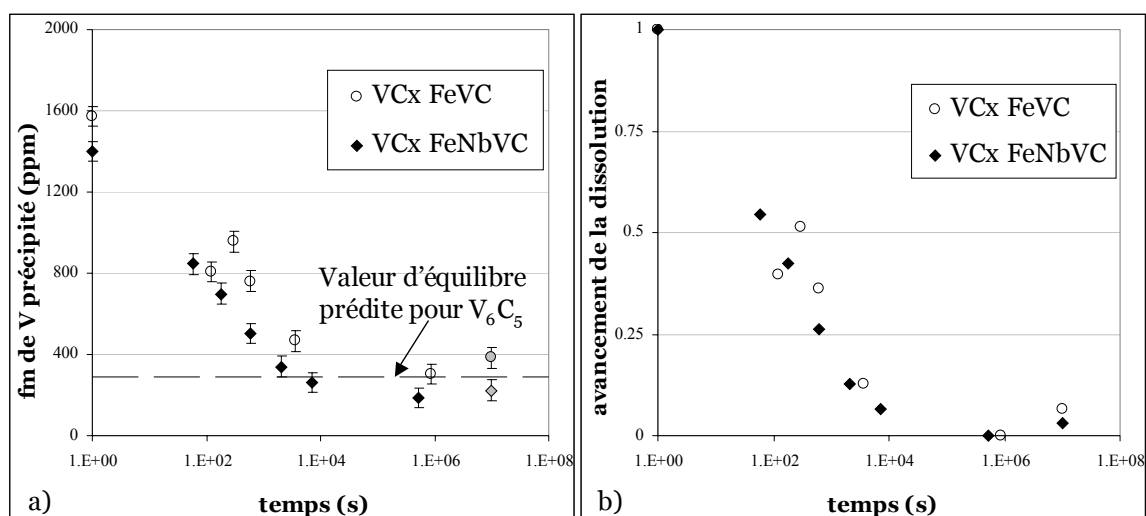
La Figure 4.13 présente l'évolution de la fraction volumique calculée pour les précipités (V,Nb)C. Les tendances observées dans le cas d'une famille de précipités mixtes sont analogues à celles des précipités indépendants : on observe bien la cinétique de réversion à

950°C, ainsi que l'existence d'un plateau d'équilibre. Seule la valeur à l'équilibre est disponible pour le traitement à 1200°C.

#### 4.3.2.4 Comparaison avec l'alliage ternaire

Il est possible d'évaluer qualitativement l'effet de l'addition de niobium sur les cinétiques de remise en solution du vanadium en comparant les résultats bruts obtenus pour l'alliage FeCVNb à ceux obtenus pour l'alliage ternaire FeCV (voir chapitre 2). Cette comparaison peut être effectuée dans le cas de la réversion à 950°C qui a été faite sur les deux alliages. La Figure 4.14.a présente les résultats bruts du dosage de phases précipitées, et montre que les valeurs initiales ne sont pas les mêmes dans les deux cas : on mesure un peu moins de vanadium en phase précipitée dans l'*Etat Brut* de l'alliage FeCVNb.

Les valeurs mesurées pour l'alliage FeCVNb sont légèrement inférieures à celles de l'alliage FeCV, autant pour les points de la cinétique que pour la valeur du plateau dit 'd'équilibre', qui se situe légèrement plus bas que la valeur prédite pour  $V_6C_5$  en utilisant le produit de solubilité déterminé expérimentalement dans le chapitre 2. Cette différence peut être une conséquence de l'écart observé pour la valeur initiale, c'est à dire de la valeur de l'*Etat Brut*, et peut être expliquée par une légère différence de composition entre les deux alliages (en effet un dosage du vanadium dans l'état *BDR* montre que l'alliage quaternaire contient 0.19% de vanadium en poids et non 0.2% comme prévu initialement). Par contre, la cinétique de la réaction semble ne pas être modifiée ; pour confirmer ce résultat il convient de travailler sur des valeurs relatives plutôt que sur des valeurs absolues.



**Figure 4.14 :** Influence de l'addition de niobium sur les cinétiques de remise en solution du vanadium lors d'une réversion à 950°C : a) fraction massique de vanadium en phase précipitée. Nous avons reporté sur cette courbe la valeur d'équilibre prédite pour  $V_6C_5$  avec le produit de solubilité proposé dans le chapitre 2 ; b) avancement de la réaction de remise en solution du vanadium. On compare le cas de l'alliage ternaire FeCV à celui de l'alliage FeCVNb (où l'on considère que le carbure de vanadium binaire précipite de façon indépendante).

La Figure 4.14.b présente ces mêmes résultats mais exprimés en avancement de la réaction de remise en solution du vanadium : le maximum mesuré pour chacun des alliages correspond à 1 et le minimum à 0. Ce type de représentation nous permet de noter que la cinétique de remise en solution du vanadium est identique dans les deux cas, et donc que la présence de niobium dans l'alliage ne semble pas avoir d'influence sur la cinétique de dissolution des carbures de vanadium. Cette constatation tend à valider l'hypothèse de la



coexistence de deux familles de précipités indépendants. De plus, ces résultats confirment que le plateau d'équilibre doit être atteint au bout de 5000 secondes (environ 80 minutes) de traitement à 950°C, et ce pour les deux alliages étudiés.

Ces différents résultats d'évolution de fraction massique en phase précipitée, et donc de fraction volumique, seront utilisés ultérieurement dans la modélisation de la réversion (Section 4.5.2).

### 4.3.3. Chimie des particules

Comme on l'a énoncé dans la partie 4.1.1, la problématique principale de l'étude du système FeCVNb consiste à déterminer et prédire la composition chimique des précipités : on peut avoir deux précipités binaires indépendants ou une famille de précipités ternaires mixtes dont il faut connaître la composition chimique. Dans cette partie nous allons décrire la technique expérimentale qui nous permet d'avoir accès à la chimie des précipités puis nous présenterons les résultats obtenus.

#### 4.3.3.1 Analyse EDX en STEM au MET

La spectroscopie de dispersion des rayons X (EDX) permet à la fois de déterminer et de quantifier les éléments chimiques présents dans un échantillon. Le volume élémentaire concerné par l'analyse est de l'ordre du micromètre dans un MEB, et ne permet donc pas d'étudier des carbures nanométriques.

Dans le cas d'un MET, ce volume est plus faible : il représente typiquement le volume équivalent du cube de la distance irradiée par la sonde du microscope. Comme on l'a déjà énoncé dans le chapitre 2, le microscope utilisé permet d'obtenir une taille de sonde minimale de 0.3 nm ; il est donc parfaitement adapté à l'analyse de précipités de taille nanométrique. Ainsi, l'EDX nous permet de quantifier le rapport entre les quantités de vanadium et de niobium dans les carbures, d'autant plus que les pics de ces éléments sont séparés et ne se superposent pas.

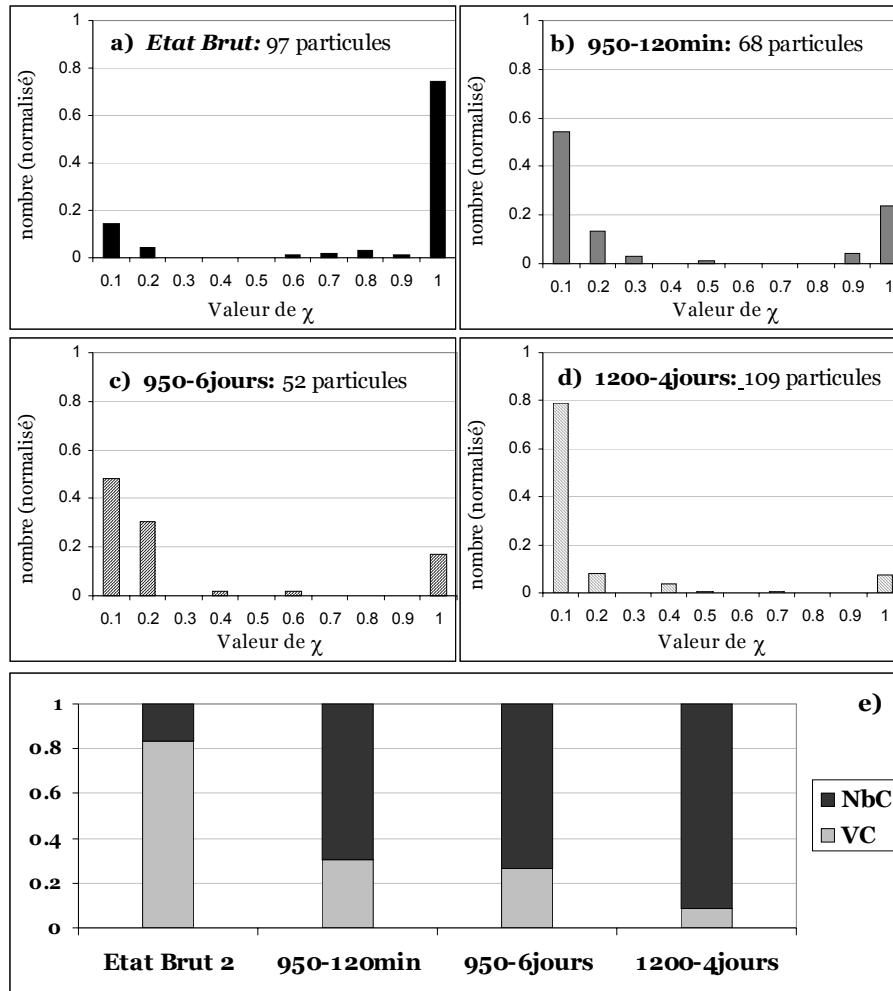
En revanche, les photons de faible énergie peuvent être stoppés avant d'atteindre le détecteur, soit par des atomes de l'échantillon (effet d'absorption), soit par la fenêtre qui sépare le détecteur de la colonne du microscope. Cet effet d'absorption rend très difficile la quantification d'éléments légers (tels que le carbone ou l'azote) dans des particules de taille nanométrique. De plus, comme les observations se font essentiellement sur des répliques d'extraction en carbone, il est impossible de quantifier sérieusement cet élément à l'aide de cette technique.

Une fois le spectre acquis, l'identification des pics est simple et suppose un calibrage en énergie préalable du spectromètre. L'intensité de signal recueilli quantifiée par l'aire sous le pic, et pondérée par le coefficient de Cliff-Lorimer, est directement proportionnelle à la quantité d'espèce chimique diffusante. Cette quantification se fait de manière automatique. Pour des renseignements plus précis sur la spectroscopie EDX, le lecteur peut se référer à [Carter 1996].

#### 4.3.3.2 Résultats et discussion

La Figure 4.15 présente les résultats obtenus par analyse EDX en MET sur quatre états différents ; on présente le nombre des particules observées en fonction de la valeur de  $\chi$

mesurée. Les histogrammes obtenus nous permettent d'évaluer qualitativement l'évolution de la chimie des particules lors de la réversion.



**Figure 4.15 :** Résultats obtenus par analyse EDX de la chimie des particules observées dans l'Etat Brut et trois états de réversion. On représente la répartition des particules en fonction de la valeur de  $\chi$  (fraction atomique de vanadium dans le précipité). La dernière figure (Figure e)) compare les proportions de VC et de NbC 'purs' pour les quatre états présentés, et montre que plus la température de réversion est élevée, plus la proportion de NbC précipitée est élevée.

Les résultats présentés montrent que, quelque soit l'état étudié, il existe peu de particules mixtes. La majorité des particules caractérisées sont, soit très riches en vanadium ( $\chi \rightarrow 1$ ) soit très riches en niobium ( $\chi \rightarrow 0$ ) ; en effet, plus du 80% des particules observées, tous états confondus, contiennent moins de 10% ou plus de 90% de vanadium. Ce résultat est en accord avec les résultats présentés par Inoue *et al.* (Figure 4.2) qui prévoient l'existence de deux familles de précipités mixtes, l'une riche en vanadium et l'autre riche en niobium.

Dans le cas de l'Etat Brut, la Figure 4.15.a montre que l'état de précipitation est constitué essentiellement d'une très grande quantité de particules riches en vanadium et quelques particules riches en niobium. Cette différence importante entre le nombre de précipités riches en vanadium et le nombre de précipités riches en niobium peut être due à la différence de la teneur en ces éléments de l'alliage (on rappelle qu'il y a 4 fois plus de vanadium que de niobium en poids, ce qui correspond à un rapport 10 en atomique).

Par contre, dans les états de réversion la tendance est inversée : on observe cette fois plus de précipités riches en niobium que de précipités riches en vanadium, et ce d'autant plus que la température de réversion est élevée (Figure 4.15.e). Ce résultat semble logique si on compare les produits de solubilité de VC et de NbC dans l'austénite (Chapitre 1 section 1.3.4.). Le carbure de niobium étant beaucoup plus stable que le carbure de vanadium à haute température, on trouvera plus de Nb en phase précipitée après des traitements de réversion à haute température (notamment, au dessus de 950°C, qui se situe aux alentours de la température de dissolution totale des carbures de vanadium  $V_6C_5$  caractérisés dans le chapitre 2).

Enfin, le couplage de l'analyse EDX et de l'imagerie HAADF en MET permet de corrélérer la chimie des particules observées à leur taille. Ces résultats seront présentés dans la section suivante, dédiée exclusivement à la détermination de la distribution de taille des carbures.

#### 4.3.4. Evolution de la taille des particules

##### 4.3.4.1 Evolution du rayon moyen

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, nous disposons de deux techniques d'observation de répliques d'extraction permettant la mesure de la distribution de taille des carbures grâce au contraste important qu'elles présentent et à la grande quantité de particules qui peuvent être observées : l'imagerie en mode STEM dans un MEB et l'imagerie en mode HAADF dans un MET.

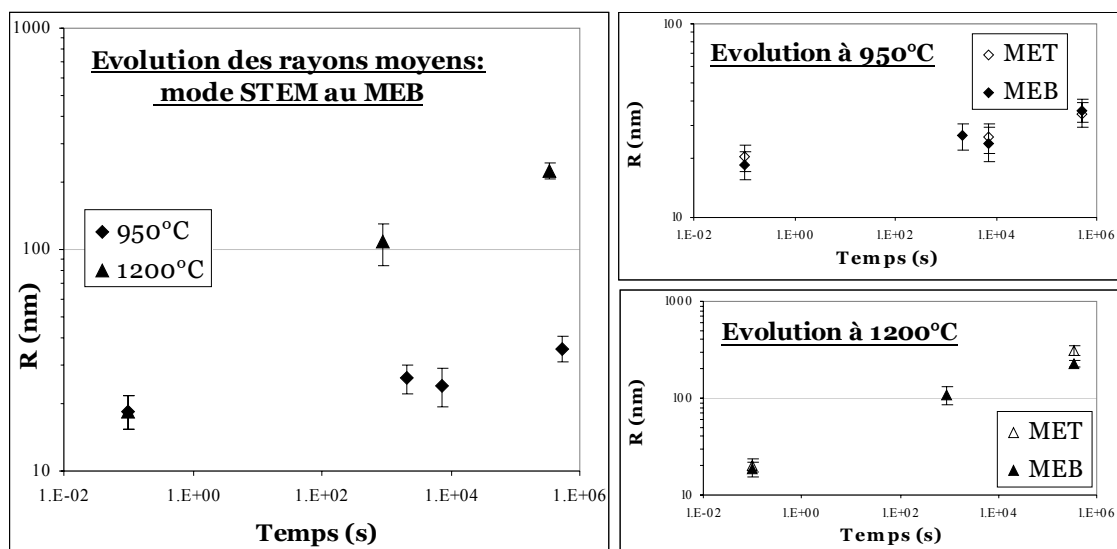
Dans le premier cas, il est impossible de déterminer les quantités de vanadium et de niobium présents dans les carbures. Dans le cas du HAADF en MET, il est possible d'effectuer une analyse EDX sur chacune des particules observées ; on peut ainsi coupler la chimie des particules à leur taille. Par contre, l'analyse systématique de chacune des particules observées prend du temps, ce nous oblige à étudier un nombre inférieur de particules.

Dans ce travail, nous avons combiné ces deux techniques : la MET pour obtenir une corrélation entre la taille des particules et leur chimie, et la MEB en mode STEM pour effectuer des distributions de taille sur un plus grand nombre de particules.

La Figure 4.16 montre l'évolution du rayon moyen des particules lors des traitements de réversion à 950°C et 1200°C. Le rayon moyen est déduit des mesures effectuées sur les images obtenues en mode STEM sur des répliques d'extraction au MEB. Les valeurs représentées correspondent à la moyenne arithmétique des rayons mesurés. Ces valeurs ont été comparées aux valeurs des rayons moyens données par les lois lognormales approchant au mieux les distributions de taille, et aucune différence significative entre les deux est observée.

On constate que dans le cas de la réversion à 950°C, l'évolution du rayon est faible, même pour les temps de maintien longs. Par contre, on observe une augmentation très importante du rayon moyen des particules lors des traitements à 1200°C, et ce dès les premières minutes de maintien.

Comme dans le cas de l'alliage ternaire, les barres d'erreur représentées sur le graphique sont la somme des erreurs de mesures et de la dispersion de taille dans les échantillons (estimée à partir de la différence de rayon moyen obtenue sur des répliques d'un même état de réversion et de l'ordre de  $\pm 2$  nm) et de l'erreur statistique de la mesure (qui dépend du nombre de particules observées : plus le nombre est faible, plus l'erreur est importante).



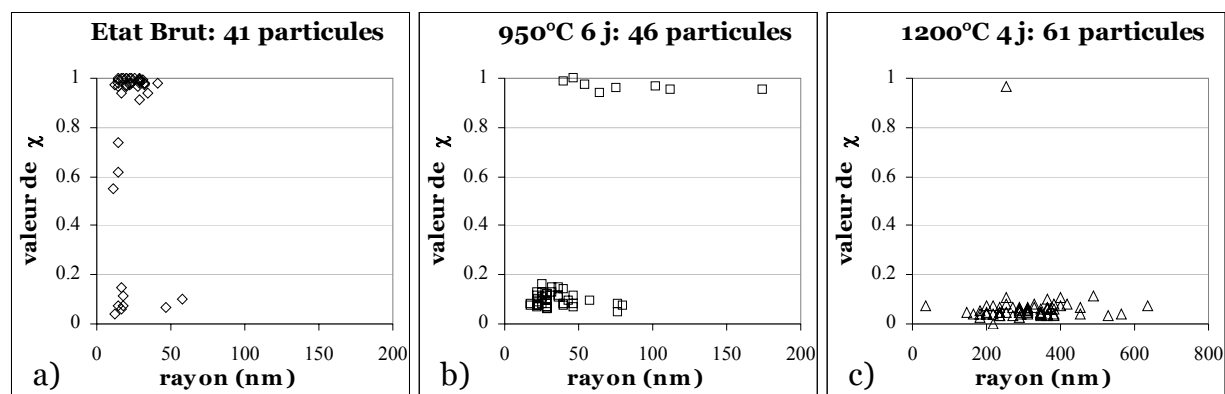
**Figure 4.16 :** Evolution des rayons moyens des particules lors de la réversion isotherme de l'alliage FeCVNb à deux températures différentes : 950°C et 1200°C. Les valeurs des rayons moyens ont été déterminées à partir des distributions de taille mesurées sur les images STEM au MEB ; la barre d'erreur tient compte de la quantité de particules observées. On compare aussi les résultats à ceux obtenus à partir de distributions de taille mesurées en mode HAADF au MET : l'accord entre les mesures est très satisfaisant.

#### 4.3.4.2 Corrélation entre la taille et la chimie des particules

La Figure 4.16 montre les rayons moyens calculés à partir des distributions de taille mesurées sur les micrographies HAADF et les compare à ceux obtenus à partir des images en mode STEM au MEB : l'accord entre les deux techniques est très satisfaisant, et valide une fois de plus la comparaison de ces deux techniques (voir chapitre 2 section 2.3).

Certaines des particules mesurées pour obtenir ces distributions de taille ont été aussi analysées par spectrométrie EDX en MET afin de déterminer leur composition chimique, plus précisément la valeur de  $\chi$ , tel qu'il a été défini dans la section 4.3.2, (c'est à dire la fraction de vanadium dans les sites substitutionnels). Ainsi, il est possible de tracer des graphiques qui représentent la valeur de  $\chi$  en fonction du rayon des particules, et donc de voir s'il existe une corrélation entre la chimie et la taille. Cette corrélation est très importante pour la modélisation, plus particulièrement pour obtenir une distribution de taille et de chimie initiale de l'*Etat Brut*, lorsqu'on traite le cas d'une famille de précipités mixtes.

La Figure 4.17.a présente les résultats expérimentaux obtenus sur une quarantaine de particules de l'*Etat Brut*. On observe que les petites particules sont riches en niobium, alors que les grosses, c'est à dire celles qui présentent un rayon supérieur à 20 nm, sont riches en vanadium. Seules quelques rares particules présentent des valeurs de  $\chi$  comprises entre 0.5 et 0.75. On peut remarquer deux points expérimentaux qui correspondent à des grosses particules riches en niobium ; nous allons considérer que ces particules correspondent à la queue de distribution des grosses particules de NbC caractérisées dans l'état *BDR* (voir section 4.2.2), et ne seront donc prises en compte que dans la distribution des grosses particules.



**Figure 4.17 :** Corrélation entre la chimie des particules mesurée en EDX et leur taille mesurée sur les micrographies obtenues en mode HAADF pour trois états dits 'd'équilibre': a) Etat Brut, b) état traité 6 jours à 950°C, et c) état traité 4 jours à 1200°C. On constate une évolution de la taille des particules, mais aussi de la chimie moyenne : plus la température est élevée, plus on voit des particules riches en niobium.

Les Figure 4.17.b et c présentent les résultats obtenus pour les états traités 6 jours à 950°C et 4 jours à 1200°C, c'est à dire les états dits 'd'équilibre' pour les deux températures de réversion étudiées. Ces résultats montrent que, bien qu'il existe deux familles de particules mixtes, elles sont toujours très riches en vanadium ou très riches en niobium, et qu'on n'observe pas de particules qui présentent autant de vanadium que de niobium. On observe également une nette évolution de la chimie des particules : plus la température de réversion est élevée, plus les particules riches en niobium apparaissent majoritaires.

De plus, les résultats présentés sur la Figure 4.17 illustrent parfaitement l'évolution de la taille moyenne des précipités en fonction de la température de traitement isotherme : plus cette température est élevée, plus les particules sont grosses. D'ailleurs, pour l'état traité à 1200°C, on constate que les précipités ont des rayons compris entre 200 et 600 nm, et qu'ils sont tous riches en niobium. Il est donc très probable que ces particules soient les grosses particules observées dans l'état BDR.

#### 4.3.5. Perspectives et conclusions de l'étude expérimentale

##### 4.3.5.1 Vers une analyse chimique quantitative et automatique en HAADF ?

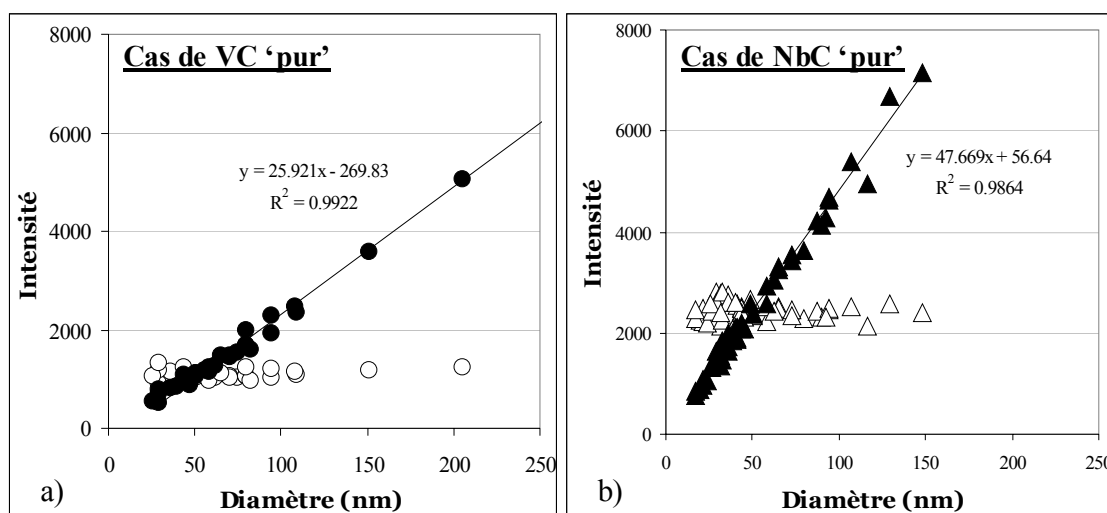
Bien que notre travail ne soit pas exclusivement dédié à la MET, il nous a semblé intéressant d'explorer les possibilités de l'imagerie HAADF en matière d'analyse chimique automatique des précipités. La littérature montre quelques rares exemples d'analyse chimique de nano-particules par HAADF [Treacy 1989], mais, bizarrement, peu de travaux nouveaux ont été faits dans ce domaine (hormis l'imagerie à résolution atomique...), alors que la méthode semble rapide et élégante. En effet, puisque l'intensité HAADF est proportionnelle au carré du numéro atomique ( $Z^2$ ), on peut estimer le numéro atomique moyen d'une particule à partir de son intensité en HAADF si l'on sait en mesurer l'épaisseur et si l'on connaît la densité atomique. Treacy et Rice ont proposé une méthode qui consiste à tracer l'intensité mesurée en HAADF en fonction de l'aire projetée d'une particule, supposée sphérique, et qui permet de déduire de la pente de la droite obtenue, la valeur de la section efficace de diffusion, donc, indirectement, le  $Z$  moyen de la particule [Treacy 1989].

Nous avons donc cherché à appliquer ce type d'approche à l'analyse de la composition chimique de nos précipités  $V_\chi Nb_{1-\chi}C$ .

La méthodologie adoptée est un peu différente de celle proposée par Treacy et Rice : nous avons choisi (i) de calibrer les intensités sur des particules de composition chimique mesurée en EDX, (ii) de normaliser ces intensités en les ramenant à celles attendues pour des précipités de taille constante arbitrairement choisie. Une fois ces ‘réglages’ opérés, nous pouvons déduire la fraction atomique de vanadium ( $\chi$ ) de l’intensité HAADF des particules. Il est important de noter que cette méthode repose sur l’hypothèse essentielle de sphéricité des particules, car leur épaisseur est déduite de leur diamètre projeté.

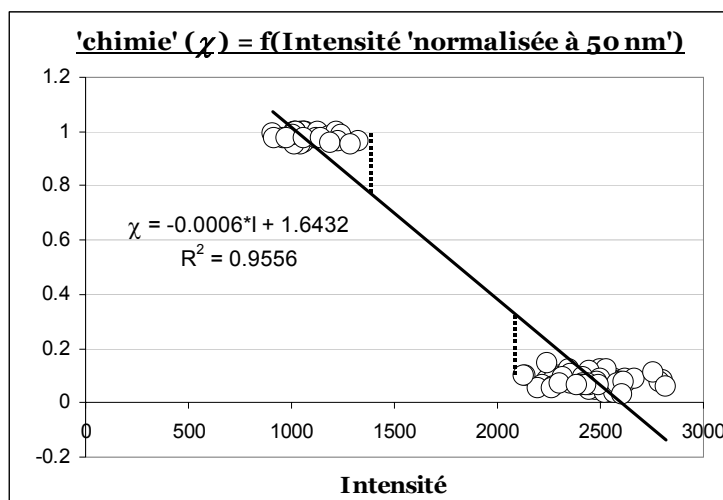
Les figures suivantes illustrent le travail préliminaire accompli sur les états issus du traitement à 950°C.

Les Figure 4.18.a et b montrent le calibrage des intensités sur des précipités mesurés en EDX comme ‘purs VC’ d’une part, et ‘purs NbC’ d’autre part (une tolérance de 4 % atomique a été admise). Ce tracé confirme que l’évolution de l’intensité avec l’épaisseur, et donc avec le diamètre des particules, est linéaire. Nous avons présenté également l’intensité après normalisation à une taille choisie arbitrairement égale à 50 nm (points blancs) : il est possible d’estimer un niveau moyen d’intensité pour des particules de VC et de NbC de 50 nm de diamètre. La différence qui existe entre ces deux niveaux rend possible la distinction de VC et de NbC à partir de l’intensité des images HAADF.



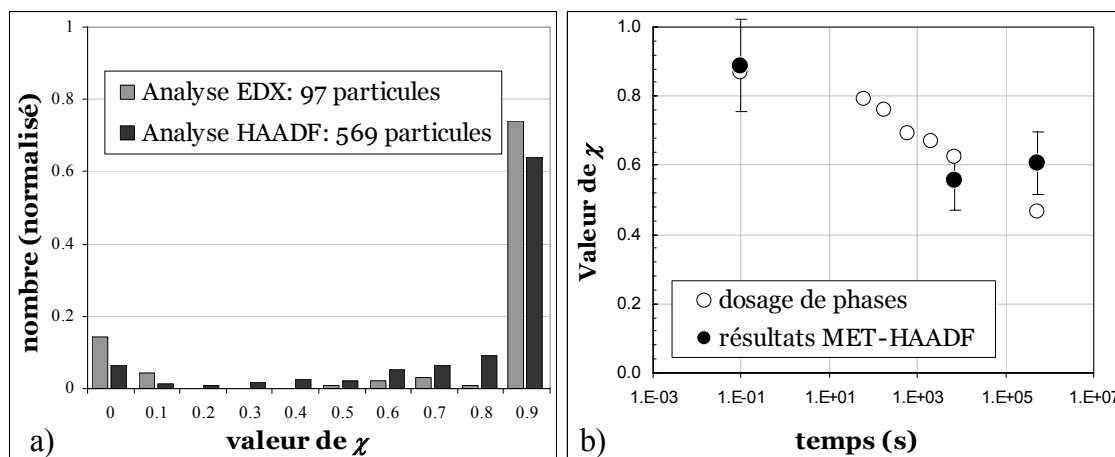
**Figure 4.18 :** Calibrage des intensités sur des précipités mesurés comme ‘purs’ en EDX (tolérance de 4 %) : a) dans le cas de VC, b) dans le cas de NbC. Les points blancs représentent l’intensité obtenue après normalisation à une taille arbitrairement choisie égale à 50 nm. On constate que VC et NbC sont discernables par l’intensité des particules en mode HAADF.

La Figure 4.19 montre la droite de calibrage reliant la ‘composition chimique’ des précipités (c’est à dire la fraction atomique de Vanadium  $\chi$ ) à l’intensité HAADF normalisée à 50 nm. On note qu’en raison de la dispersion des points de calibrage, on peut estimer la précision de la détermination de la chimie à 20 % atomiques. Cette dispersion est essentiellement due aux défauts de sphéricité des particules. Cette incertitude de 20 %, certes importante, permet néanmoins de ‘classer’ clairement les particules (riches en V ou riches en Nb). Mais surtout la technique présente une rapidité de mise en oeuvre incomparable par rapport à l’analyse EDX des précipités individuels.



**Figure 4.19** Droite de calibration reliant la 'composition chimique' des précipités à l'intensité HAADF normalisée à 50 nm.

Les graphiques présentés dans la Figure 4.20 illustrent l'efficacité potentielle de cette technique pour la détermination de la 'composition chimique' des carbures. La Figure 4.20.a compare l'histogramme de 'chimie' de l'*Etat Brut* obtenu par analyse de l'intensité HAADF à celui obtenu par analyse EDX. Plusieurs remarques peuvent être effectuées ; tout d'abord la technique d'analyse de l'intensité HAADF permet l'analyse rapide d'un très grand nombre de particules ce qui donne un sens statistique aux résultats obtenus. On constate de plus que les résultats obtenus suivent la même tendance que ceux obtenus par EDX : la majorité des particules est riche en vanadium. L'existence, ou du moins, le caractère majoritaire d'une famille riche en niobium apparaît moins clair au premier regard. Ce résultat peut être une conséquence de la précision de l'estimation de la 'chimie' des particules, qui peut 'créer' artificiellement des particules qui n'existent pas réellement.



**Figure 4.20** : Validation de la méthode d'analyse de l'intensité HAADF pour la détermination de la composition chimique des carbures. a) Comparaison des histogrammes de composition chimique de l'*Etat Brut* obtenus par EDX et par analyse de l'intensité HAADF ; b) Evolution de la composition chimique ( $\chi$ ) pendant un traitement de réversion à 950°C : comparaison des résultats de dosage de phases précipitées à ceux de l'analyse de l'intensité HAADF.

A partir de ce même type de résultats, comme on est capable de mesurer la taille de chacune des particules observées, il est possible de calculer la chimie moyenne pour un état donné. La Figure 4.20.b montre l'évolution de la valeur de  $\chi$  lors de la réversion à 950°C et

compare les résultats obtenus à partir des micrographies HAADF à ceux obtenus à partir du dosage de phases précipitées, qui est une mesure macroscopique. L'accord obtenu est très satisfaisant et encourageant : on constate que même avec les erreurs de mesure liées à l'écart à la sphéricité des particules évoquées précédemment, il est possible de suivre l'évolution de la chimie des particules lors d'un traitement thermique (les barres d'erreur représentées correspondent à une incertitude de  $\pm 15\%$  dans la valeur de la 'chimie moyenne').

#### 4.3.5.2 Synthèse de l'étude expérimentale

Dans cette section nous avons présenté la caractérisation de l'état de précipitation dans différents états de l'alliage quaternaire, en particulier dans l'*Etat Brut*. Nous avons utilisé pour cela les mêmes techniques expérimentales que pour l'alliage ternaire, couplées cette fois à une analyse par EDX en MET pour obtenir la chimie des particules. Il est important de remarquer que la cohérence des résultats préliminaires obtenus par l'analyse de l'intensité HAADF montre les potentialités de cette technique en tant qu'outil rapide et semi-automatique de caractérisation de la composition chimique des particules.

Les principaux résultats à retenir de l'étude expérimentale sont les suivants :

- Comme dans le cas de l'alliage ternaire, les particules sont incohérentes avec la matrice.
- Aucune structure de type cœur-coquille n'a été détectée.
- Les particules sont soit très riches en vanadium, soit très riches en niobium. Il existe peu de particules mixtes.
- La fraction volumique précipitée a été calculée dans le cas des deux scénarios possibles : une famille de précipités ternaires mixtes ou deux familles de carbures binaires indépendants.
- Plus la température de réversion est élevée, plus les précipités deviennent gros et riches en niobium.

L'étude expérimentale nous a permis de construire les distributions initiales nécessaires pour la modélisation de la réversion de l'*Etat Brut*. Dans la partie suivante, nous allons d'abord présenter les différentes approches utilisées pour simuler la réversion des précipités dans les deux cas envisagés, puis nous allons confronter les simulations aux résultats expérimentaux.

## 4.4. Thermodynamique de précipitation : alliage FeCVNb

Dans cette partie nous allons détailler toutes les équations indispensables à l'étude de la thermodynamique de précipitation-réversion de carbures dans l'austénite dans un alliage quaternaire FeCVNb. Les deux cas possibles proposés dans la partie expérimentale, à savoir, la coexistence de deux précipités binaires indépendants ou le cas d'une seule famille de précipités ternaires mixtes stœchiométriques de la forme (V,Nb)C, seront étudiés en détail.

Il est évident que dans le premier cas les équations à utiliser sont les mêmes que celles utilisées dans le cas de la précipitation d'un carbure binaire dans un alliage ternaire FeCV (voir chapitre 3). Ainsi, seules les équations concernant le carbure ternaire mixte seront détaillées dans cette partie.



L'étude thermodynamique du système se fait, comme dans le chapitre 3, en considérant le modèle de sous réseaux [Hillert 1970].

#### 4.4.1. Enthalpie de la matrice

La matrice  $\gamma$  est une solution solide composée de fer, vanadium, niobium, et carbone, qui est décrite par deux sous-réseaux cfc,  $(\text{Fe,V,Nb})(\text{C,Lac}^*)$  ; les éléments substitutionnels (Fe, V, et Nb) sont dans un sous-réseau, et le carbone interstitiel, ainsi que les lacunes, se placent dans l'autre sous-réseau.

D'une part, on appelle  $n$  du nombre d'atomes total ( $n = n_{\text{Fe}} + n_{\text{V}} + n_{\text{Nb}} + n_{\text{C}}$ ), et on définit  $X_{\text{Fe}}$ ,  $X_{\text{V}}$ ,  $X_{\text{Nb}}$ , et  $X_{\text{C}}$  comme les fractions molaires de Fe, de V, de Nb, et de C respectivement.

D'autre part, on appelle  $n_s$  le nombre de sites substitutionnels et  $n_i$  le nombre de sites interstitiels :

$$n_s = n_i = n_{\text{Fe}} + n_{\text{V}} + n_{\text{Nb}} = n_{\text{C}} + n_{\text{Lac}} \quad (4.6)$$

Pour utiliser le modèle de sous-réseaux, il convient de définir les fractions de sites occupés. Comme dans la structure cfc le nombre de sites interstitiels est égal au nombre de sites substitutionnels, l'expression de la fraction de sites occupés est identique dans les deux sous-réseaux :

$$y_k = \frac{n_k}{n_{\text{Fe}} + n_{\text{V}} + n_{\text{Nb}}} \quad (4.7)$$

Où  $k$  représente un élément du sous-réseau substitutionnel (Fe, V, Nb) ou du sous-réseau interstitiel (C, Lac).

L'énergie de Gibbs s'exprime en fonction de l'enthalpie  $H_n^\gamma$  et de l'entropie  $S_n^\gamma$  :

$$G_n^\gamma = H_n^\gamma - T \cdot S_n^\gamma \quad (4.8)$$

Le calcul de l'enthalpie et de l'entropie de la solution solide se fait comme dans le cas de l'alliage ternaire (Annexe D), et conduit à l'expression de l'enthalpie libre suivante :

$$G_n^\gamma = n_s \left[ \begin{aligned} & y_{\text{Fe}} (y_{\text{C}} {}^\circ G_{\text{Fe:C}} + y_{\text{Lac}} {}^\circ G_{\text{Fe:Lac}}) + y_{\text{V}} (y_{\text{C}} {}^\circ G_{\text{V:C}} + y_{\text{Lac}} {}^\circ G_{\text{V:Lac}}) + y_{\text{Nb}} (y_{\text{C}} {}^\circ G_{\text{Nb:C}} + y_{\text{Lac}} {}^\circ G_{\text{Nb:Lac}}) \\ & + y_{\text{Fe}} y_{\text{V}} (y_{\text{C}} \Omega_{\text{FeV}}^{\text{C}} + y_{\text{Lac}} \Omega_{\text{FeV}}^{\text{Lac}}) + y_{\text{Fe}} y_{\text{Nb}} (y_{\text{C}} \Omega_{\text{FeNb}}^{\text{C}} + y_{\text{Lac}} \Omega_{\text{FeNb}}^{\text{Lac}}) + y_{\text{V}} y_{\text{Nb}} (y_{\text{C}} \Omega_{\text{VNB}}^{\text{C}} + y_{\text{Lac}} \Omega_{\text{VNB}}^{\text{Lac}}) \\ & + y_{\text{C}} y_{\text{Lac}} (y_{\text{Fe}} \Omega_{\text{CLac}}^{\text{Fe}} + y_{\text{V}} \Omega_{\text{CLac}}^{\text{V}} + y_{\text{Nb}} \Omega_{\text{CLac}}^{\text{Nb}}) \\ & + kT (y_{\text{Fe}} \ln y_{\text{Fe}} + y_{\text{V}} \ln y_{\text{V}} + y_{\text{Nb}} \ln y_{\text{Nb}} + y_{\text{C}} \ln y_{\text{C}} + y_{\text{Lac}} \ln y_{\text{Lac}}) \end{aligned} \right] \quad (4.9)$$

A partir de cette expression, on peut introduire les potentiels chimiques. Le potentiel chimique d'un élément  $i$  est défini par :

$$\mu_i = \frac{\partial G_n^\gamma}{\partial n_i} \quad (4.10)$$

Le calcul des potentiels chimiques ne sera pas détaillé dans ce manuscrit.

#### 4.4.2. Enthalpie du précipité (V,Nb)C

On considère dans cette partie une famille de précipités mixtes stœchiométriques (V,Nb)C. L'étude thermodynamique de cette phase est faite également grâce au modèle des sous-réseaux. Du fait de l'hypothèse de stœchiométrie, tous les sites du sous-réseau 'interstitiel' sont occupés par des atomes de carbone. On définit les fractions de sites substitutionnels occupés comme suit :

$$y_V^p = \frac{n_V}{n_V + n_{Nb}} \quad (4.11)$$

$$y_{Nb}^p = \frac{n_{Nb}}{n_V + n_{Nb}} \quad (4.12)$$

L'expression de l'enthalpie libre du précipité s'obtient de la même façon que pour la solution solide, en considérant un modèle de solution solide régulière, et elle s'écrit :

$$G_n^p = n_s^p \left[ y_V^p G_{V:C}^o + y_{Nb}^p G_{Nb:C}^o + y_V^p y_{Nb}^p \Omega_{VNb}^C + kT \left[ y_V^p \ln y_V^p + y_{Nb}^p \ln y_{Nb}^p \right] \right] \quad (4.13)$$

Si on reprend la définition de  $\chi$  (fraction de VC dans (V,Nb)C), introduite dans les relations (4.3) et (4.4), on remarque qu'elle correspond à la fraction de sites substitutionnels occupés par du vanadium :

$$\chi = \frac{n_{VC}}{n_{NbC} + n_{VC}} = \frac{n_V}{n_{Nb} + n_V} = y_V^p \quad (4.14)$$

L'enthalpie libre de la phase précipitée s'écrit donc :

$$G_n^p = n_s^p \left[ \chi G_{V:C}^o + (1-\chi) G_{Nb:C}^o + \chi(1-\chi) \Omega_{VNb}^C + kT \left[ \chi \ln \chi + (1-\chi) \ln (1-\chi) \right] \right] \quad (4.15)$$

Cette expression, qui découle de l'hypothèse d'une solution régulière, prend en compte l'entropie liée à la présence de deux types d'atomes 'substitutionnels' dans un même sous-réseau, mais aussi les variations d'enthalpie qui en découlent.

#### 4.4.3. Equilibre thermodynamique

Si on transfère  $2dn$  atomes (ou  $dn$  molécules de  $V_\chi Nb_{1-\chi}C$ ) de la solution solide à la phase précipitée, l'enthalpie libre de la solution solide va être modifiée, et ce changement peut s'exprimer comme suit :

$$-dG_n^\gamma = \chi dn \frac{\partial G_n^\gamma}{\partial n_V} + (1-\chi) dn \frac{\partial G_n^\gamma}{\partial n_{Nb}} + dn \frac{\partial G_n^\gamma}{\partial n_C} \quad (4.16)$$

De même, l'enthalpie libre des précipités va aussi être changée :

$$dG_n^p = \chi dn \frac{\partial G_n^p}{\partial n_v} + (1-\chi) dn \frac{\partial G_n^p}{\partial n_{Nb}} + dn \frac{\partial G_n^p}{\partial n_c} = \chi dn \frac{\partial G_n^p}{\partial n_v} + (1-\chi) dn \frac{\partial G_n^p}{\partial n_{Nb}} \quad (4.17)$$

A l'équilibre thermodynamique, l'énergie globale du système reste inchangée ( $dG_n^v + dG_n^p = 0$ ), l'égalité des équations (4.16) et (4.17) conduit à l'égalité suivante:

$$\chi \mu_v + (1-\chi) \mu_{Nb} + \mu_c - \chi \frac{\partial G_n^p}{\partial n_v} - (1-\chi) \frac{\partial G_n^p}{\partial n_{Nb}} = 0 \quad (4.18)$$

où  $\mu_v$ ,  $\mu_{Nb}$  et  $\mu_c$  sont les potentiels chimiques du vanadium, du niobium et du carbone calculés à partir de l'expression de l'enthalpie libre de la solution solide d'austénite.

De la même façon que dans le cas de l'alliage ternaire, si on introduit les valeurs de l'enthalpie de formation des carbures VC et NbC ( $\Delta G_{VC}$  et  $\Delta G_{NbC}$ ), l'expression de l'équilibre peut s'écrire comme suit :

$$\chi \Delta G_{VC} + (1-\chi) \Delta G_{NbC} + \chi (1-\chi) \Omega_{vNb}^c + \chi kT \ln \left[ \frac{\chi}{X^v X^c} \right] + (1-\chi) kT \ln \left[ \frac{(1-\chi)}{X^{Nb} X^c} \right] = 0 \quad (4.19)$$

On peut aussi exprimer cette relation de la façon suivante :

$$\chi B(\chi) + (1-\chi) C(\chi) = 0 \quad (4.20)$$

avec

$$B(\chi) = \Delta G_{VC} + (1-\chi)^2 \Omega_{vNb}^c - kT \ln \left[ \frac{X^v X^c}{\chi} \right]$$

$$C(\chi) = \Delta G_{NbC} + \chi^2 \Omega_{vNb}^c - kT \ln \left[ \frac{X^{Nb} X^c}{1-\chi} \right]$$

L'énergie globale du système doit rester constante pour des faibles variations de la valeur de  $\chi$ , ce qui entraîne que la dérivé de l'équation (4.20) par rapport à  $\chi$  doit être nulle. Le calcul des dérivées montre que cette condition équivaut à :

$$B - C = 0 \quad (4.21)$$

En combinant les équations (4.20) et (4.21), on obtient un système qui n'accepte qu'un seul couple de solutions  $B = C = 0$ , d'où on obtient :

$$\Delta G_{VC} + (1-\chi)^2 \Omega_{vNb}^c = kT \ln \left( \frac{X^v X^c}{\chi} \right) \quad (4.22)$$

$$\Delta G_{NbC} + \chi^2 \Omega_{vNb}^c = kT \ln \left( \frac{X^{Nb} X^c}{1-\chi} \right) \quad (4.23)$$

Ces relations nous permettent de définir des produits de solubilité fictifs de VC et de NbC dans le précipité ternaire mixte (notés respectivement  $K_{VC}^T$  et  $K_{NbC}^T$ ) en fonction des produits de solubilité de VC et de NbC définis dans le chapitre 3 (et qui correspondent aux données de la littérature) :

$$K_{VC}^T = \frac{X^V X^C}{\chi} = \exp\left(\frac{\Delta G_{VC} + (1-\chi)^2 \Omega_{VNB}^C}{kT}\right) = K_{VC} \cdot \exp\left(\frac{(1-\chi)^2 \Omega_{VNB}^C}{kT}\right) \quad (4.24)$$

$$K_{NbC}^T = \frac{X^{Nb} X^C}{1-\chi} = \exp\left(\frac{\Delta G_{NbC} + \chi^2 \Omega_{VNB}^C}{kT}\right) = K_{NbC} \cdot \exp\left(\frac{\chi^2 \Omega_{VNB}^C}{kT}\right) \quad (4.25)$$

#### 4.4.4. Effet de Gibbs Thomson

De même que dans le cas de l'alliage ternaire, il faut tenir compte de l'effet de Gibbs-Thomson. L'expression de l'énergie libre de la solution solide reste inchangée. Par contre, l'expression de l'énergie libre de la phase précipitée n'est plus la même :

$$G_n^p = n_p \chi G_{VC} + n_p (1-\chi) G_{NbC} + kT n_p [\chi \ln \chi + (1-\chi) \ln (1-\chi)] + \gamma A \quad (4.26)$$

où  $A$  représente la surface du précipité et  $\gamma$  l'énergie d'interface.

Si on transfère  $2dn$  atomes (ou  $dn$  molécules de  $V_yNb_{1-y}C$ ) de la solution solide vers le précipité, on va rajouter une couronne de volume  $4\pi R^2 dR$ , ce qui va changer l'énergie libre des précipités de :

$$dG_n^p = \chi dn \frac{\partial G_n^p}{\partial n_{VC}} + (1-\chi) dn \frac{\partial G_n^p}{\partial n_{NbC}} + \gamma dA \quad (4.27)$$

En suivant le même raisonnement utilisé dans le cas de l'alliage ternaire, on obtient la variation de l'énergie libre des précipités :

$$dG_n^p = \chi dn \frac{\partial G_n^p}{\partial n_{VC}} + (1-\chi) dn \frac{\partial G_n^p}{\partial n_{NbC}} + dn \frac{2V_p \gamma}{R} \quad (4.28)$$

la nouvelle condition d'équilibre s'exprime donc comme suit :

$$\chi \Delta G_{VC} + (1-\chi) \Delta G_{NbC} + \chi kT \ln \left[ \frac{\chi}{X_i^V X_i^C} \right] + (1-\chi) kT \ln \left[ \frac{(1-\chi)}{X_i^{Nb} X_i^C} \right] + 2 \frac{V_p \gamma}{R} = 0 \quad (4.29)$$

Où  $X_i$  représente les fractions atomiques à l'interface entre la matrice et le précipité. A partir de cette égalité, en suivant la même démarche que précédemment, il est possible de relier les produits de solubilités définis dans (4.24) et (4.25) au rayon des précipités et à la concentration à l'interface :

$$K_{VC}^T \cdot \exp\left(\frac{R_o}{R}\right) = K_{VC} \cdot \exp\left(\frac{(1-\chi)^2 \Omega_{VNB}^C}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{R_o}{R}\right) = \frac{X_i^V X_i^C}{\chi} \quad (4.30)$$

$$K_{NbC}^T \cdot \exp\left(\frac{R_o}{R}\right) = K_{NbC} \cdot \exp\left(\frac{\chi^2 \Omega_{VNB}^C}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{R_o}{R}\right) = \frac{X_i^{Nb} X_i^C}{1-\chi} \quad (4.31)$$

#### 4.4.5. Force motrice de précipitation

La force motrice de précipitation peut s'exprimer comme la différence d'énergie créée par le transfert de  $2dn$  atomes (ou  $dn$  molécules de  $V_\chi Nb_{1-\chi}C$ ) de la solution solide de concentration  $X = (X^{Fe}, X^V, X^{Nb}, X^C)$  dans le précipité (qui a la même enthalpie libre que la solution solide de concentration  $X^i = (X_i^{Fe}, X_i^V, X_i^{Nb}, X_i^C)$ ). Cette différence peut s'exprimer comme suit :

$$\delta g V_p dn = \chi dn \left[ \frac{\partial G_n^\gamma}{\partial n_V} \Big|_X - \frac{\partial G_n^\gamma}{\partial n_V} \Big|_{X_e} \right] + (1-\chi) dn \left[ \frac{\partial G_n^\gamma}{\partial n_{Nb}} \Big|_X - \frac{\partial G_n^\gamma}{\partial n_{Nb}} \Big|_{X_e} \right] + dn \left[ \frac{\partial G_n^\gamma}{\partial n_C} \Big|_X - \frac{\partial G_n^\gamma}{\partial n_C} \Big|_{X_e} \right] \quad (4.32)$$

Où  $\delta g$  est la force motrice volumique de précipitation et  $V_p$  est le volume d'une molécule de  $V_\chi Nb_{1-\chi}C$  (Si  $V_p^{at}$  est le volume atomique moyen dans le précipité, alors on a  $V_p = 2V_p^{at}$ ). En développant les expressions des dérivées partielles, on obtient enfin l'expression de la force motrice volumique de précipitation :

$$\delta g = \frac{kT}{V_p} \cdot \ln \left[ \frac{(X^V X^C)^\chi (X^{Nb} X^C)^{(1-\chi)}}{[\chi K_{VC}^t]^\chi [(1-\chi) K_{NbC}^t]^{(1-\chi)}} \right] \quad (4.33)$$

ou :

$$\delta g = \frac{kT}{V_p} s \quad (4.34)$$

avec

$$s = \ln \left[ \frac{(X^V X^C)^\chi (X^{Nb} X^C)^{(1-\chi)}}{[\chi K_{VC}^T]^\chi [(1-\chi) K_{NbC}^T]^{(1-\chi)}} \right] \quad (4.35)$$

où  $s$  peut être défini comme étant la sursaturation de la solution vis-à-vis de la précipitation de  $V_\chi Nb_{1-\chi}C$ .

### 4.5. Modélisation de la précipitation-réversion dans un alliage FeCVNb

#### 4.5.1. Description du modèle

Le modèle proposé pour décrire les phénomènes de précipitation et de réversion dans l'alliage quaternaire FeCVNb repose sur les mêmes hypothèses que celui décrit dans le chapitre précédent et adapté à l'alliage ternaire FeCV. Seuls les points différents seront détaillés dans la suite de ce chapitre.

#### 4.5.1.1 Hypothèses

Comme on a pu le voir dans la partie 4.1, deux cas de figures extrêmes sont possibles : coexistence de deux précipités binaires ou existence d'un précipité ternaire mixte.

Dans le cas de deux précipités binaires, on utilise les mêmes hypothèses que dans le chapitre 3 et on considère en plus que les précipités sont indépendants entre eux, et donc qu'ils ne se « voient » que par l'intermédiaire de la solution solide. Cela consiste à dire que la précipitation de NbC n'est en aucun cas influencée par celle de VC, mais ne dépend que de la sursaturation en niobium (et en carbone, mais il est en large excès). Il est évident que les équations de la germination et de la croissance pour ce cas là seront identiques à celles utilisées dans le cas d'un seul précipité binaire. Seul le bilan de matière du carbone va changer puisqu'il dépend à la fois de la fraction volumique de VC et de la fraction volumique de NbC.

Par contre, dans le cas d'un précipité ternaire mixte, il est indispensable de faire des hypothèses supplémentaires. D'une part, comme l'écart à la stoechiométrie ne peut être mesuré que par des techniques telles que la spectroscopie de perte d'énergie des électrons, qui n'ont pas été mises en oeuvre dans le cadre de ce travail, les précipités seront considérés comme étant stoechiométriques en carbone. D'autre part, chaque précipité ternaire est considéré comme une solution solide régulière de précipités VC et NbC (équation (4.3)).

#### 4.5.1.2 Germination

La barrière de germination et le rayon d'équilibre se calculent de la même façon que dans le cas du précipité binaire, et sont donnés par les relations suivantes :

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \pi \frac{\gamma^3}{\delta g^2} = \frac{\Delta G_o}{s} \quad (4.36)$$

$$R^* = \frac{-2\gamma}{\delta g} = \frac{R_o}{s} \quad (4.37)$$

L'équation de germination utilisée est la même que celle donnée dans le chapitre 3, à savoir :

$$\frac{dN}{dt} = N_o Z \beta^* \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right) \quad (4.38)$$

Les expressions du facteur de Zeldovich et du temps d'incubation restent les mêmes que celles utilisées dans le cas d'un précipité binaire. Dans le cas de la coexistence de deux précipités binaires indépendants, la valeur de  $\beta^*$  reste la même que celle utilisée dans le chapitre 3 ; par contre, si on considère la formation d'un précipité ternaire mixte, l'expression de  $\beta^*$  change.

En effet,  $\beta^*$  est la fréquence de saut d'une molécule qui se trouve à une distance  $a$  du précipité, qui dépend de la concentration et du coefficient de diffusion des éléments en solution solide, et notamment de l'élément limitant la diffusion. Dans le cas d'un précipité binaire VC, le vanadium diffuse beaucoup plus lentement que le carbone, et il constitue donc l'élément limitant. Dans le cas d'un précipité ternaire mixte avec deux atomes 'substitutionnels' (cas de VNbC par exemple) le choix de l'élément limitant devient plus délicat parce que les coefficients de diffusion peuvent être du même ordre de grandeur.

Comme la littérature ne propose pas des expressions de  $\beta^*$  pour ce type de précipité, nous allons proposer une manière de calculer cette valeur de  $\beta^*$ . En définissant  $\beta^{*-1}$  comme le temps nécessaire pour adsorber une molécule de  $V_\chi Nb_{1-\chi}C$ , et en faisant l'hypothèse que le temps d'adsorption d'une molécule correspond à la somme des temps d'adsorption de chacun des constituants de la molécule, on obtient l'expression suivante :

$$\beta^{*-1} = \chi t_V + (1 - \chi) t_{Nb} + t_C \quad (4.39)$$

où  $t_V$ ,  $t_{Nb}$ , et  $t_C$  représentent respectivement les temps d'adsorption d'un atome de vanadium, d'un atome de niobium et d'un atome de carbone.

A partir de cette expression et en négligeant le temps d'adsorption d'un atome de carbone, l'expression de  $\beta^*$  est la suivante :

$$\beta^* = \frac{4\pi R^{*2}}{a^4} \cdot \frac{1}{\frac{\chi}{D^V X^V} + \frac{1-\chi}{D^{Nb} X^{Nb}}} \quad (4.40)$$

Enfin, il est nécessaire de calculer la composition du germe à chaque instant. Deux critères doivent être pris en compte pour ce calcul ; d'une part un critère thermodynamique, c'est à dire qui dépend du produit de solubilité, et d'autre part un critère cinétique, qui dépend du coefficient de diffusion. En effet, le produit de solubilité du niobium dans l'austénite est plus faible que celui du vanadium, ce qui veut dire qu'il précipite plus facilement dans l'austénite. Par contre, comme son coefficient de diffusion est plus faible, on peut croire qu'il va être limité d'un point de vue cinétique. Ainsi, la détermination de la composition du germe est obtenue en maximisant le taux de germination  $dN/dt$ , qui prend à la fois en compte la cinétique et la thermodynamique. Le calcul de cette valeur est effectué en couplant une méthode de Monte Carlo et la méthode de Newton pour calculer le maximum d'une fonction<sup>6</sup>.

### 4.5.1.3 Croissance-Coalescence

#### 4.5.1.3.1 Cas de deux précipités binaires indépendants

De même que dans le cas de la germination, si on traite le cas de deux précipités binaires indépendants, la croissance de chacun de ces carbures se traite à l'aide du même système d'équations présenté dans le chapitre 3.

Par contre, le bilan de matière qui permet de calculer la quantité d'éléments en solution solide est différent :

$$X^i = \frac{X_o^i - X_{VC}^i f_v^{VC} \frac{V_{Fe}}{V_{VC}^{at}} - X_{NbC}^i f_v^{NbC} \frac{V_{Fe}}{V_{NbC}^{at}}}{1 - f_v^{VC} \frac{V_{Fe}}{V_{VC}^{at}} - f_v^{NbC} \frac{V_{Fe}}{V_{NbC}^{at}}} \quad (4.41)$$

où  $X_{VC}^i$  et  $X_{NbC}^i$  sont respectivement les fractions atomiques de l'élément  $i$  dans le carbure de vanadium et dans le carbure de niobium. Il est évident que  $X_{VC}^{Nb}$  et  $X_{NbC}^V$  sont nuls. Par contre, cette expression nous permet de calculer la fraction atomique en solution

<sup>6</sup> Cette méthode n'est pas présentée en détail dans ce document parce que nous ne nous intéressons pas particulièrement au phénomène de germination.

solide du carbone en prenant en compte le carbone qui se trouve dans les carbures de niobium et celui qui se trouve dans les carbures de vanadium.

#### 4.5.1.3.2 Cas d'un précipité ternaire mixte

On rappelle que l'on considère le précipité mixte stœchiométrique comme un mélange de deux précipités stœchiométriques VC et NbC tels que :



La croissance (ou la décroissance) des particules est traitée de la même façon que pour l'alliage ternaire : à chaque pas de calcul on ajoute (ou on supprime) une 'coquille' dont la taille dépend du rayon des particules. Par contre, dans le cas d'un précipité mixte ternaire, il est indispensable de connaître la composition chimique de la 'coquille' en question,  $\chi_c$ . En suivant le même raisonnement exposé dans le chapitre 3, on obtient cette fois un système non linéaire de 5 équations :

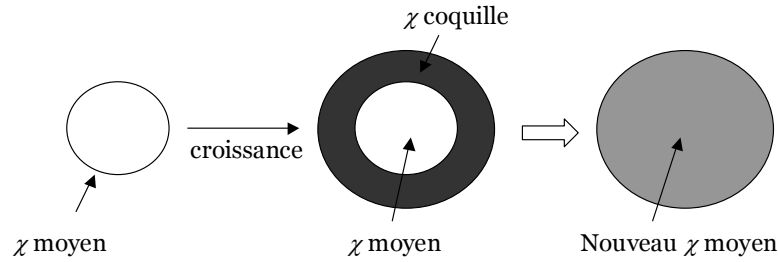
$$\begin{cases} \frac{dR}{dt} = \frac{D^V}{R} \frac{X^V - X_i^V}{\alpha\chi_c/2 - X_i^V} \\ \frac{dR}{dt} = \frac{D^{Nb}}{R} \frac{X^{Nb} - X_i^{Nb}}{\alpha(1-\chi_c)/2 - X_i^{Nb}} \\ \frac{dR}{dt} = \frac{D^C}{R} \frac{X^C - X_i^C}{\alpha/2 - X_i^C} \\ X_i^V X_i^C = \chi_c \cdot K_{VC} \cdot \exp\left(\frac{(1-\chi_c)^2 \Omega_{VNB}^C}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{R_o}{R}\right) \\ X_i^{Nb} X_i^C = (1-\chi_c) \cdot K_{NbC} \cdot \exp\left(\frac{\chi_c^2 \Omega_{VNB}^C}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{R_o}{R}\right) \end{cases} \quad (4.43)$$

où  $\alpha$  représente le rapport du volume atomique moyen de l'austénite et du volume atomique moyen du précipité (V,Nb)C. Les inconnues de ce système sont les trois concentrations à l'interface, la valeur de  $\chi_c$  et la valeur de  $dR/dt$ .

Ce système ne peut pas être résolu de manière analytique simple ; nous avons donc choisi d'utiliser un algorithme de Newton-Raphson pour calculer numériquement les solutions. Le système est résolu à chaque pas de calcul pour chacune des classes de précipités.

Une fois qu'on obtient les solutions pour une classe  $i$ , c'est à dire  $dR/dt$  et  $\chi_c$ , on ajoute (ou on supprime) la coquille et on calcule la nouvelle composition chimique moyenne de la classe (Figure 4.21). En effet, il serait trop compliqué de garder en mémoire pour chaque classe de précipités et pour chaque pas de temps la composition de toutes les coquilles rajoutées. Le calcul d'une composition moyenne par classe de précipités (et donc par taille) suppose l'homogénéisation de la chimie des particules à l'intérieur des précipités. Comme nous l'avons évoqué dans la partie expérimentale, aucun effet de cœur-coquille ou de gradient de concentration dans les précipités n'a été observé en MET, ce qui justifie cette hypothèse. Enfin, ce type d'approche a déjà été utilisé avec succès pour la modélisation de la précipitation de carbonitrides de vanadium dans l'austénite [Maugis 2005].





**Figure 4.21 :** Schéma de la croissance d'une particule : on rajoute une coquille d'une composition donnée, et on considère que l'homogénéisation a lieu immédiatement.

La dernière étape consiste à faire un bilan de masse qui nous permet de calculer la quantité d'éléments d'alliage restante dans la solution solide. Pour ce calcul il est indispensable de connaître la stœchiométrie de chaque élément substitutionnel. Pour simplifier les calculs, on calcule pour chaque élément une stœchiométrie moyenne  $\bar{X}_p$  à partir des stœchiométries des différentes classes de précipités. Les quantités d'éléments en solution solide sont donc données par la relation suivante :

$$X^i = \frac{X_o^i - \bar{X}_p^i f_v \alpha}{1 - f_v \alpha} \quad (4.44)$$

## 4.5.2. Résultats de modélisation

### 4.5.2.1 Distributions de taille initiales pour la modélisation

Comme on a pu le voir dans le chapitre précédant, la distribution initiale en tailles des précipités a une très grande influence sur les résultats de la modélisation de la réversion. Dans cette partie, nous allons expliquer en détail l'obtention des distributions initiales de taille pour les deux scénarios proposés à partir des résultats expérimentaux (coexistence de deux familles de précipités binaires ou une seule famille de précipités ternaires).

#### 4.5.2.1.1 Cas de deux familles de précipités indépendants

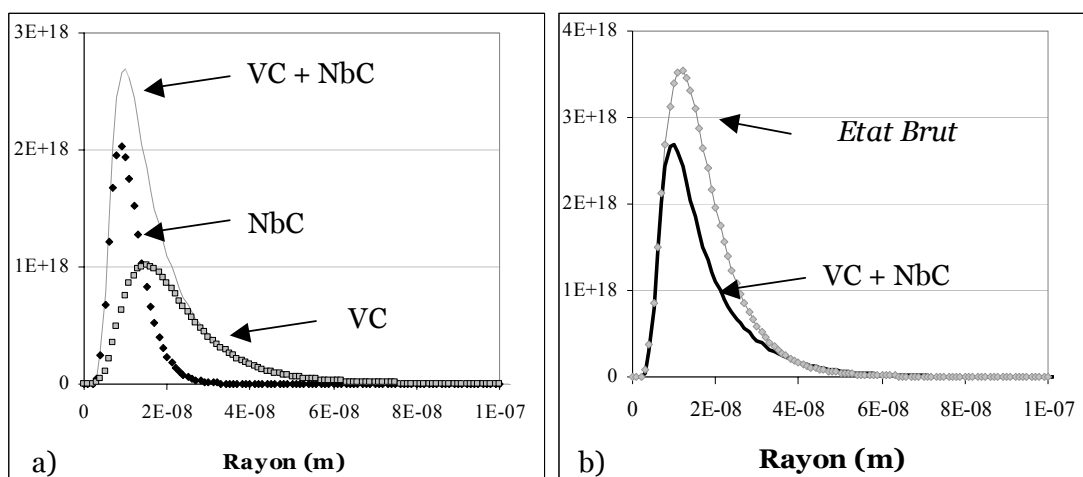
Dans un premier temps nous allons considérer le cas où deux familles de précipités binaires indépendants VC et NbC coexistent : d'une part, les distributions de taille obtenues en mode STEM au MEB sont statistiquement représentatives de la population, mais ne nous permettent pas de déterminer la chimie des particules mesurées ; d'autre part, la MET nous permet de caractériser en taille et en chimie un nombre réduit de particules ; il est donc difficile de trouver des résultats représentatifs pour les deux familles de carbures.

Ainsi, il est indispensable de faire des hypothèses simplificatrices pour la détermination des deux distributions de taille à rentrer dans le modèle pour les simulations. Pour cela, il faut se rappeler que l'alliage quaternaire n'est rien d'autre que l'alliage ternaire auquel on a rajouté du niobium (c'est à dire qu'on a la même quantité initiale de vanadium disponible) et que le traitement de précipitation maximale est identique pour les deux alliages. Ainsi, si on considère que les deux familles de précipités sont indépendantes, on peut penser que la distribution de taille des carbures de vanadium dans l'*Etat Brut* de l'alliage quaternaire va être identique à celle des carbures de vanadium dans l'*Etat Brut* l'alliage ternaire (c'est à dire la distribution initiale utilisée pour les simulations de réversion présentées dans le chapitre 3). Cette distribution sera normée à la fraction volumique de VC mesurée expérimentalement

sur l'*Etat Brut* de l'alliage FeCVNb, pour obtenir la distribution de taille des carbures de vanadium de cet état (Figure 4.22.a).

Dans le cas des carbures de niobium, nous avons créé une distribution bi-modale qui prend en compte les deux populations de particules observées expérimentalement. D'une part, les grosses particules sont décrites par la distribution de taille et la fraction volumique obtenues en MEB en mode BSE sur l'état *BDR*. D'autre part, les petites particules sont décrites par la distribution de taille obtenue en mode STEM au MEB pour l'état *BDR* ; et leur fraction volumique est déduite de la différence entre la fraction volumique de l'*Etat Brut* et la fraction volumique des grosses particules (ce qui implique que la fraction volumique des grosses particules n'évolue pas lors du traitement à 800°C). La somme de ces deux distributions (qui conduit évidemment à la fraction volumique obtenue après dissolution électrolytique de l'*Etat Brut*) est présentée sur la Figure 4.22.a. On remarque que, même si les grosses particules représentent la moitié de la fraction volumique, l'énorme différence de rayon moyen entre les deux populations, les rend 'invisibles' sur le tracé  $N = f(R)$ .

La construction d'une distribution de taille bi-modale présentée ci-dessus repose sur l'hypothèse que la distribution de taille, et donc le rayon moyen des carbures NbC, restent constants lors du traitement de précipitation maximale. Afin de vérifier la validité de cette hypothèse, nous avons utilisé le modèle présenté dans le chapitre 3 pour simuler l'évolution de l'état de précipitation de l'état *BDR* lors d'une réversion à 800°C pendant 10 jours<sup>7</sup>. Les résultats obtenus montrent que la forme de la distribution de taille ne change pratiquement pas : le rayon moyen évolue de moins de 1%.



**Figure 4.22 :** Distributions initiales de l'*Etat Brut* dans le cas de deux précipités binaires indépendants. a) La distribution de NbC est une distribution bi-modale qui prend en compte les grosses particules caractérisées en MEB (ces grosses particules n'apparaissent pas sur le graphique présenté parce que leur densité est très faible par rapport à celle des petites particules). La distribution de VC correspond à la distribution obtenue pour l'*Etat Brut* de l'alliage FeCV ; b) Comparaison de la distribution obtenue en faisant la somme de l'*Etat Brut* de l'alliage ternaire FeCV et de l'état *BDR* de l'alliage quaternaire FeCVNb avec la distribution obtenue expérimentalement pour l'*Etat Brut* de l'alliage quaternaire normée à la même fraction volumique.

Enfin, pour vérifier si l'approximation faite est pertinente, on peut ajouter la distribution de taille des carbures VC, à celle des carbures NbC, et comparer la distribution obtenue à

<sup>7</sup> Cette simulation a été effectuée en prenant une énergie d'interface de 0.5 J.m<sup>-2</sup> et des valeurs de la littérature pour les autres paramètres : le coefficient de diffusion proposé par [Geise 1985] et le produit de solubilité proposé par [Narita 1975]. Les valeurs de tous les autres paramètres sont les mêmes que celles qui seront montrées dans la suite de ce chapitre.

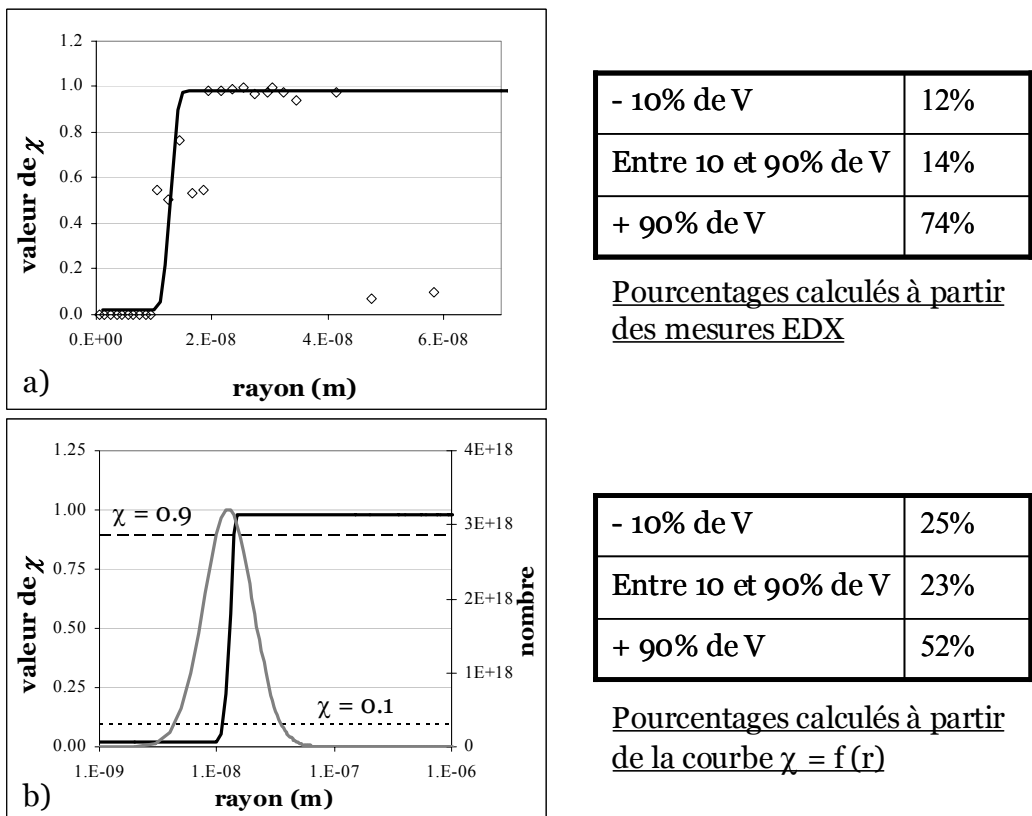
celle obtenue en MEB STEM pour l'*Etat Brut* de l'alliage quaternaire (Figure 4.22.b). Les deux distributions conduisent à un rayon moyen qui est environ le même, par contre la densité de petits précipités est différente. Cette différence est sûrement due à la présence de particules ayant un rayon de l'ordre de 50 nm dans l'*Etat Brut* du ternaire, qui ne sont pas retrouvées dans les images effectuées sur l'*Etat Brut* du quaternaire, soit parce qu'elles n'existent pas, soit parce qu'elles n'ont pas été détectées dans les micrographies effectuées. Cette distribution 'calculée' reste toutefois très proche de la réalité, et valide l'approche proposée pour la suite en modélisation.

#### 4.5.2.1.2 Existence d'une seule famille de précipités mixtes

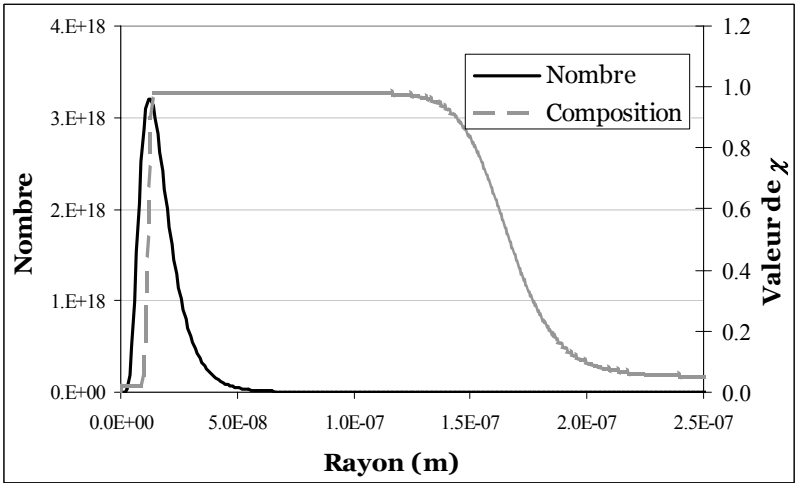
Dans le cas de l'existence d'une seule famille de précipités, la distribution initiale sera évidemment la distribution de taille obtenue en MEB STEM (ou en MET HAADF) pour l'*Etat Brut* du quaternaire normée de façon à obtenir la fraction volumique obtenue par dosage de phases précipitées. Par contre, il est nécessaire d'accorder une valeur de  $\chi$  à chacune des classes de taille de la distribution, pour prendre en compte la chimie des particules, et la corrélation entre la taille et la chimie. Afin d'obtenir une distribution continue de la valeur de  $\chi$  en fonction du rayon, nous avons modélisé les résultats obtenus par analyse EDX (section 4.3.3.2) par une fonction de type  $\chi = 1 - \exp(-k R^n)$ . Le résultat obtenu avec  $k = 3.813 \cdot 10^{-15}$  et  $n = 12.54$  est présenté et comparé aux valeurs expérimentales dans la Figure 4.23.a. Nous avons forcé artificiellement les précipités à être mixtes, ainsi aucun des deux constituants ne peut être présent à moins de 2 % atomique.

On remarque que la fonction choisie reproduit bien la réalité : les petites particules sont riches en niobium, les grosses sont riches en vanadium, et le passage d'un cas à l'autre se fait dans une gamme de rayons très étroite. Cependant, le fait d'avoir une gamme de rayons étroite pour les particules mixtes ne veut pas forcément dire qu'il y a peu de particules mixtes, pour cela il faut tenir aussi compte du nombre (densité) de particules en fonction de leur rayon.

La Figure 4.23.b superpose sur le même graphique la distribution de taille des particules de l'*Etat Brut* et la corrélation entre leur chimie et leur taille. A partir de ces deux courbes il est possible de calculer le pourcentage de particules pour une chimie donnée : dans la Figure 4.23 nous présentons le pourcentage des particules qui contiennent moins de 10% de vanadium, des particules qui contiennent entre 10 et 90% de vanadium, et des particules contenant plus de 90% de vanadium. L'accord entre ces résultats et ceux obtenus à partir des points expérimentaux est satisfaisant : dans les deux cas on retrouve que la majorité des particules est riche en vanadium.



**Figure 4.23 :** Corrélation entre la chimie et la taille des particules de l'Etat brut obtenue en couplant le mode HAADF à l'analyse EDX au MET. a) Comparaison entre les points expérimentaux et la modélisation proposée :  $\chi = 1 - \exp(-k R^n)$  avec  $k = 3.813 \times 10^{-15}$  et  $n = 12.54$  ; b) Distribution de taille des particules de l'Etat Brut et évolution de leur chimie.



**Figure 4.24 :** Distribution initiale de taille de l'Etat Brut utilisée pour la modélisation et qui conduit à la fraction volumique déterminée par dosage de phases précipitées. On représente le nombre de particules et la valeur de  $\chi$  (fraction de vanadium dans le précipité) en fonction du rayon. Notons qu'on a introduit dans la distribution les grosses particules de NbC déterminées expérimentalement sur l'état BDR en leur accordant arbitrairement une valeur de  $\chi$  égale à 0.05, ce qui explique l'évolution de la composition chimique pour les grands rayons.

Dans ce cas, on peut aussi prendre en compte les grosses particules de niobium qui existent dans l'état *BDR*. Pour cela, nous avons ajouté la distribution de taille de l'*Etat Brut* à celle des grosses particules, auxquelles on attribue arbitrairement une valeur de  $\chi$  égale à 0.05. Pour calculer la valeur de la composition qui en résulte, nous avons fait la moyenne de la valeur de  $\chi$  des deux distributions. La Figure 4.24 montre la distribution de tailles des particules et la valeur de  $\chi$  pour chacune des particules : on constate que la plus grande partie des particules sont soit riches en vanadium, soit riches en niobium. Ce cas se rapproche donc du cas de deux familles de carbures binaires indépendants.

#### 4.5.2.2 Paramètres thermodynamiques

##### 4.5.2.2.1 Coexistence de deux familles de précipités binaires

Chacun des carbures est traité avec le modèle présenté dans le chapitre 3 ; ainsi l'influence des paramètres sur l'évolution de l'état de précipitation sera évidemment la même que celle présentée dans le cas de l'alliage ternaire. Aucune étude paramétrique ne sera donc présentée pour ce scénario.

|                                                      |                                                      |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Masse molaire niobium                                | 92.91 g.mol <sup>-1</sup>                            |
| Masse molaire vanadium                               | 50.94 g.mol <sup>-1</sup>                            |
| Masse molaire carbone                                | 12,01 g.mol <sup>-1</sup>                            |
| Masse molaire fer                                    | 55.85 g.mol <sup>-1</sup>                            |
| D <sub>0</sub> niobium                               | 8.3 10 <sup>-5</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> |
| D <sub>0</sub> vanadium                              | 0.1 10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> |
| D <sub>0</sub> carbone                               | 1 10 <sup>-5</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>   |
| Energie d'activation diffusion niobium               | 266500 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>          |
| Energie d'activation diffusion vanadium              | 240000 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>          |
| Energie d'activation diffusion carbone               | 137500 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>          |
| Paramètre maille de NbC                              | 4.471 10 <sup>-10</sup> m                            |
| Paramètre maille de VC                               | 4.165 10 <sup>-10</sup> m                            |
| Paramètre maille de (V,Nb)C                          | 4.219 10 <sup>-10</sup> m                            |
| Energie d'interface de NbC                           | 0.5 J.m <sup>-2</sup>                                |
| Energie d'interface de V <sub>6</sub> C <sub>5</sub> | 0.4 J.m <sup>-2</sup>                                |
| Energie d'interface de (V,Nb)C                       | 0.5 J.m <sup>-2</sup>                                |
| Log (Ks) NbC (en % poids)                            | - 7900/T(K) + 3.42                                   |
| Log (Ks) V <sub>6</sub> C <sub>5</sub> (en % poids)  | -5531/T(K) + 3.685                                   |
| Log (Ks) VC (en % poids)                             | - 9500/T(K) + 6.72                                   |
| Paramètre d'interaction                              | 30090 J.mol <sup>-1</sup>                            |

**Tableau 4.6 :** Paramètres physiques et thermodynamiques utilisés pour la simulation de la réversion dans l'alliage FeCVNb. Sont reportés les paramètres utilisés pour les deux cas extrêmes envisagés : la coexistence de deux familles de précipités binaires ou l'existence d'une seule famille de précipités ternaires. Plus d'explications sur le choix des différentes valeurs sont données dans le texte.

Pour traiter les carbures de vanadium, nous avons conservé exactement les mêmes paramètres déterminés et utilisés pour la précipitation de V<sub>6</sub>C<sub>5</sub> dans l'alliage FeVC. Par contre, dans le cas des carbures de niobium, nous avons pris des valeurs de la littérature pour

NbC stœchiométrique. Comme on l'a vu dans le chapitre 3, l'énergie d'interface n'a pas une grande influence lors des phénomènes de réversion : elle a été arbitrairement choisie égale à  $0.5 \text{ J.m}^{-2}$ . D'une part, cette valeur est cohérente avec les valeurs données pour un précipité incohérent ; d'autre part, elle a été volontairement choisie légèrement supérieure à celle de VC pour respecter les résultats des calculs présentés dans le chapitre 1. Nous avons choisi le coefficient de diffusion de vanadium proposé par Geise et Herzig [Geise 1985] ; le coefficient de diffusion du carbone proposé par Gladman [Gladman 1997], et le produit de solubilité de NbC proposé par Narita [Narita 1975]. L'ensemble de ces paramètres est résumé dans le Tableau 4.6.

#### 4.5.2.2.2 Cas d'une famille de précipités ternaires mixtes

Les données concernant les carbures ternaires sont rares dans la littérature, et dépendent souvent de leur composition chimique ; c'est le cas notamment du paramètre de maille, et donc du volume atomique moyen.

Le paramètre de maille peut être évalué grâce à une simple loi de mélange :

$$a_{(V,Nb)C} = \chi a_{VC} + (1 - \chi) a_{NbC} \quad (4.45)$$

Le volume atomique est déduit simplement du paramètre de maille en considérant un carbure stœchiométrique.

Par un souci de simplicité ces valeurs seront considérées comme étant constantes pendant le phénomène de réversion, et sont calculées avec la valeur de  $\chi$  obtenue par dosage de phases précipitées sur l'*Etat Brut* (qui est égale à 0.87).

L'énergie d'interface du précipité ternaire a été arbitrairement choisie égale à 0.5, pour prendre en compte l'incohérence des particules.

Comme nous l'avons vu dans l'analyse thermodynamique du système (section 4.4), il nous faut connaître les produits de solubilité des carbures binaires stœchiométriques et le paramètre d'interaction  $\Omega_{VNb}^C$ . Nous avons choisi d'utiliser les produits de solubilités donnés par Narita [Narita 1975], et la valeur du paramètre d'interaction proposée par Inoue *et al.* [Inoue 2001]. Tous les autres paramètres restent les mêmes que pour le cas précédent et sont résumés dans le Tableau 4.6.

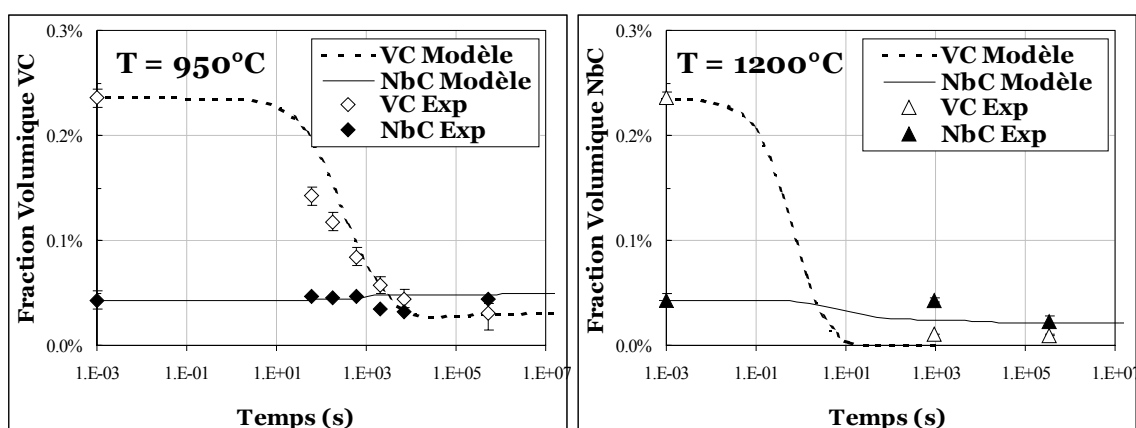
#### 4.5.2.3 Confrontation aux résultats expérimentaux

##### 4.5.2.3.1 Hypothèse de la coexistence de deux précipités binaires

La Figure 4.25 présente la confrontation des résultats expérimentaux avec les prédictions du modèle pour l'évolution de la fraction volumique des deux familles de carbures considérées lors de la réversion à 950 et 1200°C.

Dans le cas de VC<sub>x</sub>, le modèle prédit que tout le vanadium est en solution solide après un traitement long de réversion à 1200°C, alors qu'expérimentalement il est encore possible de trouver du vanadium en phase précipitée (Figure 4.25). Cette quantité faible de vanadium qui reste présente dans les précipités se trouve sûrement dans les précipités riches en niobium, qui sont considérés par le modèle comme des précipités binaires de NbC.

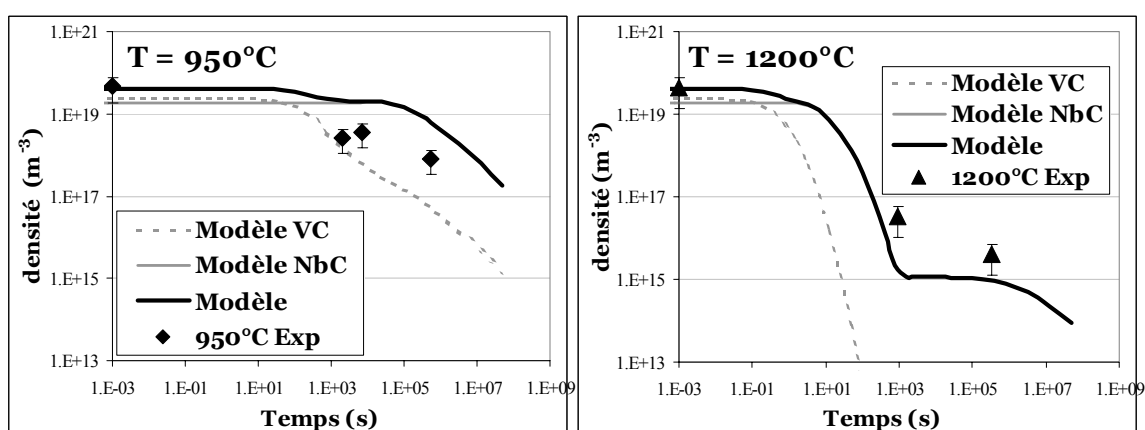
Dans le cas de NbC, la Figure 4.25 montre que lors du traitement de réversion à 950°C, la fraction volumique n'évolue pratiquement pas, et elle a même tendance à monter légèrement. Cette tendance est le résultat d'une valeur un peu trop faible de la mesure de la quantité de niobium en phase précipitée de l'*Etat Brut*.



**Figure 4.25 :** Evolution des fractions volumiques de VC et de NbC calculées par le modèle PreciSo (courbes) sur l'alliage FeCVNb lors de réversions isotherme à deux températures différentes : a)  $T = 950^{\circ}\text{C}$  et b)  $T = 1200^{\circ}\text{C}$ . Les calculs sont effectués en considérant la coexistence de deux familles de précipités bianires. Les points indiquent les valeurs déduites des dosages de phases précipitées.

Hormis les deux détails évoqués ci-dessus, l'accord obtenu entre les prédictions et les résultats expérimentaux est très satisfaisant, et ceci pour les deux carbures étudiés. La cinétique de réversion, ainsi que la valeur du plateau d'équilibre sont bien reproduites par les simulations. Ce résultat est très important parce qu'il valide le produit de solubilité choisi pour le carbure de niobium stœchiométrique, mais aussi parce qu'il confirme que le produit de solubilité de  $\text{V}_6\text{C}_5$  dans l'austénite, déterminé dans le cas de l'alliage ternaire FeCV, peut être utilisé pour décrire correctement l'évolution des carbures de vanadium dans l'alliage quaternaire.

La Figure 4.26 présente l'évolution de la densité de carbures de vanadium et de la densité de carbures de niobium obtenue en simulant les traitements de réversion à partir de l'Etat Brut. On peut voir que la densité de VC initiale est supérieure à la densité initiale de NbC. Par contre, pour les deux températures, la densité de VC diminue beaucoup plus rapidement que celle de NbC et devient négligeable pour des temps supérieurs à 1000 s à  $950^{\circ}\text{C}$  et pour des temps supérieurs à 10 s à  $1200^{\circ}\text{C}$ .



**Figure 4.26 :** Evolution de la densité de précipités de VC et de NbC dans l'alliage FeCVNb obtenue par la simulation de la réversion de l'Etat Brut à 950 et  $1200^{\circ}\text{C}$ . On présente aussi la somme des deux densités qui représente la densité totale de précipités. Les points représentent les valeurs calculées à partir des données expérimentales.

Dans le cas du traitement de réversion à  $1200^{\circ}\text{C}$ , on remarque une évolution de la densité de carbures NbC qui se fait en deux parties. En effet, la densité chute une première

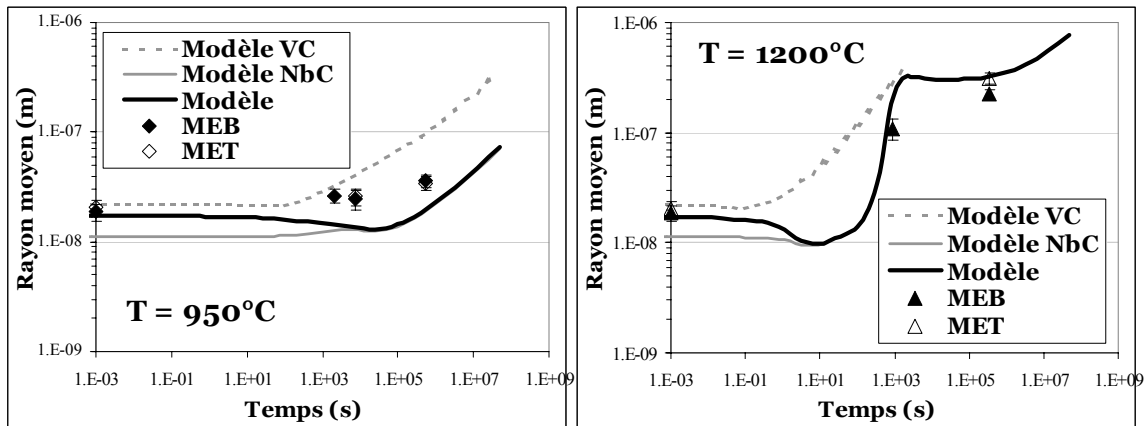
fois jusqu'à atteindre un plateau, puis elle diminue à nouveau. Cette évolution est la conséquence de la distribution initiale qui est constituée de deux populations de taille très différentes. Ainsi, au début de la réversion, les petites particules vont se dissoudre et la densité de NbC va diminuer jusqu'à atteindre un plateau lors de la disparition totale des petites particules. Ensuite, les grosses particules vont atteindre le régime de coalescence, et la densité va diminuer à nouveau. Cette évolution des deux populations de carbures NbC va avoir aussi des conséquences sur l'évolution du rayon moyen comme on le verra par la suite.

Nous avons également reporté la somme des deux densités, pour la comparer aux valeurs calculées à partir des résultats expérimentaux grâce à la formule proposée dans le chapitre 3 :

$$\text{densité} = \frac{f_v \sum_i N_i}{\frac{4}{3} \pi \sum_i N_i R_i^3} \quad (4.46)$$

L'accord entre les prédictions du modèle et les valeurs calculées est satisfaisant. Une étude expérimentale plus détaillée serait nécessaire pour pouvoir comparer les prédictions de l'évolution de la densité des carbures VC et des carbures NbC.

Enfin, la Figure 4.27 présente l'évolution des rayons moyens des particules pendant la simulation des traitements de réversion. Le modèle fournit l'évolution des rayons moyens des carbures de vanadium et des carbures de niobium indépendamment (traits gris) ; à partir de ces valeurs, et grâce à la densité de précipités, il est possible de calculer le rayon moyen de toutes les particules (trait noir), qui est comparable au rayon moyen déduit de la distribution de taille mesurée en MEB en mode STEM.



**Figure 4.27 :** Evolution du rayon moyen des précipités calculée par le modèle PreciSo (courbes) sur l'alliage FeCVNb pour une réversion isotherme à deux températures : 950 et 1200°C. Pour chaque température on représente l'évolution du rayon moyen de VC et de NbC, ainsi que l'évolution du rayon moyen de toutes les particules. Les points indiquent les valeurs déduites des observations microscopiques sans tenir compte de la chimie.

L'évolution du rayon moyen des carbures de vanadium présente la même évolution observée dans le cas de l'alliage ternaire : à savoir le rayon moyen diminue légèrement avant d'augmenter pour atteindre un régime de coalescence. Dans le cas du traitement à 1200°C, le rayon moyen de VC chute quand les particules sont totalement dissoutes.

Par contre, dans le cas des carbures de niobium, l'évolution présente quelques différences à cause du caractère bi-modal de la distribution de taille. Par exemple, lors de la



réversion à 1200°C, le rayon commence par diminuer légèrement puis augmente brusquement pour atteindre un palier autour de 200 nm ; cette augmentation du rayon moyen est la conséquence de la disparition des petites particules de la distribution initiale. Le palier correspond à la croissance de la deuxième population, c'est à dire aux grosses particules. Enfin, les grosses particules atteignent le domaine de coalescence, et le rayon moyen augmente à nouveau.

Pour comprendre l'évolution du rayon moyen total, c'est à dire le rayon moyen de toutes les particules confondues, il convient de regarder l'évolution de la densité des précipités (Figure 4.26). En début de cinétique, le rayon moyen est de l'ordre du rayon moyen des carbures de vanadium qui sont majoritaires. Par contre, quand la densité des carbures de vanadium diminue, le rayon moyen tend vers le rayon moyen des carbures de niobium. Comme la densité des carbures VC devient négligeable, en fin de cinétique l'évolution du rayon moyen est identique à l'évolution du rayon moyen des carbures de niobium.

Les prédictions obtenues en faisant l'hypothèse de la coexistence de deux familles indépendantes de carbures binaires permettent d'obtenir un accord très satisfaisant avec les données expérimentales. Par contre ce modèle simple ne permet pas de décrire la composition chimique des particules et leur évolution. Pour ce faire il est indispensable de considérer le cas d'une famille de précipités ternaires mixtes.

#### 4.5.2.3.2 Cas d'une seule famille de précipités ternaires

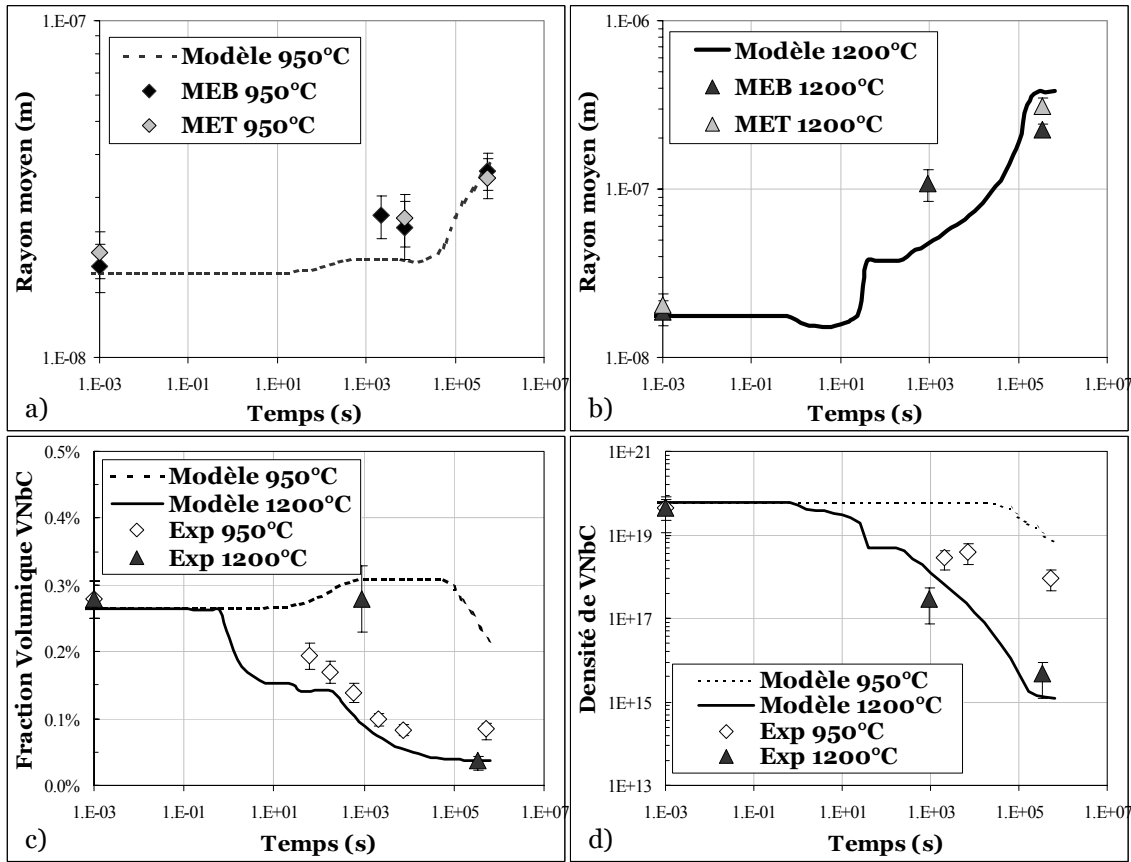
La résolution du système d'équations (4.43) s'avère très difficile même en utilisant l'algorithme de Newton Raphson. En effet, ce type de résolution de systèmes d'équations non linéaires peut être très efficace à condition de disposer d'une solution approchée proche de la solution réelle, qui, dans notre cas, est difficile à obtenir. Le système a cependant été résolu avec les paramètres présentés dans le Tableau 4.6 et une valeur approchée de  $\chi$  arbitrairement choisie égale à 0.01. A partir de cette valeur, il est possible, moyennant l'hypothèse d'un profil de concentration en carbone plat, de calculer les valeurs des autres inconnues du système. Les 5 valeurs obtenues par cette méthode ont été choisies comme valeurs initiales pour l'algorithme de Newton-Raphson.

Les Figure 4.28.a et b comparent les évolutions du rayons moyens prédites par le modèle aux valeurs expérimentales obtenues par MEB et par MET. Dans le cas de la réversion à 1200°C, on retrouve une discontinuité dans l'évolution du rayon moyen, qui est une conséquence du caractère bi-modal de la distribution de taille initiale (on ajoute les grosses particules riches en Nb caractérisées sur l'état *BDR* aux particules caractérisées en MEB et en Met sur l'*Etat Brut*). Lors du traitement de réversion à 1200°C, les petites particules deviennent très instables et se dissolvent rapidement : la discontinuité apparaît quand toutes les petites particules disparaissent.

On constate que l'accord entre les prédictions et les valeurs expérimentales obtenues en microscopie électronique est satisfaisant pour les deux températures de réversion.

Par contre, l'accord entre les prédictions de l'évolution de la fraction volumique de précipités et les valeurs expérimentales (obtenues par dosage de phases précipitées) est moins satisfaisant (Figure 4.28.c). Dans le cas d'une réversion à 950°C, les valeurs expérimentales montrent que la fraction volumique précipitée diminue, alors que les simulations prédisent d'abord une augmentation, suivie effectivement d'une diminution importante. Ce désaccord pourrait s'expliquer par la valeur de la quantité de niobium

précipité mesurée sur l'*Etat Brut*, qui semble être faible pour la température de traitement<sup>8</sup>. Dans le cas d'une réversion isotherme à 1200°C, les prédictions du modèle sont en accord avec la fraction volumique déduite des mesures expérimentales pour le temps de maintien long.

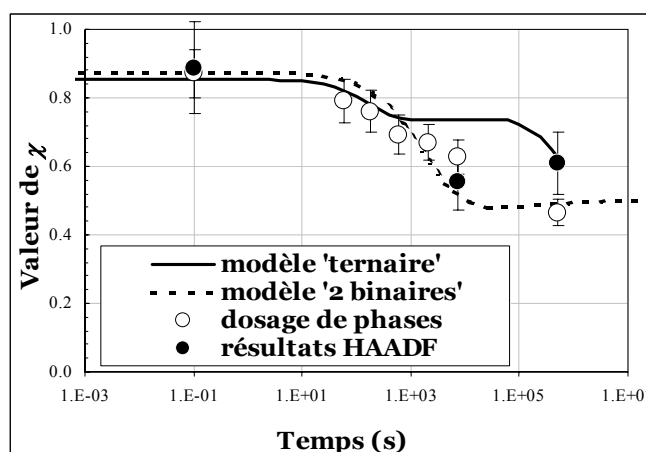


**Figure 4.28 :** Simulations de l'évolution de l'état de précipitation de l'Etat Brut de l'alliage FeCVNb, obtenues en considérant une seule famille de précipités mixtes, lors d'une réversion isotherme à deux températures : 950 et 1200°C. a) Evolution du rayon moyen des précipités à 950°C ; b) Evolution du rayon moyen des précipités à 1200°C : l'accord entre les prédictions et les résultats expérimentaux est satisfaisant pour les deux températures ; c) Evolution de la fraction volumique précipitée : seule la valeur obtenue après un traitement long à 1200°C est bien reproduite par les simulations ; d) Evolution de la densité de précipités.

Enfin, la Figure 4.28.d présente l'évolution de la densité de précipités et la compare aux valeurs déduites des mesures de fraction volumique et de rayon moyen. Le modèle permet de reproduire les tendances attendues, mais l'évolution de la densité n'est pas continue.

Le modèle d'une seule famille de précipités ternaires mixtes permet de prédire l'évolution de la composition chimique des particules. La Figure 4.29 compare les résultats de simulation à l'évolution de la 'chimie' moyenne de l'état de précipitation déduite des mesures de dosages de phases précipitées (résultats présentés dans la Figure 4.20.b). Dans la Figure 4.29 on représente d'une part l'évolution prédite pour une famille de précipités ternaires, et d'autre part, l'évolution calculée à partir des prédictions obtenues en considérant la coexistence de deux familles de précipités binaires.

<sup>8</sup> On rappelle qu'en considérant deux familles de précipités binaires indépendantes, les simulations prédisaient aussi une légère augmentation de la fraction volumique de NbC lors de la réversion à 950°C.



**Figure 4.29 :** Evolution de la valeur de  $\chi$  lors d'une réversion à 950°C. On compare les prédictions obtenues en considérant une seule famille de précipités ternaires aux valeurs déduites des résultats de dosages de phases précipitées et des analyses d'images HAADF. On représente aussi l'évolution de  $\chi$  calculée à partir des prédictions obtenues en considérant la coexistence de deux familles de précipités binaires. On peut noter que cette approche permet de mieux décrire l'évolution des résultats expérimentaux.

Les deux évolutions de  $\chi$  obtenues sont différentes, mais permettent de décrire de façon satisfaisante l'évolution des mesures expérimentales. Cependant, on remarque que l'évolution prédite avec l'hypothèse simplificatrice de la coexistence de deux familles de précipités binaires permet de mieux reproduire les résultats obtenus par le dosage des phases précipitées.

#### 4.5.3. Synthèse de la modélisation.

Nous avons proposé deux modèles qui permettent de prédire l'évolution de l'état de précipitation pour deux types de systèmes dans l'alliage FeCVNb : (i) la coexistence de deux familles de précipités binaires et (ii) l'existence d'une seule famille de précipités ternaires mixtes.

Le modèle qui considère une seule famille de précipités ternaires permet de reproduire les tendances d'évolution, mais l'accord entre les simulations et les résultats expérimentaux n'est pas parfait. De plus, l'évolution des différents paramètres présente beaucoup de discontinuités. Il est probable que ces problèmes soient liés à la résolution du système d'équation de la croissance par l'algorithme de Newton Raphson, et à la difficulté pour trouver une solution approchée initiale.

Les prédictions obtenues en faisant l'hypothèse de la coexistence de deux familles indépendantes de carbures binaires permettent d'obtenir un accord très satisfaisant avec les données expérimentales, à l'aide d'un modèle simple et rapide. Ce modèle permet également de calculer une composition chimique moyenne de l'état de précipitation qui est en accord avec les données expérimentales.

Dans la suite de ces travaux, il serait intéressant de complexifier le modèle de deux familles binaires, en considérant cette fois deux familles ternaires indépendantes, avec d'une part, une famille riche en vanadium, et d'autre part, une famille riche en niobium. Cette approche pourrait nous permettre de mieux reproduire l'évolution de la fraction de vanadium précipité, et ce notamment à haute température.

## 4.6. Conclusions du chapitre

Dans ce chapitre nous avons caractérisé et modélisé l'évolution de l'état de précipitation lors de la réversion à 950°C et à 1200°C d'un alliage modèle FeCVNb de haute pureté.

Une étude bibliographique nous a permis de choisir deux hypothèses sur la nature chimique des particules :

- Coexistence de deux familles de précipités binaires VC et NbC
- Existence d'une famille de précipités mixtes homogènes

Les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation sont les mêmes que celles présentées dans le chapitre 2, couplées à l'analyse EDX en MET pour obtenir la chimie des particules. Il est important de remarquer que la cohérence des résultats préliminaires obtenus par l'analyse de l'intensité HAADF montrent les potentialités de cette technique en tant qu'outil rapide et semi-automatique de caractérisation de la composition chimique des particules.

Les principaux résultats concernant l'état de précipitation et son évolution sont les suivants :

- Les particules sont incohérentes et quasi-sphériques.
- Les particules sont soit très riches en vanadium, soit très riches en niobium, quelle que soit la température. Aucune structure de type cœur-coquille n'a été détectée.
- La fraction volumique précipitée a été calculée dans le cas des deux scénarios possibles : une famille de précipités ternaires mixtes ou deux familles de carbures binaires indépendants.
- Plus la température de réversion est élevée, plus les précipités grossissent et s'enrichissent en niobium.

Nous avons proposé deux modèles qui permettent de prédire l'évolution de l'état de précipitation dans l'alliage FeCVNb suivant les deux hypothèses émises : (i) la coexistence de deux familles de précipités binaires et (ii) l'existence d'une seule famille de précipités ternaires mixtes.

Les prédictions obtenues en faisant l'hypothèse de la coexistence de deux familles indépendantes de carbures binaires permettent d'obtenir un accord très satisfaisant avec les données expérimentales, à l'aide d'un modèle simple et rapide. Ce modèle permet également de calculer une composition chimique moyenne de l'état de précipitation qui est en accord avec les données expérimentales.

Néanmoins, il serait intéressant de perfectionner par la suite l'approche de modélisation d'un précipité ternaire mixte pour pouvoir considérer deux familles de précipités ternaires, l'une riche en vanadium, et l'autre riche en niobium et mieux prédire la quantité de vanadium précipité lors des traitements à haute température.



## **Chapitre 5 : Application aux cinétiques de réversion d'une nuance industrielle.....141**

### **5.1. Acier à ressorts : nuance 60SiCrV7+Nb .....142**

- 5.1.1. Composition de la nuance ..... 142
- 5.1.2. Rôle du microalliage dans la nuance choisie ..... 142
- 5.1.3. Etudes préalables sur cette nuance..... 144

### **5.2. Traitements thermiques et techniques expérimentales .....145**

- 5.2.1. Traitements thermiques effectués ..... 145
- 5.2.2. Méthodes expérimentales ..... 146

### **5.3. Résultats et discussion..... 148**

- 5.3.1. Microstructure et taille de grain ..... 148
- 5.3.2. Evolution de la fraction précipitée ..... 150
- 5.3.3. Etude microscopique de l'état de précipitation ..... 152
- 5.3.4. Synthèse de l'étude expérimentale..... 161

### **5.4. Modélisation de la réversion de la nuance 60SiCrV7 + Nb .....162**

- 5.4.1. Comparaison de la modélisation et des résultats expérimentaux ..... 162
- 5.4.2. Influence de la composition et du rayon moyen ..... 164
- 5.4.3. Perspectives pour la modélisation de la réversion ..... 170

### **5.5. Conclusions du chapitre .....170**



# Chapitre 5 : Application aux cinétiques de réversion d'une nuance industrielle.

Le cycle de fabrication des ressorts utilisés à l'état trempé-revenu comporte une étape d'austénitisation avant la trempe. Lors de cette étape, l'état de précipitation joue un rôle prépondérant sur le contrôle de la taille de grain austénitique. Nous avons donc choisi d'appliquer le modèle de réversion proposé à une nuance d'acier destinée à la fabrication des ressorts, couramment utilisée à Ascometal.

Un des objectifs du microalliage dans ce type d'aciers est de former des carbonitrides qui permettent d'épingler les joints de grains, et donc d'éviter la croissance du grain lors de l'austénitisation à haute température. Pour cela, l'état de précipitation doit être contrôlé et ne doit pas trop évoluer avec la température.

L'intérêt de pouvoir prédire l'évolution de l'état de précipitation lors de ces traitements réside dans le fait de (i) prédire les températures d'austénitisation optimales, (ii) optimiser la composition des nuances industrielles, (iii) à terme relier l'état de précipitation aux propriétés mécaniques de l'acier.

Dans un premier temps nous présenterons la nuance choisie et le contexte de l'étude ; ensuite nous présenterons la méthodologie et les résultats de la caractérisation expérimentale de l'état de précipitation et de son évolution lors des réversions. Enfin, nous présenterons les prédictions obtenues par le modèle, en portant un intérêt particulier sur les hypothèses nécessaires pour cette modélisation et sur les pistes d'amélioration à utiliser par la suite.



## 5.1. Acier à ressorts : nuance 60SiCrV7+Nb

### 5.1.1. Composition de la nuance

Le Tableau 5.1 présente la composition chimique de la nuance 60SiCrV7 d'après la norme française NF EN 10089 [AFNOR 2003b]. Cette nuance se caractérise par une teneur en carbone élevée (de l'ordre de 0.6%) ainsi qu'un microalliage en vanadium.

| C         | Si        | Mn        | Cr        | S      | P      | V         |
|-----------|-----------|-----------|-----------|--------|--------|-----------|
| 0.56-0.64 | 1.50-2.00 | 0.70-1.00 | 0.20-0.40 | <0.025 | <0.025 | 0.10-0.20 |

**Tableau 5.1 :** Composition chimique de la nuance 60SiCrV7 selon la norme française NF EN 10089. Les valeurs présentées sont exprimées en % massique.

La nuance 60SiCrV7 + Nb, étudiée dans ce travail, est une nuance dérivée de la nuance présentée ci-dessus, qui présente un microalliage supplémentaire au niobium. L'addition supplémentaire de niobium permet d'affiner le grain par rapport à une nuance 60SiCrV7, et permet de conserver une taille de grain fine (indice ASTM supérieur ou égal à 11) jusqu'à des températures d'austénitisation de 940°C [Mougin 2004].

Le Tableau 5.2 présente la composition chimique de la coulée étudiée : il s'agit d'un acier hypo-eutectoïde proche de la composition eutectoïde. Un intérêt particulier est porté sur la quantité d'éléments de microalliage qui peuvent conduire à la formation de carbures ou de nitrures, c'est à dire le vanadium, le niobium, et le titane ; ainsi que sur la teneur en carbone et en azote de la nuance.

| C     | Si    | Mn    | Cr    | V     | Nb    | Ti     | N* |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|----|
| 0.594 | 1.621 | 0.802 | 0.224 | 0.152 | 0.015 | 0.0025 | 75 |

**Tableau 5.2 :** Composition de la nuance industrielle étudiée. Toutes les valeurs sont exprimées en % massique, sauf celles marquées avec un astérisque, qui sont exprimées en ppm massique.

On remarque que les teneurs en vanadium et en niobium de la nuance industrielle sont très proches des teneurs en vanadium et en niobium des alliages modèles étudiés dans les chapitres précédents. Par contre, l'analyse chimique de la nuance industrielle présente des teneurs non négligeables en titane (élément résiduel) et en azote. La présence de ces deux éléments qui précipitent à haute température, peuvent entraîner une modification de la nature des précipités formés, et de la cinétique de précipitation.

### 5.1.2. Rôle du microalliage dans la nuance choisie

La nuance choisie est utilisée pour la fabrication de ressorts à l'état trempé-revenu. Le cycle thermique subi par cette nuance est présenté schématiquement sur la Figure 5.1. Il est composé de trois étapes principales : le laminage à chaud, le traitement d'austénitisation isotherme et le revenu isotherme de la martensite. Nous allons par la suite décrire ces étapes,

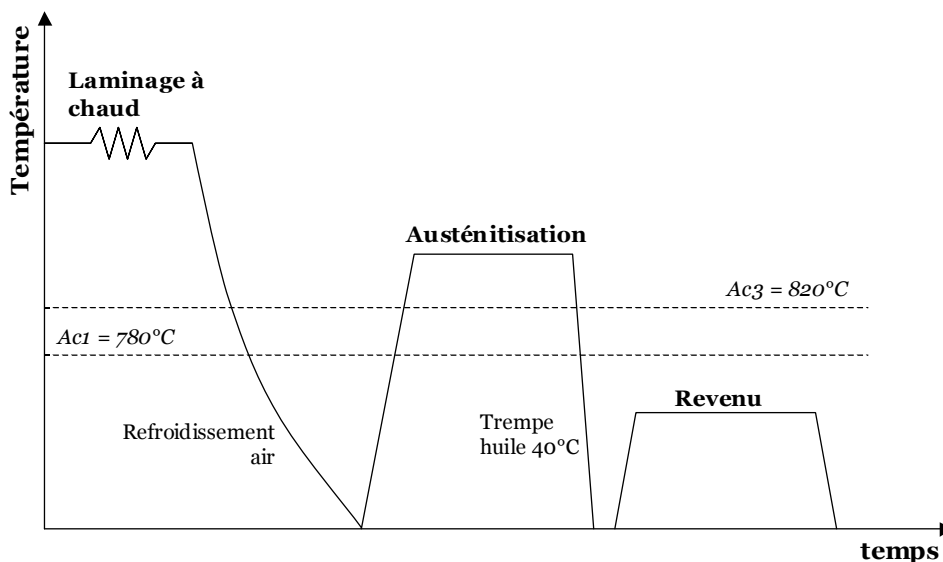
en détaillant les principaux changements de la microstructure et l'évolution de l'état de précipitation des carbonitrides de vanadium, niobium et titane.

Le laminage à chaud se fait à une température élevée où seuls les nitrures de titane, stables à haute température, sont susceptibles de précipiter. Il est possible que la précipitation de TiN soit accompagnée de la précipitation de carbonitrides de niobium. L'austénite obtenue en fin de laminage est fortement écrouie. Ainsi, le refroidissement lent après laminage va conduire à une microstructure ferrito perlitique fine.

De plus, lors du refroidissement lent, des carbonitrides de vanadium et de niobium vont précipiter. Plusieurs types de précipitation peuvent avoir lieu :

- précipitation dans l'austénite
- précipitation à l'interface entre l'austénite et la ferrite lors de la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$
- précipitation dans la ferrite si la sursaturation est suffisante (c'est à dire s'il reste assez d'éléments en solution solide).

Enfin, il est possible que les nitrures de titane présents constituent des sites de germination préférentiels pour les carbonitrides formés.



**Figure 5.1** : Cycle thermique subi par une nuance 6àSiCV7 + Nb d'aciers à ressorts. L'acier est trempé puis revenu.

Lors du traitement d'austénitisation, le passage au-dessus de la température  $Ac_1$  va donner naissance à une microstructure austénitique fine. Par contre, lors du maintien à haute température (au-dessus de  $Ac_3$ ) le système cherche à diminuer l'énergie des joints de grains ce qui entraîne la croissance des grains d'austénite. Il est donc indispensable de contrôler ce grossissement du grain pour optimiser les propriétés mécaniques du matériau final.

La présence d'une dispersion fine de carbonitrides permet d'épingler les joints de grains, et ralentit ainsi la croissance du grain  $\gamma$ . Mais, pour que l'état de précipitation soit efficace, il faut une dispersion uniforme de précipités de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres de diamètre. Or, lors d'un maintien isotherme à haute température, l'état de précipitation évolue et tend vers un régime de coalescence dans lequel la densité de précipités diminue, et leur rayon augmente. Il apparaît donc indispensable de pouvoir prédire l'évolution de cet état de

précipitation lors du maintien isotherme afin d'optimiser les conditions opératoires, et de s'assurer d'obtenir un état de précipitation capable d'empêcher le grossissement du grain.

Le traitement d'austénitisation est suivi d'une trempe qui conduit à une microstructure martensitique. Après la trempe, on effectue un revenu qui conduit à la précipitation de carbures de fer, et qui donne à l'acier une meilleure ductilité et la dureté finale. Lors de ce traitement, différents types de carbures vont se former, mais l'état de précipitation des carbonitrures de vanadium, niobium et titane ne change pas (la température de revenu est inférieure à 500°C). Nous ne nous intéresserons donc pas à cette étape.

### 5.1.3. Etudes préalables sur cette nuance

Une caractérisation détaillée de cette nuance a déjà été conduite en termes de caractérisation métallographique, caractérisation mécanique et propriétés d'emploi (fatigue et corrosion notamment) [Mougin 2004].

Concernant l'état de précipitation, deux études préalables ont déjà été effectuées pour entamer une caractérisation de la dissolution des carbonitrures lors des traitements d'austénitisation de cette nuance : une étude microscopique menée au GEMPPM, et une étude par dosage de phases précipitées effectuée au CREAS. Par la suite, nous allons rappeler très brièvement les principaux résultats qui pourraient être utiles pour la compréhension des phénomènes ayant lieu, et qui nous semblent pouvoir servir de bases pour cette étude.

#### 5.1.3.1 Etude microscopique [Douillard 2003]

Les précipités de type (Ti,Nb,V)(C,N) présents dans la nuance 60SiCrV7 + Nb ont été caractérisés par MET et par spectrométrie EDX. Le but de ce travail était d'effectuer une analyse morphologique et dimensionnelle des particules, ainsi que de déterminer la proportion d'éléments d'addition présents dans les carbures, afin de corrélérer la chimie à la morphologie et à la taille des carbonitrures. Cette étude a été menée sur un acier à l'état *Brut De Laminage* et sur deux états austénitisés à des températures comprises entre 950 et 1150°C.

Les principaux résultats de cette étude sont énumérés ci-dessous :

- La préparation de répliques d'extraction s'avère indispensable pour l'étude de la composition chimique des particules. Cependant, les répliques d'extraction en carbone ne permettent pas le dosage des éléments légers tels que le carbone et l'azote.
- Il existe plusieurs familles de précipités différentes : des précipités autres que des carbonitrures (sulfures de manganèse par exemple), et différentes familles de carbonitrures où la composition chimique et la taille des particules peuvent varier considérablement.
- L'évolution de ces familles en fonction des traitements reste faible, on peut noter cependant que les précipités riches en vanadium semblent être dissouts après un traitement à 1150°C pendant 30 minutes.
- Enfin, la majorité des particules contiennent du titane. Cet élément semble jouer un rôle primordial dans la précipitation des carbonitrures dans cette nuance.

### 5.1.3.2 Dosage des phases précipitées [Dierickx 2003]

Des dosages de phases précipitées ont été effectués sur la nuance à l'état *Brut De Laminage* et sur plusieurs états traités à différentes températures comprises entre 850°C et 1150°C.

Les résultats obtenus montrent qu'à l'état *Brut De Laminage* 80% du vanadium et environ tout le niobium se trouvent sous forme précipitée. Ils confirment en outre qu'après un traitement d'une demi-heure à 1150°C, pratiquement tout le vanadium est remis en solution solide. Par contre, la remise en solution du niobium est plus difficile : après un traitement d'une heure à 1150°C, il reste encore 42% du niobium sous forme précipitée.

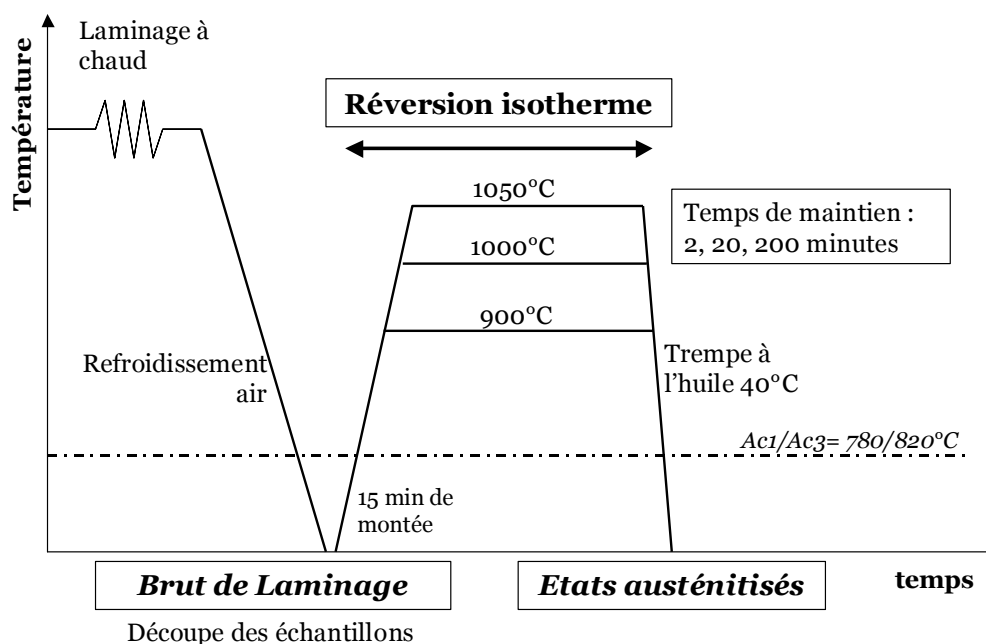
La principale conclusion de ce travail est que, quelle que soit la température d'austénitisation, la remise en solution solide des éléments d'alliage se fait très rapidement : il semblerait qu'on atteigne la teneur d'équilibre après une minute seulement de maintien en température (notamment dans le cas du vanadium), ce qui est en contradiction avec les résultats obtenus sur les deux alliages modèles (chapitres 2 et 4).

## 5.2. Traitements thermiques et techniques expérimentales

### 5.2.1. Traitements thermiques effectués

Comme il a été dit dans la partie 5.1.2 les deux étapes importantes du point de vue de l'évolution des carbonitrides sont le laminage à chaud (plus particulièrement le refroidissement lent qui lui succède) et le traitement d'austénitisation isotherme. L'objectif de cette étude est de caractériser l'évolution de l'état de précipitation lors de ce dernier traitement, qui équivaut à une réversion en phase austénite. Ainsi, l'état issu du laminage à chaud, dénommé *Brut De Laminage (BDL)*, constituera désormais l'état initial de notre étude sur la réversion des carbonitrides, et sera donc caractérisé en détail.

Des traitements d'austénitisation isotherme ont été effectués sur les barreaux de l'état *BDL* à des températures variant entre 900 et 1050°C pour des temps de maintien compris entre 2 et 200 minutes (Figure 5.2). Ces traitements ont été effectués dans un four de classe 5 (+/- 5°C au maximum) sous atmosphère d'argon au sein du CREAS. Un temps de montée de 15 minutes a été estimé nécessaire pour la géométrie des échantillons (barreaux de 15 mm de diamètre et de 150 mm de longueur) ; ce temps correspond au temps couramment utilisé au CREAS pour des barreaux de ce diamètre. Enfin, les échantillons ont été trempés dans un bain d'huile à 40°C immédiatement après leur sortie du four.



**Figure 5.2 :** Traitements thermiques effectués sur la nuance industrielle : la précipitation des carbonitrures a lieu lors du refroidissement qui succède le laminage à chaud.

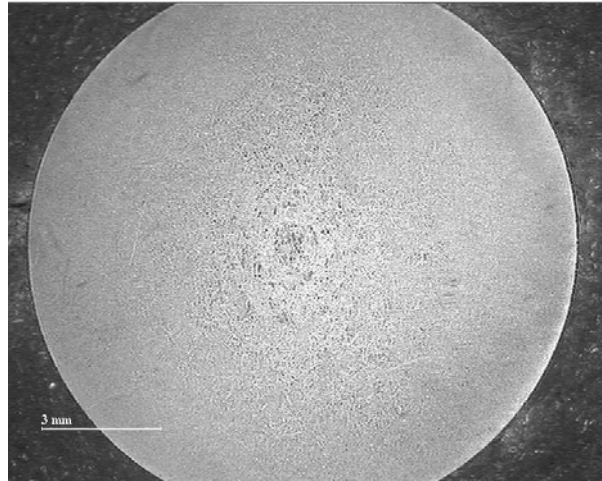
## 5.2.2. Méthodes expérimentales

Les techniques expérimentales utilisées sont les mêmes que celles utilisées pour les alliages modèles, mais les méthodes de prélèvement des échantillons changent étant donnée la géométrie de l'acier dont on dispose. Nous détaillerons d'abord les méthodes de prélèvement, puis nous rappellerons les techniques expérimentales utilisées.

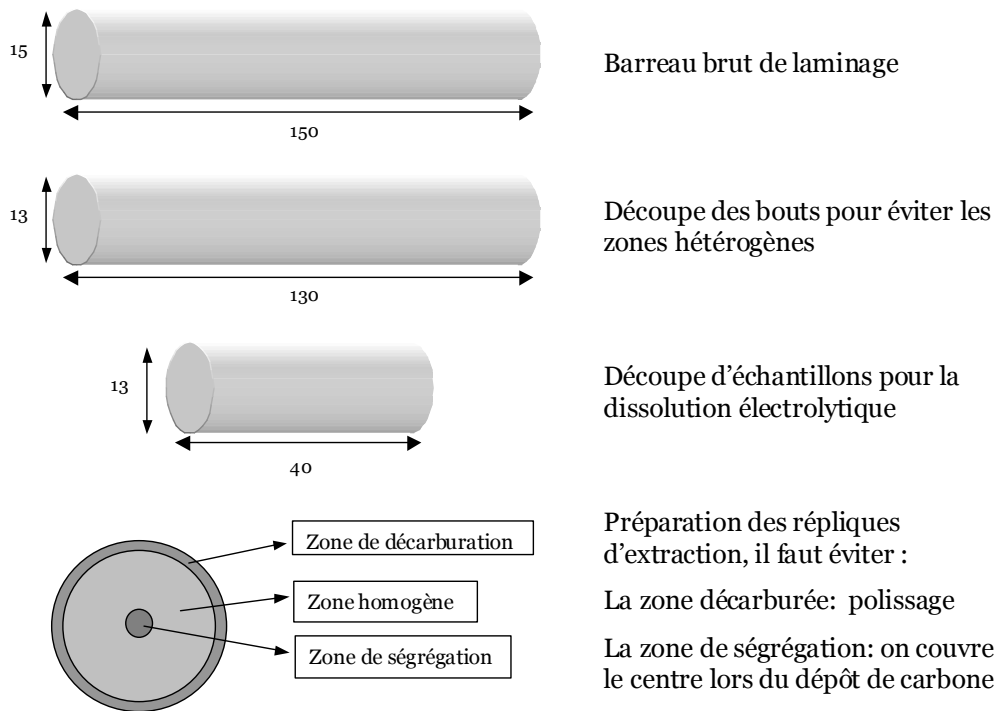
### 5.2.2.1 Préparation des échantillons

Comme on l'a déjà énoncé précédemment, les alliages industriels se présentent sous forme de barreaux cylindriques de 15 mm de diamètre et de 150 mm de longueur.

Plusieurs précautions ont été prises pour éviter des erreurs de mesure liées à des phénomènes d'hétérogénéité ou de décarburation des échantillons. En effet, le processus de fabrication et les traitements thermiques effectués induisent des hétérogénéités dans l'échantillon. D'une part, une zone de ségrégation centrale observée au cœur du barreau (Figure 5.3), mais sa position à cœur et sa petite taille ne la rendent pas critique. D'autre part, les différents traitements thermiques induisent une décarburation de la surface des échantillons qui a été estimée à environ 0.5 mm par un profil de dureté après un traitement thermique de 20 minutes à 1050°C.



**Figure 5.3 :** Ségrégation chimique observée à cœur sur les barreaux de la nuance 60SCV7 + Nb [Mougin 2004].



**Figure 5.4 :** Schéma de découpe des échantillons ; toutes les longueurs sont exprimées en millimètres.

La Figure 5.4 résume les différentes étapes de préparation des échantillons pour le dosage de phases précipitées et pour la MET. Pour éviter la zone décarburée de surface, tous les barreaux ont été rectifiés de façon à enlever une couche de 1 mm environ (Le nouveau diamètre des barreaux est de 13 mm). De plus, on a enlevé 10 mm de chaque côté des barreaux pour éviter des éventuelles zones hétérogènes.

A partir des 'nouveaux' barreaux obtenus on a prélevé des échantillons de 40 mm de longs pour les mesures de dissolution électrolytique, et des échantillons de 10 mm de long pour la mesure de la taille de grain.

Enfin, pour la fabrication des répliques d'extraction, nous avons prélevé des échantillons au milieu du barreau. La fabrication des répliques a été faite suivant la même méthode que

celle décrite dans le chapitre 2, mais cette fois, le centre du barreau a été protégé par un disque de scotch avant le dépôt de carbone éviter d'extraire des précipités provenant de la zone de ségrégation centrale (Figure 5.4).

#### 5.2.2.2 Techniques expérimentales

Les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation de l'état de précipitation des différents états sont les mêmes que celles déjà présentées dans les chapitres précédents, à savoir :

- Microscopie Optique (MO) pour la caractérisation de la taille de grain austénitique
- MEB conventionnelle pour la caractérisation de la microstructure
- MEB en mode STEM sur répliques d'extraction pour la mesure de la distribution de taille des particules. Il convient de rappeler que cette technique ne nous permet pas d'avoir accès à la composition chimique des particules mesurées.
- MET et ses techniques associées sur répliques d'extraction pour la composition chimique des particules et éventuellement la corrélation entre la morphologie des particules et leur nature chimique. On rappelle que les conditions expérimentales utilisées (notamment les répliques d'extraction de carbone) ne permettent pas de doser la quantité de carbone et d'azote présentes dans les précipités, et qu'il sera donc impossible de distinguer les carbures des nitrures, ou des carbonitrures. Dorénavant on ne parlera que de carbonitrures, et ils seront considérés comme étant stoechiométriques.
- Le dosage de phases précipitées après dissolution électrolytique pour la mesure de la fraction massique d'éléments précipités, et donc de la fraction volumique.

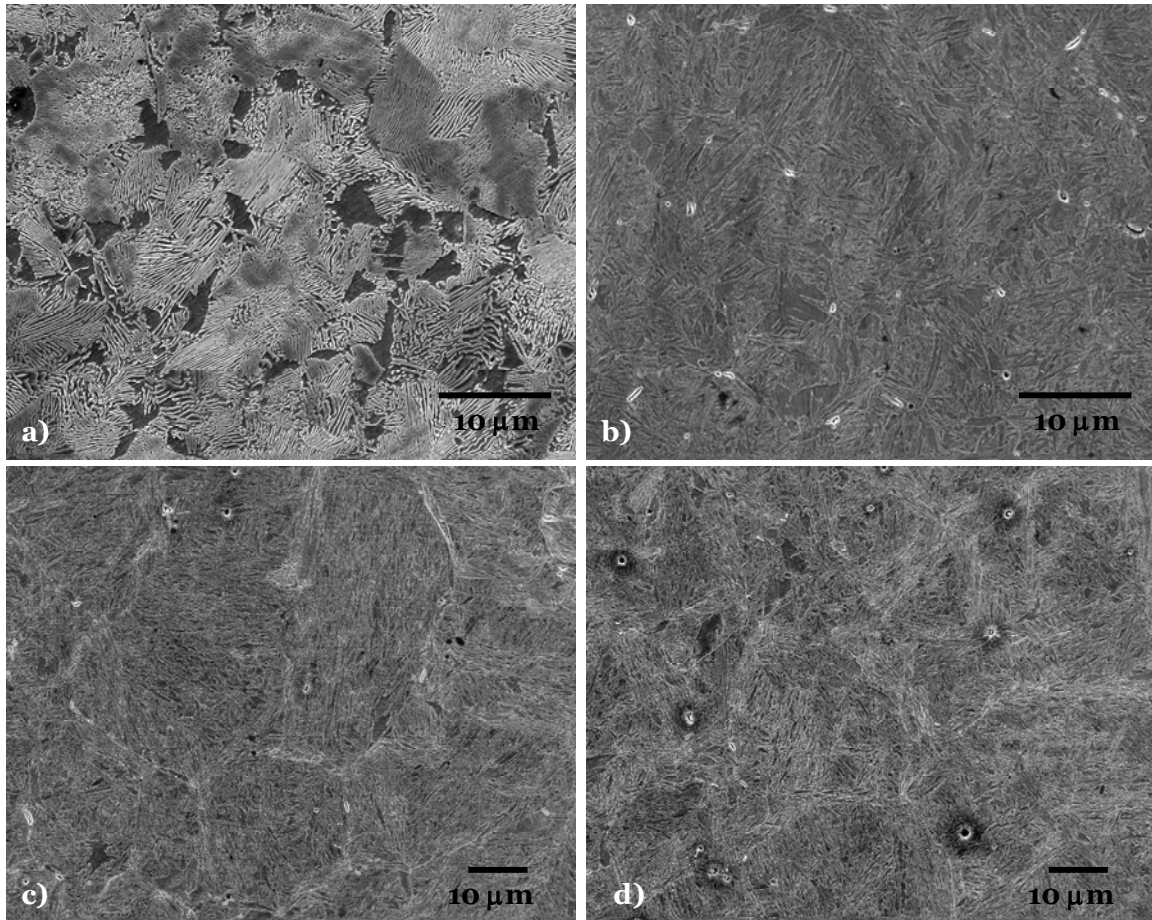
### 5.3. Résultats et discussion

Dans cette section, nous présenterons les différents résultats obtenus en termes de microstructure des échantillons, de fractions transformées, de rayons moyens et de composition chimique des particules. Toutes ces données nous permettront de valider les prédictions obtenues en modélisation.

#### 5.3.1. Microstructure et taille de grain

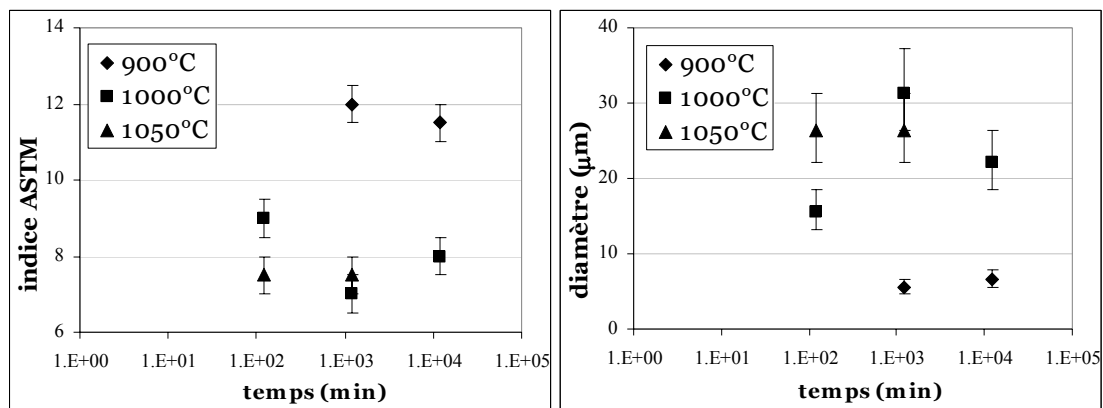
La microstructure de l'état *BDL* a été caractérisée par MO et par MEB après une attaque chimique au nital. Cet état présente une microstructure ferrito-perlitique, plutôt riche en perlite (Figure 5.5.a), ce qui est compatible avec la teneur en carbone de la nuance.

D'autre part, les états de réversion sont tous martensitiques (Figure 5.5.b, c, et d) ; ce type de microstructure est attendu après une trempe à partir de la température d'austénitisation.



**Figure 5.5** : Différentes micrographies obtenues en MEB : a) état BDL ; b) état traité à 1000°C pendant 20 min ; c) état traité à 1000°C pendant 200 min ; d) état traité à 1050°C pendant 20 min.

Nous avons mesuré la taille des anciens grains austénitiques pour tous les états martensitiques en suivant la même méthode utilisée pour les alliages modèles (voir chapitre 2). La Figure 5.6 présente les différents résultats obtenus en indice ASTM et leur correspondance en micromètres. Nous avons estimé l'erreur expérimentale de mesure à  $\pm 0.5$  en indice ASTM, et calculé sa correspondance en micromètres.



**Figure 5.6** : Mesure de la taille de grain austénitique des états de réversion étudiés. La taille de grain est donnée en indice ASTM et en micromètres. On observe un comportement normal : plus la température d'austénitisation est élevée plus le grain est gros.



Les résultats obtenus suivent l'évolution attendue : plus la température d'austénitisation de l'état *BDL* est élevée, plus la taille de grain mesurée est grande. De plus, les valeurs mesurées sont en accord avec les données présentées dans le dossier technique de la nuance [Mougin 2004] : l'addition de niobium permet de garder un grain d'indice supérieur à 11 lors de traitements d'austénitisation à 900°C.

Afin de comparer l'aptitude à contrôler la taille de grain des éléments de microalliage (V et Nb), on peut comparer l'évolution de la taille de grain austénitique observée sur l'alliage industriel à celle mesurée sur les alliages modèles. Comme il est très difficile de déterminer la taille de grain austénitique sur une microstructure ferrito-perlitique, on suppose que la taille de grain mesurée sur les traitements les plus courts effectués à la plus basse température correspondent à la taille de grain de l'état initial. Le Tableau 5.3 présente les résultats obtenus pour la nuance industrielle ainsi que les deux alliages modèles. On constate que l'alliage FeCVNb et la nuance industrielle présentent des tailles de grains similaires (indice de 11 à 12), alors que la taille des grains de l'alliage FeCV est légèrement plus élevée (indice 9.5).

| Alliage     | Etat         | ASTM | Diamètre (μm) |
|-------------|--------------|------|---------------|
| FeCV        | 870°C 2 min  | 9.5  | 13.1          |
| FeCVNb      | 950°C 1 min  | 11   | 7.8           |
| 60SiCrV7 Nb | 900°C 20 min | 12   | 5.5           |

**Tableau 5.3 :** Taille de grain austénitique considérée comme initiale pour chacun des alliages : FeCV, FeCVNb et 60SiCrV7 + Nb. Dans chacun des cas la mesure est effectuée sur l'état correspondant au plus court temps de traitement et la plus basse température. On estime l'incertitude de la mesure à +/- 0.5 en indice ASTM.

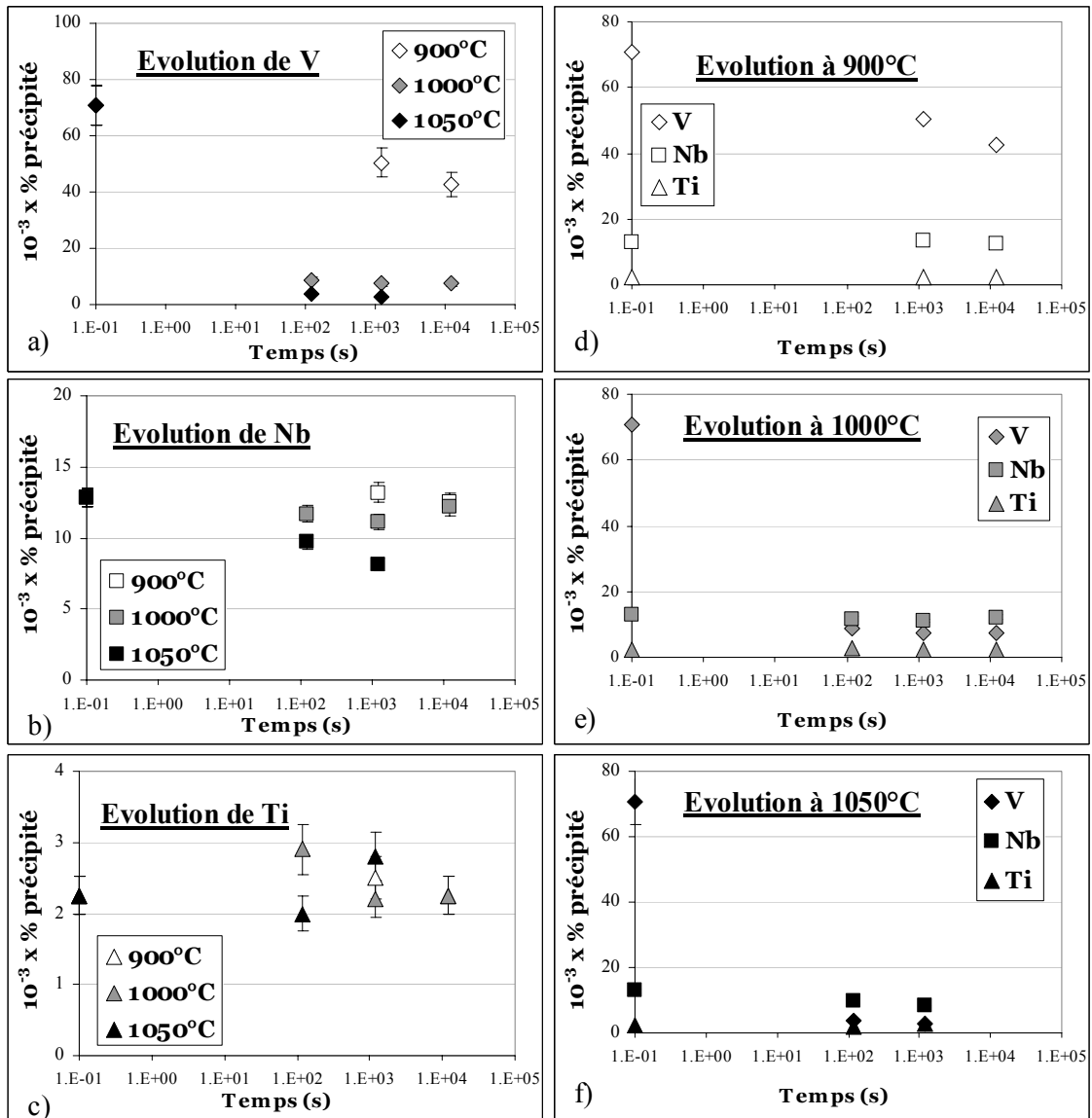
Le Tableau 5.4 résume les tailles de grains mesurées sur les trois alliages après des traitements de réversion longs à des températures comprises entre 900°C et 1000°C. On remarque que dans cette gamme de température, seul le microalliage au niobium permet d'éviter la croissance excessive des grains d'austénite, et que seule la nuance industrielle permet d'obtenir des grains d'indice supérieur ou égal à 8.

| Alliage     | Etat           | ASTM  | Remarques         |
|-------------|----------------|-------|-------------------|
| FeCV        | 950°C 28 h     | 4 - 7 | Taille hétérogène |
| FeCVNb      | 950°C 6 jours  | 7.5   | Taille homogène   |
| 60SiCrV7 Nb | 900°C 200 min  | 11.5  | Taille homogène   |
| 60SiCrV7 Nb | 1000°C 200 min | 8     | Taille homogène   |

**Tableau 5.4 :** Taille de grain austénitique mesurée pour les trois alliages (FeCV, FeCVNb et 60SiCrV7 + Nb) sur des états traités à des températures comprises entre 900°C et 1000°C. Nous avons choisi à chaque fois l'état qui correspond au plus long temps de maintien à la température indiquée. On estime l'incertitude de la mesure à +/- 0.5 en indice ASTM.

### 5.3.2. Evolution de la fraction précipitée

Nous avons dosé la fraction massique des éléments de micro-alliage V et Nb ainsi que Ti qui se trouvent sous forme précipitée sur l'ensemble des états dont on dispose (état *BDL* et différents états de réversion). L'ensemble des résultats obtenus est résumé dans la Figure 5.7, et sera commenté ci-dessous.



**Figure 5.7 :** Evolution des fractions massiques de vanadium, de niobium et de titane lors de traitements de réversion à trois températures différentes à partir de l'état BDL. Ces valeurs sont obtenues à partir de dosages de phases précipitées après dissolution électrolytique. Les figures a), b), et c) présentent l'évolution de la fraction massique aux trois températures de traitement pour chacun des composés ; les figures d), e), et f) présentent l'évolution de la fraction massique des trois composés à chacune des températures.

Dans l'état *BDL*, qui pour rappel constitue l'état initial pour tous les traitements de réversion, seul 75 % du niobium et 45 % du vanadium se trouvent sous forme précipitée. On remarque également qu'environ 80 % du titane présent dans cette coulée est sous forme précipitée dans l'état *BDL*.

La quantité de titane précipité ne varie pratiquement pas pendant les traitements isothermes aux trois températures de réversion choisies (Figure 5.7.c). En effet, le titane en présence d'azote, précipite à haute température sous forme de nitrures de titane  $\text{TiN}$ , qui sont très stables dans l'austénite (voir chapitre 1 section 1.3.4) ; par conséquent, les températures utilisées pour les traitements de réversion ne sont pas suffisamment élevées pour les dissoudre.

La Figure 5.7.b montre que la remise en solution du niobium précipité est extrêmement faible aux températures de réversion utilisées. En effet, après 200 minutes de maintien à 900°C et à 1000°C, la fraction de niobium précipitée est identique à celle de l'état *BDL*. Seul le traitement isotherme à 1050°C conduit à des variations significatives de la fraction massique précipitée de niobium : après 20 minutes de maintien, 48 % du niobium se trouve encore sous forme précipitée.

En revanche, dans le cas du vanadium on constate une remise en solution significative pour toutes les températures de réversion étudiées : à 1000°C il est presque déjà entièrement remis en solution, et dès 900°C il ne reste plus que 28 % sous forme de carbonitrides. De plus, les résultats présentés dans la Figure 5.7.a montrent que la remise en solution du vanadium se fait très rapidement.

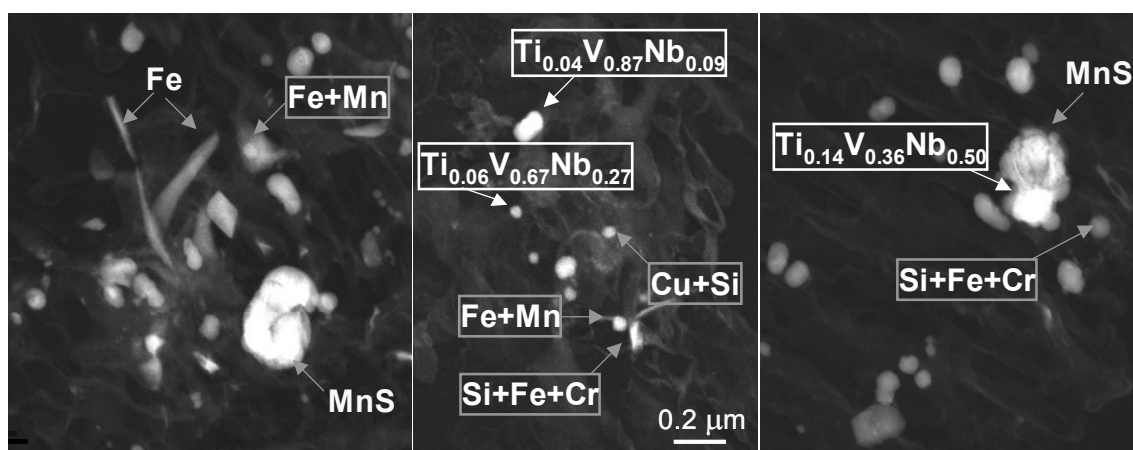
### 5.3.3. Etude microscopique de l'état de précipitation

La caractérisation de la chimie et de la taille des particules de l'état de précipitation, a été menée en combinant la MEB en mode STEM à la MET et ses techniques associées. Dans cette partie nous allons d'abord présenter les différents résultats obtenus sur l'état *BDL*, avant de présenter les résultats concernant l'évolution de la chimie et la taille des particules lors de la réversion.

#### 5.3.3.1 Observations de l'état *BDL*

L'étude des répliques d'extraction de l'état *BDL* nous a permis d'établir plusieurs conclusions sur l'état de précipitation existant dans la nuance industrielle étudiée, ainsi que sur les difficultés pour sa caractérisation expérimentale.

Dans un premier temps, les observations sur les répliques d'extraction montrent une grande quantité de particules de morphologies très diverses : on observe des particules sphériques, des particules ellipsoïdales, et des particules allongées. De plus, il existe une gamme très large de taille : les 'diamètres' des particules observées vont de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres (Figure 5.8).



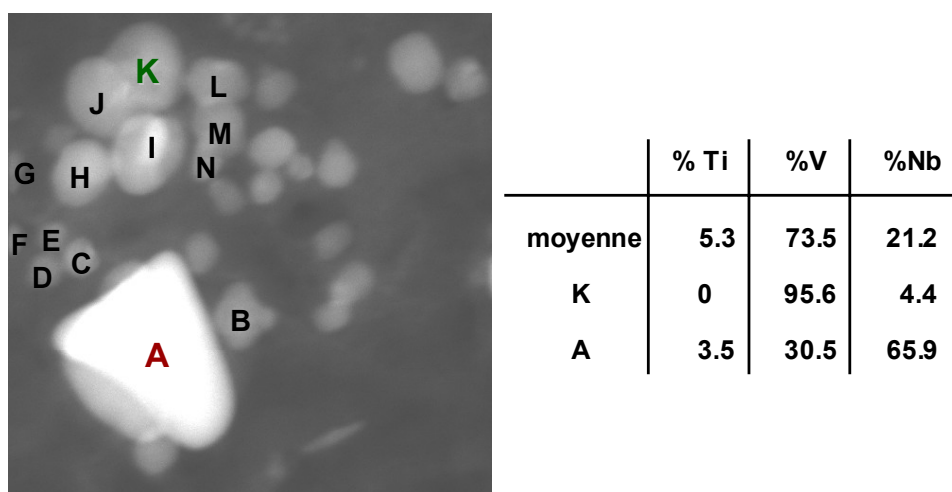
**Figure 5.8 :** Micrographies HAADF de l'état *BDL* obtenues sur des répliques d'extraction. L'analyse EDX montre qu'il existe une grande quantité de particules qui ne sont pas des carbonitrides (sur 200 particules, seul 60 % sont des carbonitrides). On remarque également que si l'on exclut les fines lamelles de fer, et peut être quelques gros MnS, aucun critère morphologique ne peut être utilisé pour différencier les populations de précipités.

Nous avons utilisé l'analyse EDX pour déterminer la nature chimique de ces particules afin de ne considérer que les carbonitrures de vanadium, niobium et/ou titane. Sur 200 particules analysées, seul 60 % sont des carbonitrures. De plus, cette analyse nous a permis de montrer qu'il est impossible de différencier par des critères morphologiques les carbonitrures qui nous intéressent du reste de précipités présents sur la réplique. En effet, il existe des particules de taille et de contraste très similaires à ceux des carbonitrures, mais qui présentent une composition chimique très différente, et qui ne seront pas considérées pour l'étude de l'évolution des carbonitrures.

La première conclusion de cette étude est donc qu'une mesure de la taille des précipités, sans analyse systématique de la chimie des particules, ne présente aucun intérêt dans l'optique d'une modélisation thermodynamique du comportement des carbonitrures lors de la réversion. Autrement dit, la caractérisation par EDX en MET des particules s'avère indispensable pour pouvoir exploiter les résultats de taille obtenus.

La Figure 5.9 montre une zone d'une réplique de l'état *BDL* dans laquelle tous les précipités indexés ont été identifiés comme étant des carbonitrures de type  $M(C,N)$  avec  $M = V, Nb$  ou  $Ti$ . Les résultats obtenus en analyse EDX montrent que toutes les particules n'ont pas la même composition chimique : il existe par exemple des particules riches en vanadium qui ne contiennent pas de titane (particule K) et des particules riches en niobium qui contiennent du titane (particule A). Cette différence de composition des différents carbonitrures fait que la chimie moyenne des particules indexées n'est pas représentative de l'ensemble de l'état de précipitation.

Ainsi, il semblerait nécessaire d'analyser systématiquement la composition chimique de chacune des particules observées.



**Figure 5.9 :** Micrographie HAADF d'une zone d'une réplique de l'état *BDL* où toutes les particules indexées sont des carbonitrures. Le Tableau 5.reporte les résultats de l'analyse EDX de la chimie de deux des particules observées, ainsi que la chimie moyenne de toutes les particules indexées. On constate qu'il existe plusieurs 'familles' de précipités de compositions différentes, et que la chimie moyenne n'est donc pas représentative.

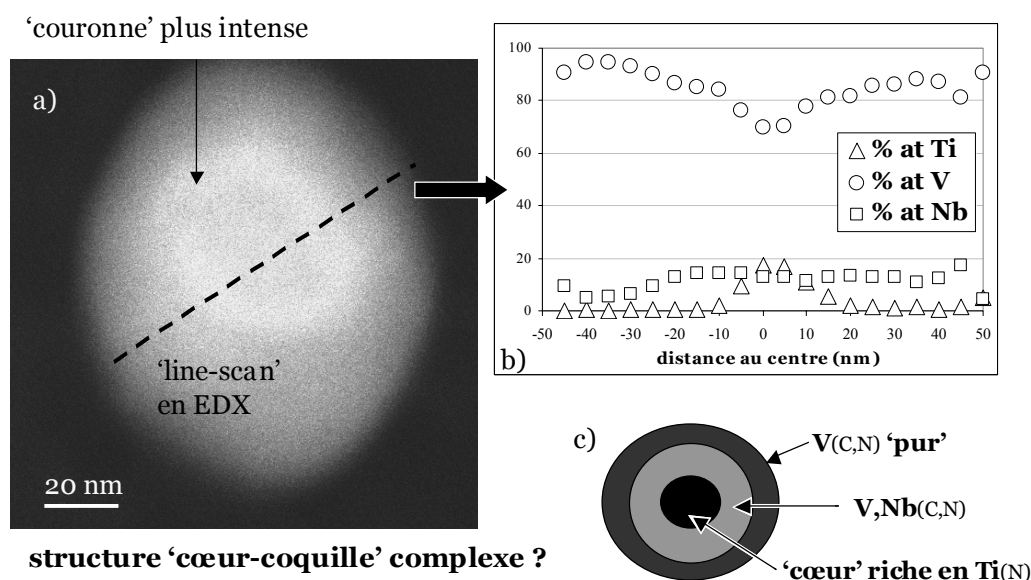
Enfin, certaines particules observées en mode HAADF présentent des contrastes d'intensité particuliers : dans le cas de la particule présenté sur la Figure 5.10.a on observe une 'couronne' plus intense entre le centre et le bord de la particule. Comme l'intensité des images HAADF dépend du numéro atomique moyen de la particule étudiée, de telles variations d'intensité sont la conséquence d'hétérogénéités de 'chimie' à l'intérieur de la particule.

La Figure 5.10.b présente un profil linéaire de la teneur en vanadium, en niobium, et en titane de la particule, obtenu en analyse EDX grâce à une sonde de 1 nm de diamètre. On constate clairement que la composition de la particule n'est pas homogène : le centre est riche en titane et pauvre en vanadium, alors que les bords de la particule sont riches en vanadium et ne contiennent pas de titane. La Figure 5.10.c schématise la structure type cœur-coquille observée, et permet de faire les hypothèses suivantes :

- Comme le centre est riche en Ti, il s'agit probablement d'un nitrure de titane qui a précipité à haute température lors de l'élaboration de l'alliage
- Des carbonitrures de niobium et de vanadium germent sur les TiN existant lors du refroidissement, conduisant à une 'première couronne' riche en V et Nb.
- Enfin, le vanadium précipite encore à basse température en fin de refroidissement et conduit à la formation d'une dernière coquille riche en V.

Cet ordre dans la précipitation est intimement lié à la stabilité des différents carbonitrures (cf. chapitre 1).

L'existence de la 'deuxième coquille' riche en V et Nb explique la différence d'intensité obtenue sur les images HAADF (en effet la présence de niobium augmente le numéro atomique moyen de la coquille).



**Figure 5.10 :** Détail d'une particule de l'état BDL en mode HAADF au MET : a) on remarque l'existence d'une couronne plus intense entre le centre et le bord ; b) Profil linéaire obtenu par analyse EDX qui permet de détecter un gradient de composition chimique à l'intérieur de la particule ; c) représentation schématique de la structure cœur coquille observée.

De très nombreuses particules observées ont montré ce type de structure cœur-coquille. Une telle situation complique grandement l'analyse de nos résultats, car cette hétérogénéité chimique ne permet plus d'exploiter le lien direct établi au paragraphe 4.3.5.1 entre l'intensité HAADF et la chimie des précipités  $(V_x, Nb_{1-x})C$  « homogènes ». Ce point mériterait néanmoins d'être étudié plus en détail ultérieurement.

Ce type de structure cœur coquille a déjà été observée précédemment dans d'autres systèmes contenant du titane et de l'azote. En effet, des précipités complexes avec une différence de composition entre le cœur et la coquille ont été caractérisés dans les systèmes  $(Ti,V)(C,N)$  [Ooi 2006],  $(Ti,Nb)(C,N)$  [Craven 2000a], [Craven 2000b], [Hong 2002] et

(Ti,V,Nb)(C,N) [Hong 2003], [Shanmungan 2005]. Dans tous ces travaux le centre des particules est riche en Ti et en N, ce qui conduit à penser que les nitrures de titane TiN, qui précipitent et restent stables à haute température, forment des sites de germination préférentiels pour les carbonitrures des autres éléments.

Il est important de remarquer que dans ces études on détecte souvent la coexistence de plusieurs familles différentes de précipités. Ainsi, dans le cas du système FeCNTiV il est possible de voir des nitrures mixtes (Ti,V)N et des carbures binaires VC [Pikryl 1996] ; dans le cas du système FeCNTiVNb, des précipités ternaires (Ti,V), (Nb,V) et (Ti,Nb) ainsi que des précipités quaternaires (Ti,Nb,V) ont été détectés [Shanmungan 2005].

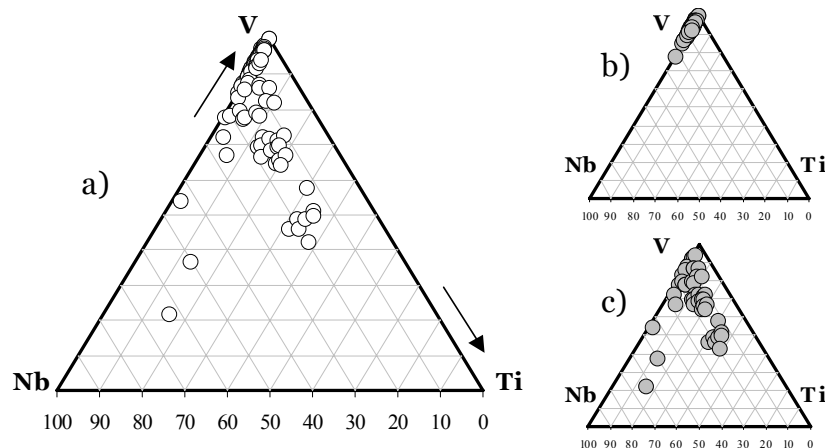
Pour déterminer l'évolution de l'état de précipitation, et pouvoir la modéliser, il faut caractériser les différentes populations de précipités (distribution de taille de chimie) de l'état *BDL* et des états de réversion.

### 5.3.3.2 Evolution de la chimie des particules

Dans cette partie nous allons présenter et décrire les résultats des analyses EDX effectuées au MET sur des répliques d'extraction de l'état *BDL* et de différents états de réversion. La composition des précipités est toujours donnée en atomique.

#### 5.3.3.2.1 Chimie de l'état de précipitation de l'état *BDL*

La Figure 5.11.a présente la composition chimique de 103 particules de l'état *BDL* analysées en EDX en mode STEM au MET ; la représentation sur un diagramme ternaire permet de situer chacune des particules en fonction de sa composition chimie. En première approximation, il est possible de distinguer deux grandes familles de particules en fonction de leur teneur en titane. D'une part, les carbonitrures qui ne contiennent pas de titane (Figure 5.11.b), et d'autre part ceux qui en contiennent (Figure 5.11.c). La limite entre les deux familles a été arbitrairement fixée à 1 % de titane.



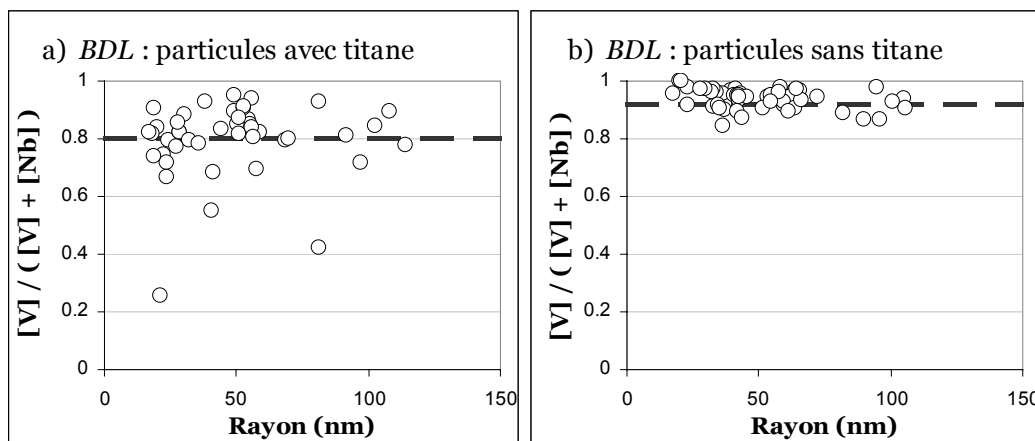
**Figure 5.11** : Composition chimique des particules de l'état *BDL* : a) les valeurs ont été obtenues sur 103 particules par analyse EDX en MET sur des répliques de carbone. On peut distinguer deux grandes familles : b) les particules sans titane (qui contiennent moins de 1 % de Ti) et, c) les particules avec titane.

On peut définir, de façon analogue au cas de l'alliage quaternaire, la proportion de vanadium par rapport au niobium par le rapport suivant :

$$\chi = \frac{[V]}{[V] + [Nb]}$$

où [M] représente le pourcentage atomique de l'élément M dans le précipité.

Les valeurs de  $\chi$  mesurées pour les particules qui contiennent du titane et pour les particules qui n'en contiennent pas sont présentées en fonction du rayon mesuré respectivement sur les Figure 5.12.a et b.



**Figure 5.12 :** Rapport  $[V] / ([V] + [Nb])$  dans les 103 particules de l'état BDL : a) particules qui contiennent du titane ; b) particules qui ne contiennent de titane. La limite entre les deux familles a été arbitrairement fixée à 1%. Il faut noter que la caractérisation des particules n'a pas été faite de façon aléatoire, mais nous avons cherché à 'classer' les particules en familles ayant des points en commun. Ainsi, les résultats ne traduisent pas forcément les proportions des différentes familles.

Contrairement au cas de l'alliage quaternaire, aucune particule sans titane est riche en niobium, elles sont toutes riches en vanadium (Figure 5.12.b). De plus, la dispersion des valeurs de  $\chi$  autour de la valeur moyenne (0.93) est très faible.

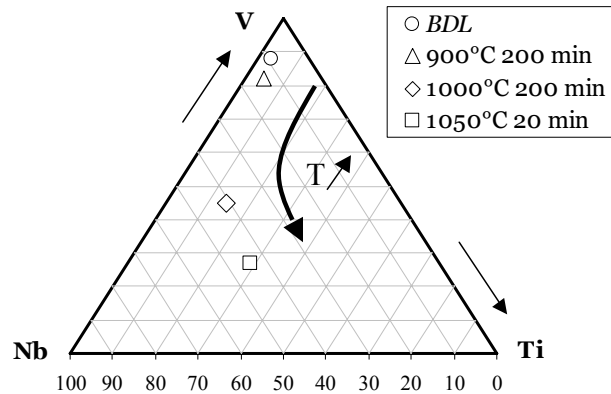
La présence de titane dans les particules entraîne des différences dans la composition chimique (Figure 5.12.a). D'une part, la valeur moyenne de  $\chi$  est plus faible que dans le cas précédent (0.81 au lieu de 0.93) ce qui veut dire qu'elles sont plus riches en niobium. D'autre part, la dispersion des valeurs autour de la valeur moyenne est plus importante (on retrouve même des particules avec une valeur de  $\chi$  inférieure à 0.6).

#### 5.3.3.2.2 Evolution de la chimie lors des traitements de réversion

Le dosage de phases précipitées après dissolution électrolytique de la matrice permet de caractériser la 'chimie' moyenne des états étudiés. La Figure 5.13 présente les résultats obtenus pour l'état BDL, ainsi que pour les états de traitement long aux les trois températures étudiées (900°C, 1000°C et 1050°C).

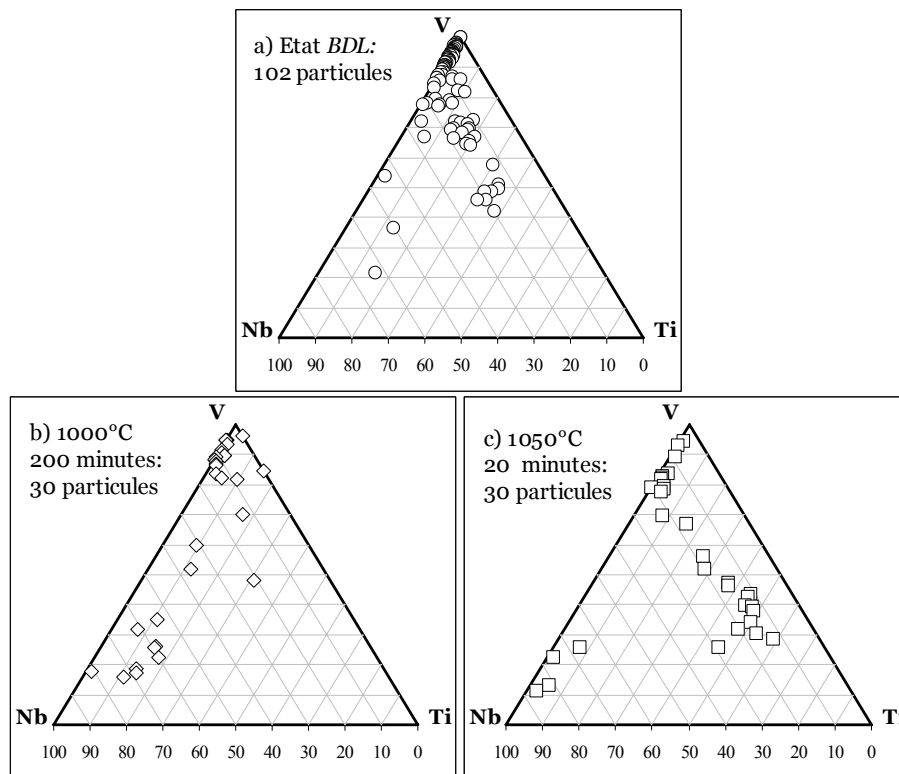
On constate qu'en partant de l'état BDL une réversion à 900°C se traduit d'abord par un appauvrissement en vanadium et un enrichissement en niobium des particules. Quand la température de réversion est de 1000°C, l'enrichissement en niobium est très important, mais le taux de titane reste faible. Enfin, quand la température de réversion atteint 1050°C,

les précipités apparaissent riches en titane. En effet, à cette température la majorité du vanadium est remis en solution solide, et le niobium commence à se remettre en solution.



**Figure 5.13 :** Evolution de la composition chimique moyenne des précipités en fonction de la température de réversion. Les résultats sont déduits des dosages de phases précipitées après dissolution électrolytique de la matrice.

Ces résultats illustrent bien les tendances caractérisées par dosage de phases précipitées, mais ne permettent pas de suivre l'évolution des différentes familles de carbonitrides identifiées en MET. La Figure 5.14 représente les résultats d'analyse EDX obtenus sur l'état *BDL* et deux états de réversion : 200 minutes à 1000°C et 20 minutes à 1050°C.



**Figure 5.14 :** Evolution de la chimie des particules obtenue par analyse EDX en mode STEM au MET. a) Etat *BDL* : beaucoup de particules riches en V ; b) Etat traité 200 min à 1000°C : les particules s'enrichissent en Nb ; c) Etat traité 20 min à 1050°C : les particules apparaissent plus riches en Ti.

Dans l'état traité à 1000°C pendant 200 minutes (Figure 5.14.b), la fraction de particules riches en vanadium est très inférieure à celle de l'état *BDL*, et on observe beaucoup plus de



particules riches en niobium (contenant entre 60 et 80 % de Nb). Ce phénomène peut s'expliquer de deux façons :

- D'une part, la dissolution des particules riches en vanadium fait que proportionnellement on observe plus de particules riches en niobium (qui existaient déjà dans l'état *BDL*).
- D'autre part, la remise en solution du vanadium fait que les particules qui contenaient du niobium perdent du vanadium, et donc apparaissent maintenant riches en niobium.

Compte tenu de nos résultats expérimentaux actuels, il est impossible de conclure à ce sujet. Il faudrait effectuer une analyse sur un grand nombre de particules (au moins 500) choisies aléatoirement.

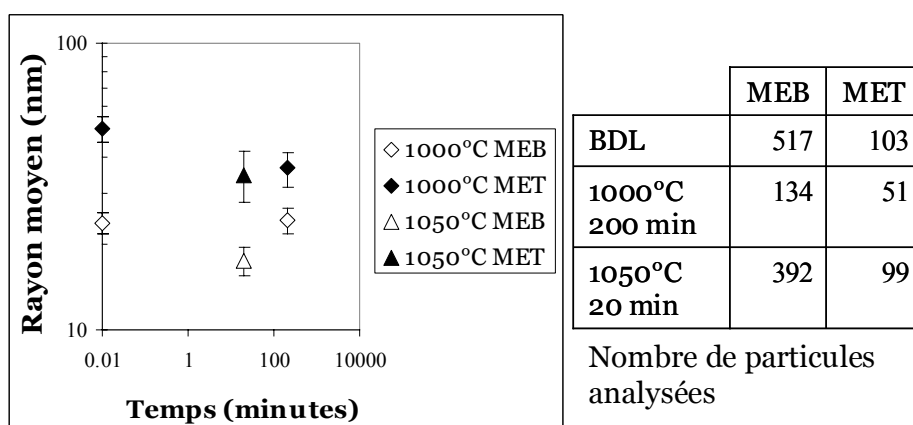
Enfin, l'état traité à 1050°C pendant 200 minutes (Figure 5.14.c) présente des particules qui sont riches en titane (certaines d'entre elles peuvent contenir jusqu'à 60 % de Ti). En effet, à 1050°C seul le titane reste stable en phase précipitée ; la remise en solution solide du vanadium et d'une partie du niobium conduit à des particules riches en titane. On remarque cependant qu'il existe encore des particules riches en niobium, et des particules riches en vanadium qui contiennent du titane. L'existence de cette dernière population pourrait s'expliquer par un régime de coalescence comme il sera détaillé dans la section suivante.

### 5.3.3.3 Etude de l'évolution de la taille des particules.

La distribution de taille des particules est un paramètre clé pour la modélisation de la réversion d'un état de précipitation. Sa caractérisation se fait par microscopie électronique : on s'intéresse d'une part à l'évolution du rayon moyen, et d'autre part à la corrélation entre la composition chimique et la taille des particules.

#### 5.3.3.3.1 Evolution du rayon moyen

La Figure 5.15 compare les rayons moyens obtenus par MEB et par MET. La MEB en STEM nous permet de mesurer un grand nombre de particules, mais il est impossible de connaître leur nature chimique. Il est donc très probable que les mesures aient comptabilisé des particules qui ne sont pas des carbonitrures.



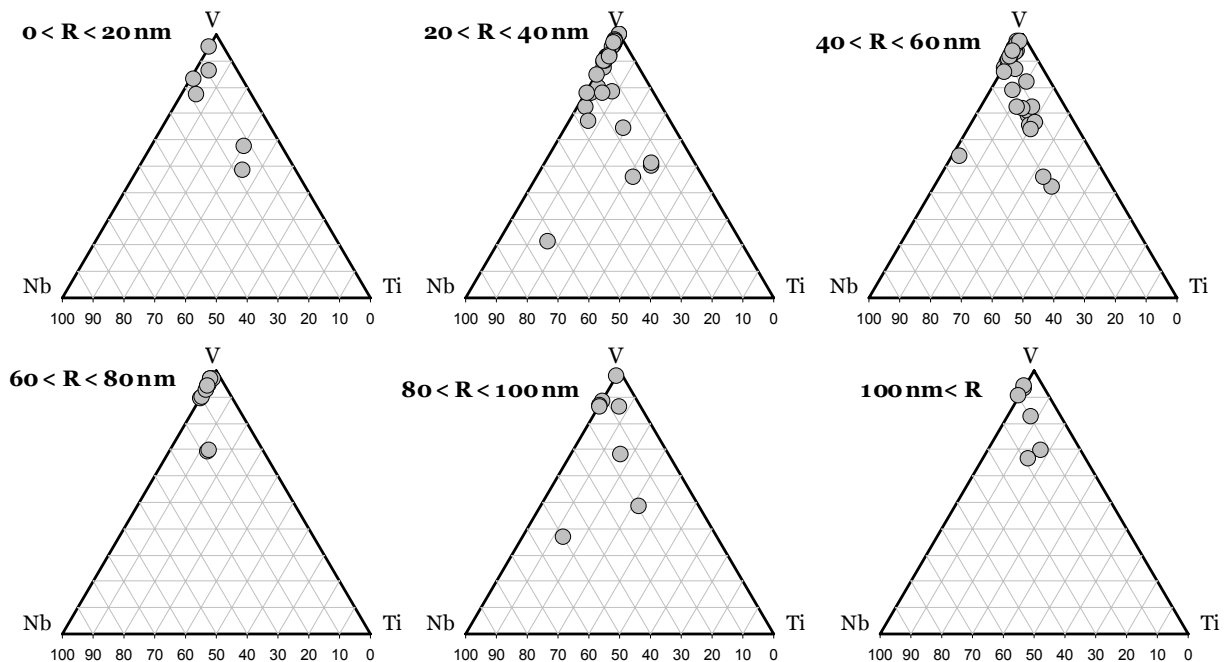
**Figure 5.15 :** Rayons moyens mesurés pour trois états en microscopie électronique. La MEB en STEM permet d'analyser plus de particules mais il est impossible de connaître la nature chimique de la particule mesurée.

La MET permet au contraire de déterminer la composition chimique des particules mesurées, et donc de ne prendre en compte que les particules qui nous intéressent. Par contre, la technique est moins rapide et nous avons dû nous contenter de nombres de particules plus faibles dans le cadre du présent travail : il devient ainsi plus difficile de faire une étude statistique représentative de la taille des particules de type (Ti,Nb,V)(C,N).

Dans la modélisation, seules les distributions de taille mesurée en MET sur une population dont on a vérifié la composition chimique seront prises en compte (voir section 5.4).

### 5.3.3.2 Corrélation entre la taille et la composition chimique des particules

L'analyse EDX couplée à l'imagerie HAADF en MET nous permet d'établir une corrélation entre la composition chimique et la taille des précipités observés. La Figure 5.16 présente les résultats obtenus pour l'état *BDL* et montre qu'il n'y a aucune relation détectée entre la composition chimique et la taille des carbonitrures observés.

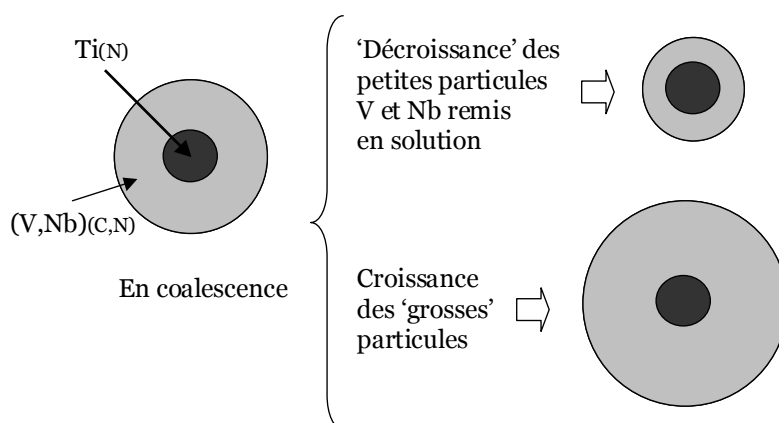


**Figure 5.16 :** Composition chimique des carbonitrures de l'état *BDL*, déterminée par analyse EDX, en fonction de leur rayon, mesuré sur des images HAADF. Il n'apparaît pas de relation particulière entre la composition chimique et la taille des particules.

Dans un état de réversion à haute température, on pourrait s'attendre à une corrélation entre la composition et la taille, notamment dans le cas de précipités qui présentent une structure cœur coquille avec le centre riche en TiN et la coquille riche en (V,Nb)(C,N). En effet, après un traitement de réversion de 20 minutes à 1050°C, le titane reste stable en phase précipitée, le vanadium et le niobium sont partiellement remis en solution solide : seule la taille de la coquille en (V,Nb)(C,N) va évoluer lors de la coalescence de ces particules (Figure 5.17).

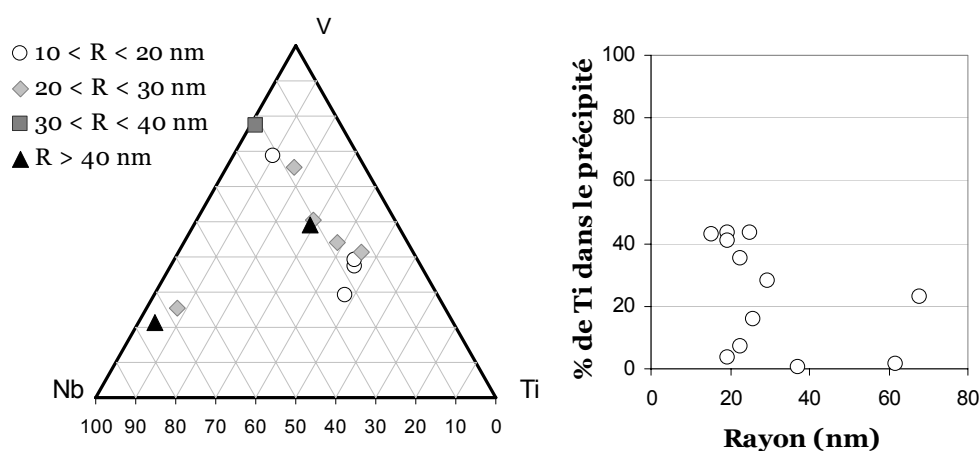
Si on suppose que les cœurs de TiN sont de la même taille dans toutes les particules, après un traitement long à 1050°C (il faut que le régime de coalescence soit atteint) les

grosses particules deviennent riches en vanadium et en niobium, alors que les petites particules deviennent riches en titane.



**Figure 5.17 :** Evolution schématique de la taille des particules qui présentent un effet de cœur coquille lors du phénomène de coalescence à haute température (entre 1000°C et 1050°C). Le centre en TiN reste stable, seule la coquille évolue.

Malheureusement nous ne disposons de la corrélation entre la taille et la chimie que pour 12 particules de l'état traité 20 minutes à 1050°C, et il est donc impossible de faire une étude statistique qui nous permette de vérifier l'hypothèse précédente. Nous pouvons cependant constater sur la Figure 5.18 que la corrélation entre la taille et la chimie des particules suit la tendance énoncée ci-dessus : les particules riches en titane semblent être plus petites que les particules pauvres en titane.



**Figure 5.18 :** Corrélation entre la composition chimique et la taille de 12 particules de l'état traité 20 minutes à 1050°C.

Une étude statistique sur un grand nombre de particules est indispensable pour comprendre l'évolution des particules qui présentent une structure cœur-coquille, et vérifier la validité de notre hypothèse. Par contre, il faudrait prendre en compte qu'en réalité la taille des cœurs de TiN doit être décrite par une loi de distribution (lognormale par exemple), ce qui complique l'interprétation des résultats.

### 5.3.4. Synthèse de l'étude expérimentale

Ce travail constitue le début de la caractérisation expérimentale de l'état de précipitation de l'état *BDL* de la nuance 60SiCrV7 + Nb, et de son évolution lors de différents traitements de réversion isotherme à des températures comprises entre 900 et 1050°C.

Les principaux résultats de cette étude sont les suivants :

- Tout le titane présent dans la nuance est sous forme précipitée, et il reste stable lors des traitements de réversion isotherme.
- Seul le traitement de réversion à 1050°C permet de remettre en solution le niobium et beaucoup de vanadium.
- Les cinétiques de remise en solution du vanadium sont très rapides.
- Il existe plusieurs familles de précipitées, dont des précipités qui ne sont pas de carbonitrides : une analyse systématique de la composition chimique est indispensable pour pouvoir exploiter les mesures de taille.
- Le titane semble avoir une influence importante dans la précipitation des carbonitrides. D'une part, on détecte des structures cœur coquille, où le centre est riche en titane (sûrement du TiN), alors que la coquille est riche en vanadium et en niobium. D'autre part, les précipités riches en vanadium ne contiennent pratiquement pas de titane.
- La température de réversion semble jouer un rôle important sur la composition chimique des carbonitrides, notamment pour les températures élevées. De plus, dans le cas des structures cœur coquille, il est possible qu'il existe une relation entre la taille et la composition chimique des particules après un temps de maintien suffisamment long pour atteindre le régime de coalescence.

La caractérisation expérimentale de l'évolution de l'état de précipitation de la nuance doit être complétée dans la suite de cette étude. Les aspects qui nous semblent importants pour la compréhension des phénomènes sont les suivants :

- Etude de la cinétique de remise en solution des éléments par dosage de phases précipitées sur des états traités à des temps courts (inférieurs à 2 min)
- Etude du rôle de titane dans l'état de précipitation. D'une part, il faudrait vérifier si toutes les particules qui contiennent du titane présentent une structure de type cœur coquille avec du Ti au centre (Figure 5.10) ou s'il existe des carbonitrides de type (Ti,V,Nb)(C,N) mixtes et homogènes. D'autre part, il faudrait vérifier s'il y a une corrélation entre la teneur en titane et le rayon des particules après un traitement long à haute température (200 min à 1050°C par exemple).
- Quantification des proportions d'éléments interstitiels dans les précipités pour comprendre le rôle de l'azote sur la composition chimique des carbonitrides formés.

## 5.4. Modélisation de la réversion de la nuance 60SiCrV7 + Nb

Dans cette partie nous allons comparer les résultats expérimentaux aux prédictions obtenues avec le modèle qui considère la coexistence de deux familles indépendantes de précipités binaires (voir chapitre 4). Nous avons opté pour cette approche parce qu'elle a été validée avec succès dans le cas de l'alliage modèle quaternaire FeCVNb, qui présentait également des familles de précipités ternaires riches en vanadium ou riches en niobium<sup>1</sup>. Les paramètres thermodynamiques utilisés sont exactement les mêmes que ceux présentés dans le chapitre 4 (Tableau 5.5).

Nous présenterons par la suite l'influence de la teneur en éléments d'alliage et du rayon moyen de la distribution de taille initiale sur les cinétiques de réversion.

|                                                      |                                                      |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Masse molaire niobium                                | 92.91 g.mol <sup>-1</sup>                            |
| Masse molaire vanadium                               | 50.94 g.mol <sup>-1</sup>                            |
| Masse molaire carbone                                | 12,01 g.mol <sup>-1</sup>                            |
| Masse molaire fer                                    | 55.85 g.mol <sup>-1</sup>                            |
| D <sub>0</sub> niobium                               | 8.3 10 <sup>-5</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> |
| D <sub>0</sub> vanadium                              | 0.1 10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> |
| D <sub>0</sub> carbone                               | 1 10 <sup>-5</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>   |
| Energie d'activation diffusion niobium               | 266500 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>          |
| Energie d'activation diffusion vanadium              | 240000 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>          |
| Energie d'activation diffusion carbone               | 137500 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>          |
| Paramètre maille de NbC                              | 4.471 10 <sup>-10</sup> m                            |
| Paramètre maille de VC                               | 4.165 10 <sup>-10</sup> m                            |
| Energie d'interface de NbC                           | 0.5 J.m <sup>-2</sup>                                |
| Energie d'interface de V <sub>6</sub> C <sub>5</sub> | 0.4 J.m <sup>-2</sup>                                |
| Log (Ks) NbC (en % poids)                            | - 7900/T(K) + 3.42                                   |
| Log (Ks) V <sub>6</sub> C <sub>5</sub> (en % poids)  | -5531/T(K) + 3.685                                   |

**Tableau 5.5 :** Paramètres physiques et thermodynamiques utilisés pour la simulation de la réversion de la nuance 60SiCrV7 + Nb. Nous avons utilisé ces paramètres parce qu'ils ont été validés dans le cas de l'alliage modèle FeCVNb. Pour plus d'explications sur le choix des différentes le lecteur peut se reporter au chapitre 4.

### 5.4.1. Comparaison de la modélisation et des résultats expérimentaux

L'utilisation du modèle de deux familles binaires pour prédire l'évolution de l'état de précipitation dans la nuance industrielle repose sur des hypothèses simplificatrices importantes qui seront présentées ci-dessous.

<sup>1</sup> Nous avons choisi d'utiliser cette approche plutôt que celle qui considère le cas d'une famille de précipités ternaires mixtes, parce qu'elle a conduit à un accord plus satisfaisant avec les résultats expérimentaux dans le cas de l'alliage modèle FeCVNb (Chapitre 4).

Une hypothèse importante consiste à négliger la présence des autres éléments d'alliage présents dans la nuance, notamment le titane et l'azote.

Dans le cas du titane, les résultats des dosages de phases précipitées montrent qu'il est entièrement précipité dans l'état *BDL*, et qu'il ne se remet pas en solution lors des traitements de réversion. De plus, les observations microscopiques montrent qu'il se trouve souvent au centre de structures type cœur-coquille. On peut donc penser qu'il n'aura pas d'influence sur la remise en solution du niobium et du vanadium (alors qu'il doit jouer un rôle très important lors de la précipitation).

L'hypothèse qui consiste à négliger l'azote est plus discutable. En effet, la présence d'azote conduit à la formation de nitrures ou de carbonitrures, qui sont plus stables que les carbures à haute température. Ainsi, il est probable que la modélisation sous-estime la fraction volumique de précipités en ne considérant que l'existence de carbures.

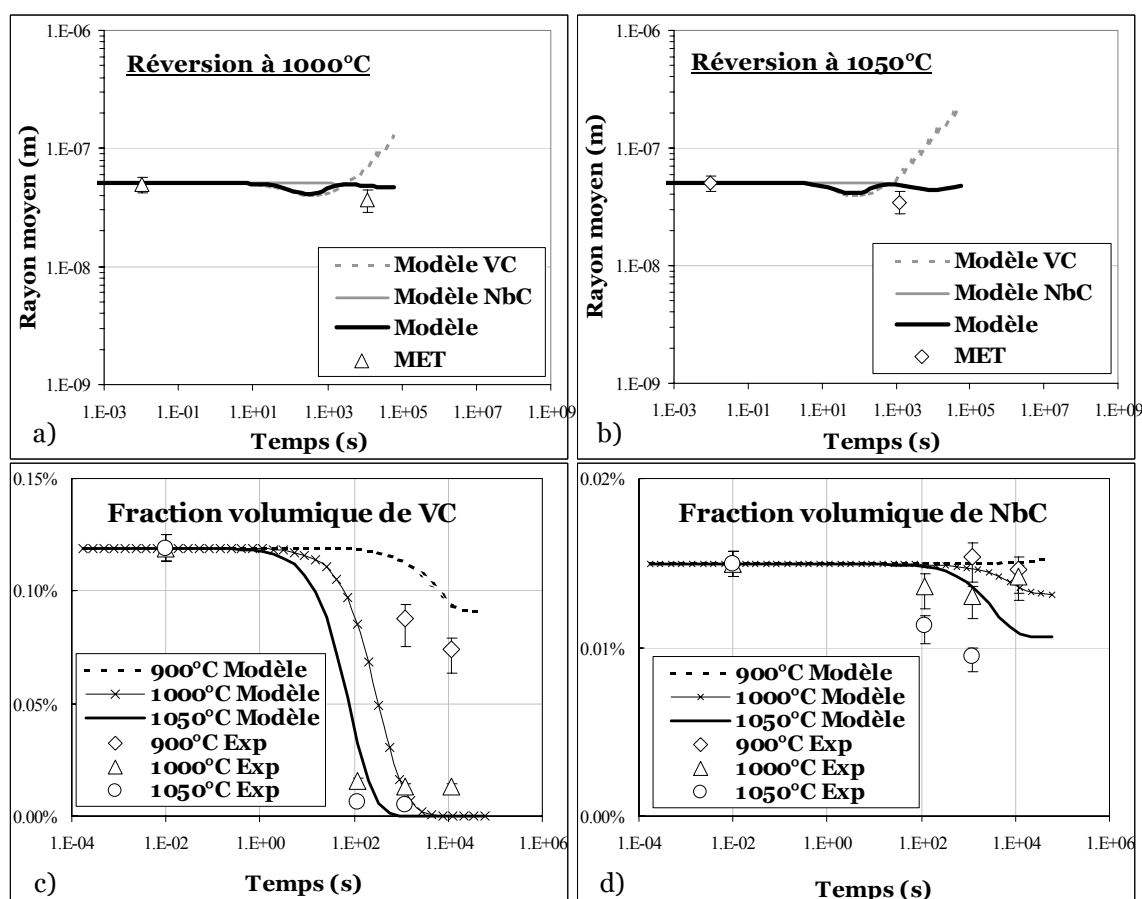
Enfin, on néglige l'influence que tous les autres éléments d'alliage peuvent avoir sur les coefficients de diffusion et les produits de solubilité des deux carbures considérés, VC et NbC. La teneur de la nuance introduite dans le modèle est celle d'un alliage quaternaire FeCVNb qui conduit aux fractions atomiques des éléments considérés dans la nuance industrielle.

En ce qui concerne la distribution de taille, l'approche choisie nécessite la détermination des distributions initiales pour chacune des deux familles considérées. Comme l'étude de la chimie des particules en MET a montré qu'il n'existe pas de relation entre la taille et la chimie des particules, nous avons choisi d'utiliser une distribution lognormale qui conduit au rayon moyen obtenu en MET sur 103 particules (50 nm) pour les deux familles. Dans les deux cas, les distributions ont été normées pour obtenir les fractions volumiques déduites des résultats de dosage de phases précipitées.

La Figure 5.19 présente les résultats des simulations de réversions à 900°C, 1000°C et 1050°C, et les compare aux résultats expérimentaux<sup>2</sup>. Les Figure 5.19.a et b montrent que l'évolution du rayon moyen prédite par le modèle est en accord satisfaisant avec les résultats obtenus en MET. On peut noter que le rayon moyen n'évolue pratiquement pas pendant les 200 premières minutes de traitement à 1000 ou à 1050°C.

Les Figure 5.19.c et d montrent que le modèle prédit correctement les tendances d'évolution de la fraction volumique précipitée de VC et de NbC, mais qu'il ne prédit pas les bonnes valeurs d'équilibre. Dans les cas de la fraction volumique de VC, pour des traitements à des températures supérieures à 1000°C, le modèle prédit la remise en solution totale du vanadium alors que les résultats expérimentaux montrent qu'il en reste en phase précipitée. Ce résultat avait déjà été constaté dans le cas de l'alliage quaternaire et avait été attribué au fait de considérer une famille de VC binaire, instable à haute température. Dans le cas de l'alliage industriel s'ajoute la présence de l'azote qui conduit à la formation de carbonitrures de vanadium, plus stables à haute température que les carbures. En revanche, les valeurs d'équilibre prédites pour NbC, et pour VC à 900°C, sont plus élevées que les valeurs déterminées expérimentalement.

<sup>2</sup> Dans le cas du traitement de réversion à 900°C, seule l'évolution des fractions transformées est présentée.



**Figure 5.19 :** Evolution des différents paramètres de l'état de précipitation de l'état BDL lors de la réversion à différentes températures. Les prédictions sont obtenues en supposant la coexistence de deux familles de précipités binaires VC et NbC ; le titane et l'azote ne sont pas pris en compte. a) Evolution du rayon moyen lors du traitement à 1000°C ; b) Evolution du rayon moyen lors du traitement à 1050°C ; c) Evolution de la fraction volumique de VC ; d) Evolution de la fraction volumique de NbC ;

De plus, les cinétiques de remise en solution mesurées expérimentalement semblent légèrement plus rapides que celles prédites par le modèle.

Néanmoins, les prédictions obtenues avec ce modèle simple permettent d'obtenir rapidement des résultats cohérents avec les valeurs obtenues expérimentalement.

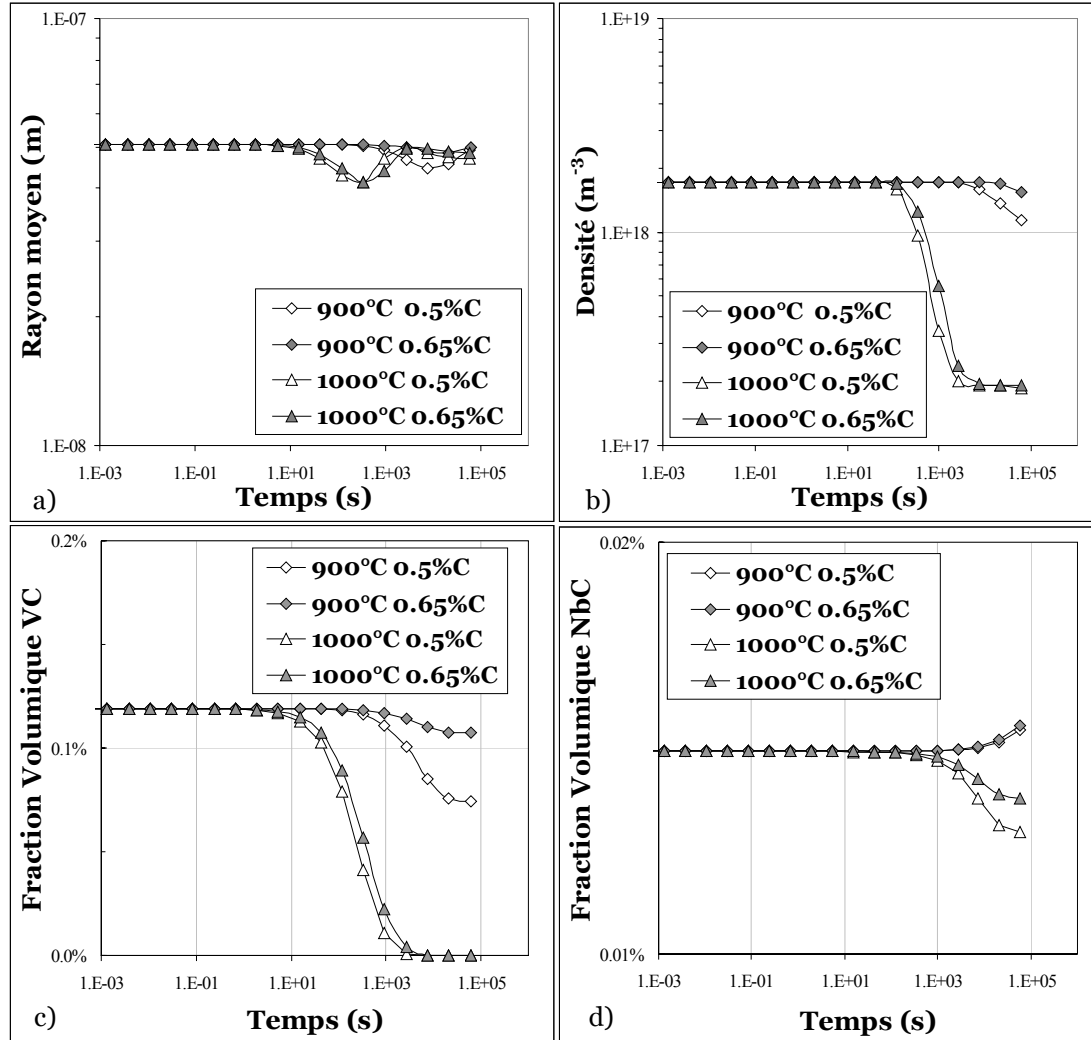
#### 5.4.2. Influence de la composition et du rayon moyen

Dans le cas d'une nuance industrielle, le procédé industriel conduit à des différences de la concentration en éléments d'alliage d'une nuance à l'autre. Nous avons donc étudié l'influence de la teneur en carbone et en éléments de microalliage sur les prédictions du modèle de réversion. L'influence d'une différence de composition en titane ou en azote n'a pas été évaluée parce que ces éléments ne sont pas pris en compte dans le modèle. De plus, comme la mesure du rayon moyen nécessite l'analyse chimique des particules mesurées et limite ainsi leur nombre, nous avons étudié l'influence du rayon moyen de la distribution de taille initiale rentrée dans le modèle.

### 5.4.2.1 Influence de la teneur en carbone

La Figure 5.20 présente l'influence de la teneur en carbone<sup>3</sup> de la nuance sur l'évolution des différents paramètres de l'état de précipitation lors de réversions à 900°C et à 1000°C.

La teneur en carbone de la nuance a peu d'influence sur l'évolution du rayon moyen des précipités (Figure 5.20.a).



**Figure 5.20 :** Influence de la teneur en carbone sur les cinétiques de réversion de l'état BDL à 900°C et 1000°C : a) évolution du rayon moyen ; b) évolution de la densité de précipités ; c) évolution de la fraction volumique de VC ; d) évolution de la fraction volumique de NbC. La teneur en carbone varie de 0.5 % à 0.65 %. Les paramètres thermodynamiques utilisés sont ceux qui apparaissent dans le Tableau 5.5. La teneur en carbone a une influence importante sur les valeurs des fractions précipitées à l'équilibre.

En revanche, une modification de la teneur de carbone a une influence importante sur la valeur des fractions volumiques de VC et de NbC à l'équilibre : plus la teneur en carbone est faible, plus les valeurs des fractions volumiques d'équilibre sont faibles (Figure 5.20.c et d). En effet, à une température donnée, le produit de solubilité est constant ; si on augmente la

<sup>3</sup> Il convient de noter que les valeurs de la teneur en carbone utilisées pour cette étude paramétrique sont des valeurs extrêmes qui ne sont pas représentatives des fourchettes obtenues couramment dans la production industrielle. Elles ont été choisies ainsi, pour exagérer, et mieux illustrer l'effet de la teneur en carbone.

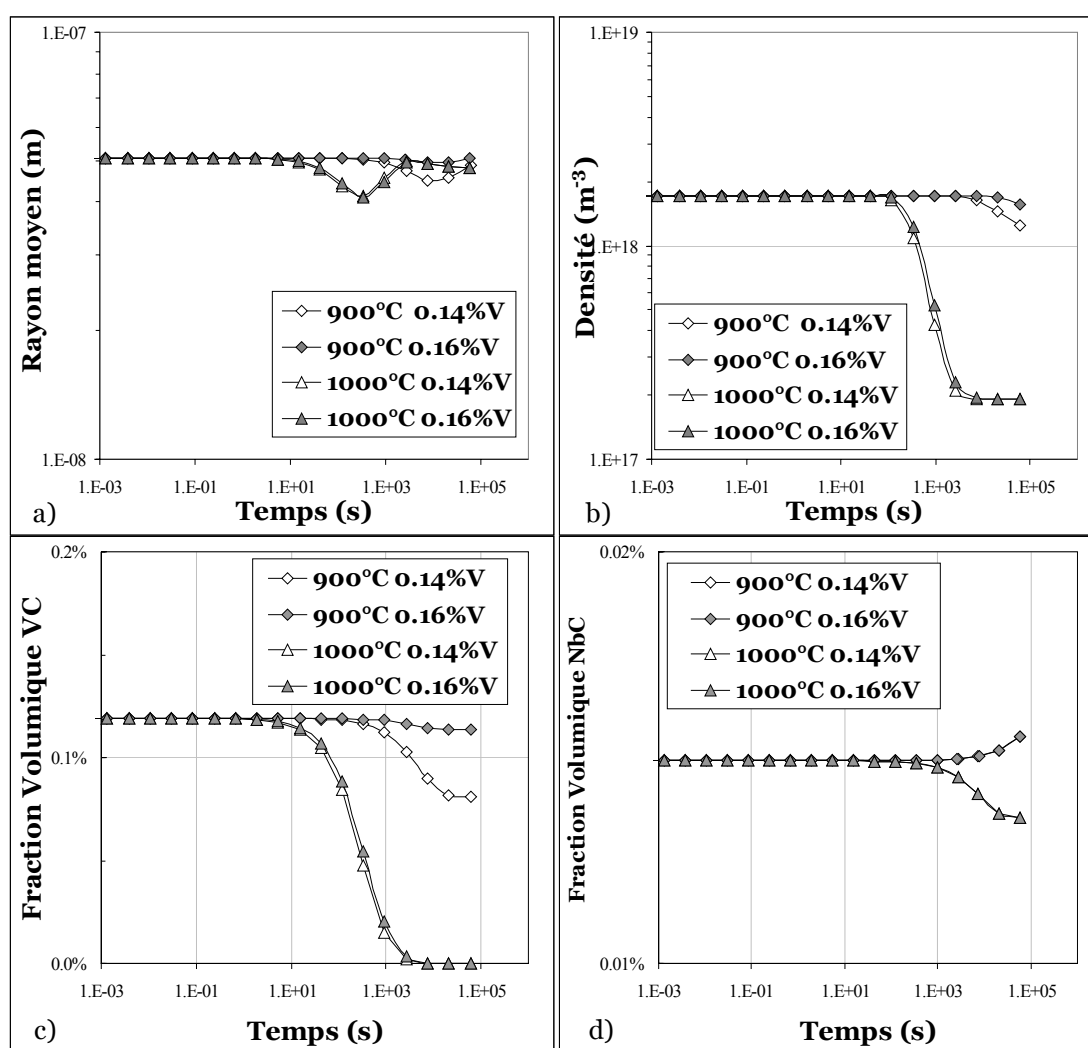


quantité de carbone en solution solide, on doit diminuer la quantité de vanadium en solution, ce qui entraîne la précipitation de VC et donc une fraction volumique plus élevée.

#### 5.4.2.2 Influence de la teneur en vanadium

La Figure 5.21 présente l'influence de la teneur en vanadium de la nuance sur l'évolution des différents paramètres de l'état de précipitation lors de phénomènes de réversion à 900°C et à 1000°C.

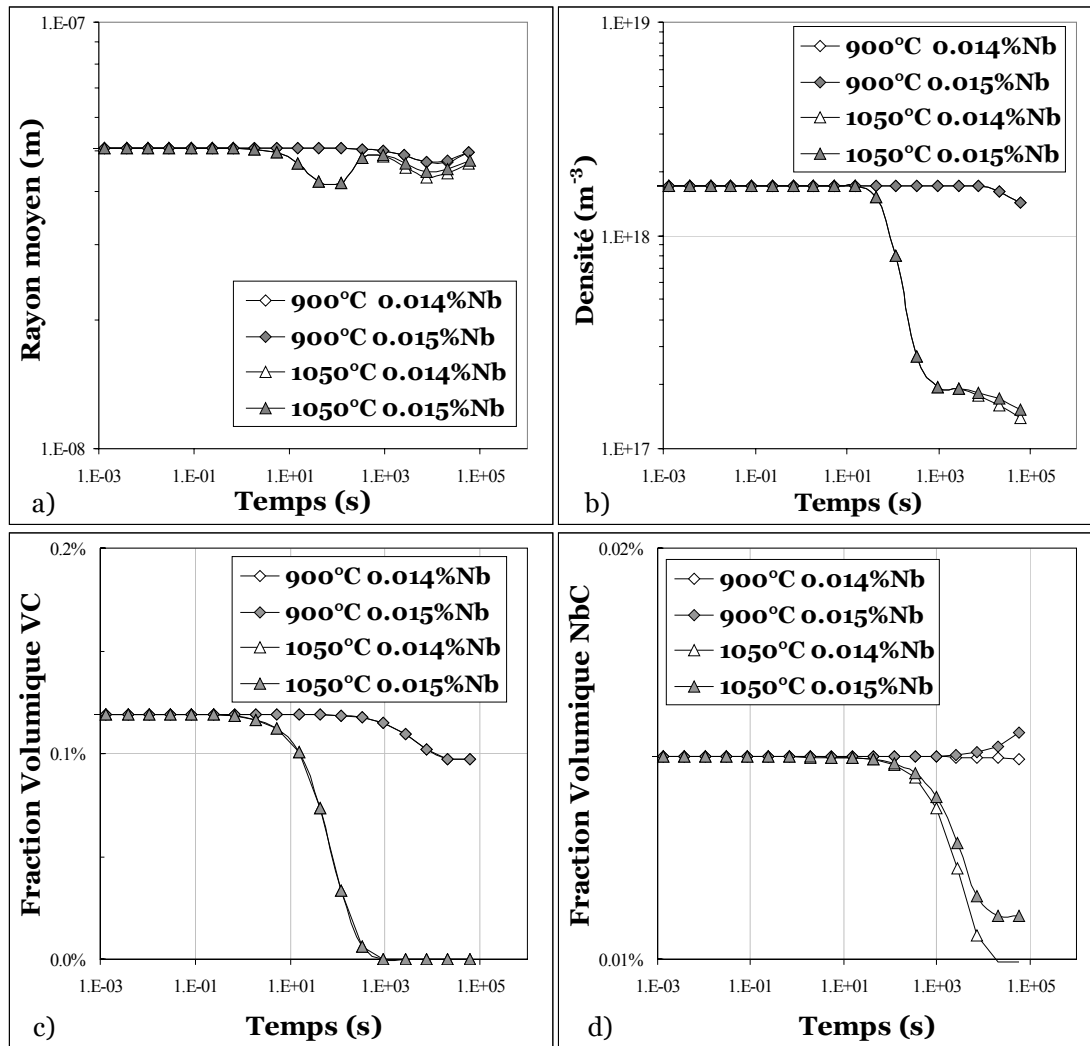
La teneur en vanadium de la nuance a une influence importante sur la fraction volumique de VC à l'équilibre (Figure 5.21.c) et sur la densité de précipités (Figure 5.21.b) (notamment à 900°C). En effet, plus la teneur en vanadium est faible, plus la quantité de vanadium précipité est faible, est donc plus la fraction volumique de VC diminue. Par contre, son effet sur le rayon moyen des particules et sur la fraction volumique de NbC est négligeable (Figure 5.21.a et d).



**Figure 5.21 :** Influence de la teneur en vanadium sur les cinétiques de réversion de l'état BDL à 900°C et 1000°C : a) évolution du rayon moyen ; b) évolution de la densité de précipités ; c) évolution de la fraction volumique de VC ; d) évolution de la fraction volumique de NbC. La teneur en vanadium varie de 0.14 % à 0.16 %. Les paramètres thermodynamiques utilisés sont ceux qui apparaissent dans le Tableau 5.5. La teneur en vanadium a une influence importante sur la valeur de la fraction précipitée de VC à l'équilibre.

### 5.4.2.3 Influence de la teneur en niobium

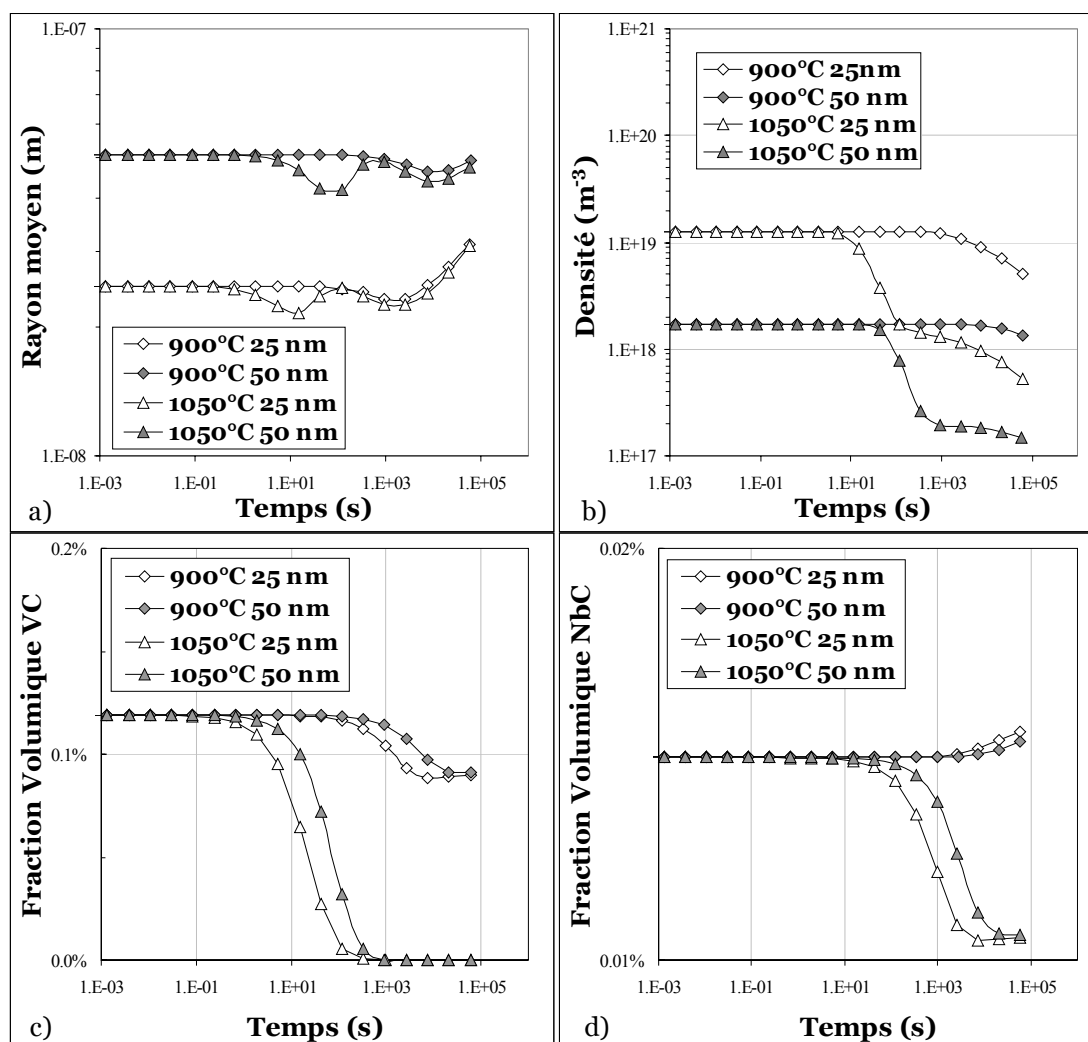
La teneur en niobium de la nuance n'a pratiquement pas d'influence sur l'évolution du rayon moyen, de la densité de précipités et de la fraction volumique de VC lors d'un phénomène de réversion (Figure 5.22.a, b, et c). En revanche, elle présente une influence importante sur la fraction volumique de NbC : plus la teneur en niobium est élevée, plus la fraction volumique de NbC est élevée.



**Figure 5.22 :** Influence de la teneur en niobium sur les cinétiques de réversion de l'état BDL à 900°C et 1050°C : a) évolution du rayon moyen ; b) évolution de la densité de précipités ; c) évolution de la fraction volumique de VC ; d) évolution de la fraction volumique de NbC. La teneur en niobium varie de 0.014 % à 0.015 %. Les paramètres thermodynamiques utilisés sont ceux qui apparaissent dans le Tableau 5.5. La teneur en niobium a une influence importante sur la valeur de la fraction précipitée de NbC à l'équilibre.

#### 5.4.2.4 Influence du rayon moyen de la distribution initiale

Enfin, la Figure 5.23 montre l'influence importante du rayon moyen de la distribution initiale sur les cinétiques de réversion : plus ce rayon moyen est faible, plus la remise en solution des éléments a lieu rapidement.

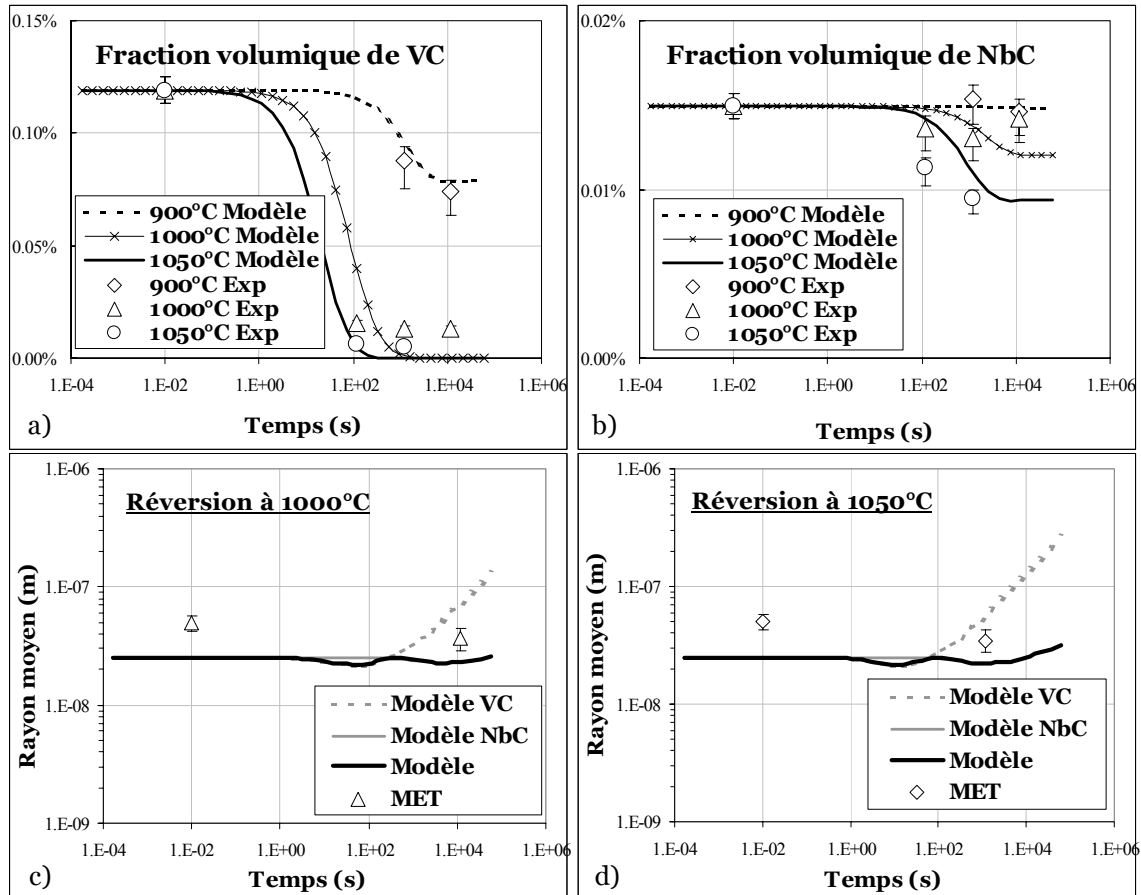


**Figure 5.23 :** Influence du rayon moyen de la distribution initiale sur les cinétiques de réversion de l'état BDL à 900°C et 1050°C : a) évolution du rayon moyen ; b) évolution de la densité de précipités ; c) évolution de la fraction volumique de VC ; d) évolution de la fraction volumique de NbC. Le rayon moyen varie de 25 à 50 nm. Les paramètres thermodynamiques utilisés sont ceux qui apparaissent dans le Tableau 5.5. Une diminution du rayon moyen de la distribution initiale accélère les cinétiques de remise en solution du niobium et du vanadium.

#### 5.4.2.5 Optimisation de la composition de la nuance et du rayon moyen de la distribution initiale

Nous avons montré que les cinétiques de réversion prédites par le modèle sont très sensibles à la teneur des différents éléments pris en compte dans la modélisation et au rayon moyen de la distribution initiale de précipités. Comme les hétérogénéités dans le matériau et les difficultés de mesure peuvent conduire à une estimation erronée de ces valeurs, nous avons décidé « d'optimiser » les valeurs des rayons moyens initiaux et des teneurs en V, Nb et

C qui permettent d'approcher au mieux l'évolution des fractions transformées observées expérimentalement (Figure 5.24).



**Figure 5.24 :** Evolution des fractions volumiques précipitées et du rayon moyen des particules en fonction de la température de réversion. Ces prédictions sont obtenues avec les paramètres présentés dans le Tableau 5.5. Le rayon moyen de la distribution initiale utilisée est de 25 nm, et les teneurs en carbone, en vanadium et en niobium sont présentées dans le Tableau 5.6

Le rayon moyen initial a une influence importante sur les cinétiques de réversion (voir Figure 5.23), nous pouvons donc sensiblement optimiser la simulation en modifiant ce rayon. Evidemment la nouvelle valeur s'écarte de la valeur expérimentale ; nous devons cependant rappeler que la valeur expérimentale retenue n'est dans le cas présent pas très précise, car elle est obtenue en MET sur une centaine de particules seulement.

Pour ce qui concerne les teneurs chimiques, le Tableau 5.6 compare les valeurs réelles de la nuance aux nouvelles valeurs utilisées pour la simulation des cinétiques de réversion. On constate que les valeurs « optimisées » sont très proches des valeurs mesurées expérimentalement. Ce résultat montre que les valeurs d'équilibre de la fraction volumique de précipités dépendent des teneurs chimiques de manière très sensible, et que des variations réalistes de ces valeurs modifient significativement les résultats des simulations. Pour empirique qu'elle soit, l'approche utilisée ici mériterait sans doute d'être approfondie.

|                                      | C     | V     | Nb     |
|--------------------------------------|-------|-------|--------|
| Teneur réelle de la nuance           | 0.594 | 0.152 | 0.015  |
| Teneur utilisée dans la modélisation | 0.584 | 0.146 | 0.0145 |

**Tableau 5.6 :** Comparaison des teneurs en C, en V et en Nb utilisées dans les prédictions présentées sur la Figure 5.24 aux teneurs mesurées expérimentalement. Les valeurs sont données en % massique.

### 5.4.3. Perspectives pour la modélisation de la réversion

L'approche qui consiste à considérer deux familles de précipités binaires nous permet de décrire correctement les fractions précipitées à l'équilibre, et donne l'ordre de grandeur des cinétiques de réversion. En revanche, cette approche ne permet pas de décrire correctement l'évolution de la taille des particules parce qu'elle considère deux distributions séparées de carbures au lieu d'une seule distribution de carbures mixtes comme on observe expérimentalement.

Il semble ainsi nécessaire de continuer les efforts de modélisation pour mieux décrire le comportement de l'état de précipitation lors de la réversion des nuances industrielles.

Dans un premier temps, il apparaît indispensable de perfectionner le modèle qui décrit une famille de précipités ternaires mixtes, pour pouvoir prendre en compte l'interaction entre les deux éléments substitutionnels.

De plus, il faut prendre en compte le rôle de l'azote, qui par la formation de carbonitrides, conduirait à des précipités plus stables à haute température. Cet élément peut être pris en compte avec une approche similaire à celle utilisée pour les précipités (V,Nb)C, mais en considérant cette fois des précipités de type M(C,N). Cet objectif semble abordable du point de vue de la modélisation, mais il nécessite de données expérimentales sur le rapport C/N dans les carbonitrides formés.

Après le développement des modèles permettant de traiter le cas (M,M')X et le cas M(X,X'), il serait envisageable de les coupler pour pouvoir traiter le cas de carbonitrides (M,M')(X,X').

Enfin, le titane joue un rôle important dans la précipitation dans les nuances industrielles et conduit à la formation de structures de type cœur-coquille. Les données expérimentales dont on dispose ne sont pas suffisantes pour comprendre son rôle lors de la réversion des carbonitrides. Il serait toutefois intéressant de prendre en compte son influence sur le rayon des particules dans des structures de type cœur-coquille où le centre serait du TiN pur stable à haute température.

## 5.5. Conclusions du chapitre

Les principales conclusions de ce chapitre sont les suivantes :

Premièrement, nous avons commencé la caractérisation expérimentale de l'état de précipitation de l'état BDL de la nuance 60SiCrV7 + Nb, et de son évolution lors de

traitements d'austénitisation isothermes. Le remise en solution du vanadium a lieu rapidement et elle est presque complète pour des températures supérieures à 950°C. La remise en solution du niobium nécessite des températures supérieures à 1050°C. Enfin, le titane semble jouer un rôle très important lors de la précipitation des carbonitrides : il existe une famille de précipités (V,Nb)(C,N) riches en vanadium, et il existe une famille de précipités (Ti,Nb,V)(C,N) enrichis en niobium. Cette dernière famille présente une structure de type cœur-coquille, avec un cœur riche en Ti.

Deuxièmement, nous avons montré que le modèle de coexistence de deux familles binaires indépendantes permet de décrire correctement les tendances d'évolution des fractions transformées. Nous avons également mis en évidence l'influence de la composition chimique de la nuance, et donc des éventuelles hétérogénéités de composition sur les fractions transformées d'équilibre.

Ces résultats conduisent naturellement aux perspectives suivantes :

Du point de vue expérimental, il serait intéressant d'une part, de quantifier les proportions d'éléments interstitiels dans les précipités pour comprendre le rôle de l'azote sur la composition chimique des carbonitrides formés, et d'autre part, d'étudier du rôle de titane dans l'état de précipitation pour confirmer si sa présence conduit systématiquement à la formation de structures de type cœur-coquille.

En parallèle il faut développer un modèle qui puisse prendre en compte la présence de plusieurs éléments substitutionnels, mais aussi de plusieurs éléments interstitiels. De plus l'approche de modélisation proposée doit pouvoir simuler la croissance et la coalescence des structures de type cœur-coquille.



# Conclusion générale et perspectives

Cette thèse avait pour objectif de modéliser l'évolution de l'état de précipitation au cours de l'austénitisation des aciers microalliés au vanadium et au niobium.

Cet objectif nécessitait de coupler deux approches complémentaires : d'une part, la caractérisation expérimentale détaillée de l'état de précipitation ; d'autre part, la modélisation (en termes de nature chimique, distribution de taille des particules et fraction transformée) de son évolution lors de traitements thermiques d'austénitisation.

Notre démarche a consisté à complexifier progressivement l'étude en travaillant sur différents alliages : deux alliages modèles de haute pureté FeCV et FeCVNb, et une nuance industrielle destinée à la fabrication d'aciers à ressorts 60SiCrV7 + Nb, qui contient en plus du titane et de l'azote.

Dans les paragraphes suivants, nous allons détailler les principaux résultats de cette étude, puis nous proposerons quelques compléments et perspectives possibles.

## 1. Principaux résultats de cette étude

### 1.1. Avancée concernant les techniques expérimentales

La **microscopie électronique à balayage en mode transmission** a été validée pour l'étude de la distribution de taille des carbures via une étude comparative avec **le mode Champ Sombre Annulaire à Grand Angle (HAADF)** en microscopie électronique en transmission. Ce type d'imagerie, menée sur des répliques d'extraction en carbone, permet d'obtenir un fort contraste sur un grand nombre de particules et s'avère ainsi très adaptée à l'étude statistique de la distribution de taille. Cependant, cette technique ne permet pas d'analyser la chimie de particules nanométriques dans un 'MEB', et ne permet donc pas de distinguer des familles de précipités différentes (dans la même gamme de tailles).

La **microscopie en transmission** reste une technique très adaptée pour l'étude de la structure cristallographique et de la composition chimique des précipités, grâce, entre autres à l'**analyse EDX**. Dans ce travail nous avons exploré également les possibilités proposées par l'imagerie **HAADF** pour la détermination de la composition chimique en fonction de l'intensité des particules. Ce type d'imagerie s'avère très rapide et efficace à condition de connaître l'épaisseur des particules étudiées. Dans notre cas, l'incertitude de la mesure est de 20 % à cause de l'écart à la sphéricité des particules, mais permet toutefois de classer les particules en fonction de leur composition chimique.

Enfin, **le dosage de phases précipitées** après dissolution électrolytique de la matrice a permis de suivre l'évolution de la fraction précipitée pour chacun des éléments de microalliage.



## 1.2. Structure et chimie des précipités

Nous avons déterminé la structure et la composition chimique des carbures observés dans chacun des alliages étudiés.

Dans l'alliage modèle FeCV, les carbures formés sont  $V_6C_5$  ordonnés à longue distance selon une structure monoclinique, alors que dans la littérature les carbures habituellement présentés sont de type VC ou  $V_4C_3$ . L'écart à la stœchiométrie est important pour la modélisation, et notamment pour le choix de l'expression du produit de solubilité.

L'analyse EDX nous a permis de montrer que dans le cas de l'alliage modèle FeCVNb les précipités sont mixtes (ils contiennent à la fois du vanadium et du niobium) et que leur composition est homogène. Deux familles distinctes ont été identifiées : des précipités riches en vanadium, et des précipités riches en niobium.

Enfin, dans le cas de la nuance industrielle, qui contient entre autres du titane, de l'azote, du vanadium, du niobium, et du carbone, seule la structure et la chimie des éléments substitutionnels a été caractérisée (la teneur en azote des précipités n'a pas été mesurée). Deux familles de précipités ont été clairement identifiées : des carbonitrides mixtes et homogènes de type (V,Nb)(C,N) riches en vanadium, et des carbonitrides mixtes de type (Ti,V,Nb)(C,N). Cette dernière famille présente une structure de type cœur-coquille où le centre de la particule est riche en Ti : on peut supposer que les nitrures de titane, formés à haute température, servent de sites de germination aux carbonitrides de vanadium et de niobium formés lors du refroidissement succédant le laminage à chaud.

## 1.3. Cinétiques de réversion des carbures

Alliages modèles :

Les deux alliages modèles ont subi le même traitement de précipitation, à savoir 10 heures de maintien à 700°C suivis de 10 jours de maintien à 800°C et d'un refroidissement lent. L'état issu de ce traitement constitue l'état initial pour l'étude de la réversion

La caractérisation des cinétiques de réversion dans l'alliage FeCV a été conduite dans la gamme 870-950°C en condition isotherme. La température de réversion a une influence importante sur les cinétiques de réversion et sur l'état d'équilibre final. Le produit de solubilité des carbures  $V_6C_5$  dans l'austénite a été déterminé grâce aux mesures de dosage de phases précipitées après dissolution électrolytique de la matrice. L'évolution du rayon moyen, suivie en mode STEM au MEB, montre que les variations de rayon sont significatives seulement après au moins 100 minutes de maintien isotherme.

Nous avons étudié la réversion de l'alliage FeCVNb à 950°C et à 1200°C. Les principaux résultats de cette étude sont les suivants :

- Le niobium reste en phase précipitée après un traitement de réversion long à 950°C ; seul le traitement de réversion à 1200°C permet de remettre en solution du niobium et pratiquement tout le vanadium.
- Le vanadium en phase précipitée semble stabilisé dans les précipités mixtes (V,Nb)C. En effet, après un maintien long à 1200°C il reste encore du vanadium en phase précipitée.

- Enfin, les analyses EDX ont permis de montrer que les particules restent homogènes quelle que soit la température de réversion, et qu'elles sont toujours soit riches en vanadium, soit riches en niobium. En revanche, la proportion de ces différentes familles change : plus la température de maintien est élevée, plus les particules riches en niobium deviennent majoritaires.
- Le rayon moyen des particules évolue peu lors du maintien à 950°C, alors qu'il évolue de façon significative à 1200°C à partir de 15 min de maintien.

### Nuance industrielle 60SiCrV7 + Nb

Les études de la réversion à partir de l'état *Brut De Laminage* ont été conduites dans la gamme 900-1050°C. Les points importants de cette étude sont les suivants :

- Le titane est entièrement précipité et ne se remet pas en solution aux températures de traitement considérées.
- Aucune évolution de la quantité de niobium précipité n'est observée pour les traitements à 900°C et 1000°C. Seule une austénitisation à 1050°C permet de le remettre partiellement en solution.
- Quand la température de réversion augmente, les précipités s'enrichissent d'abord en niobium (remise en solution du vanadium) puis en titane (remise en solution du vanadium et du niobium).
- Le rayon moyen des particules n'évolue pas de manière significative lors des 200 premières minutes de traitement.
- La cinétique de réversion semble plus rapide dans le cas de cette nuance que dans le cas des alliages modèles.

Par ailleurs, les mesures de la taille de grain austénitique des différents états de réversion sur la nuance industrielle nous ont permis d'illustrer qualitativement l'efficacité du microalliage pour le contrôle de la taille de grain.

#### 1.4. Modélisation de la précipitation

Un modèle par classes de précipités, basé sur les théories de germination-croissance-coalescence, a été implémenté dans un logiciel de précipitation (*PreciSo*).

Ce modèle permet de considérer le cas d'un carbure binaire type  $VC_x$  et de prendre en compte l'écart à la stœchiométrie (qui est considéré connu et fixe) à condition de disposer de l'expression du produit de solubilité adéquat. L'accord satisfaisant entre les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux de l'alliage FeCV, nous ont permis de valider l'approche de modélisation et les paramètres thermodynamiques utilisés pour  $VC_x$ . Enfin, l'utilisation d'un modèle par classes nous a permis d'illustrer l'influence importante de la distribution de taille initiale utilisée.

Pour le cas de l'alliage modèle FeCVNb, nous avons proposé deux approches différentes : la coexistence de deux familles de précipités binaires indépendantes et l'existence d'une famille de précipités ternaires mixtes où la proportion de vanadium peut dépendre de la taille des particules et varie lors du traitement isotherme. Cette dernière version est encore en cours de développement et ne permet pas encore de décrire parfaitement le comportement de

l'état de précipitation. En revanche, le modèle de deux familles de précipités binaires permet de décrire correctement l'évolution des différents paramètres de l'état de précipitation. Cette approche nécessite la détermination des distributions initiales pour chacune des deux familles considérées.

Enfin, nous avons appliqué ce modèle au cas de la nuance industrielle : il permet de reproduire les tendances d'évolution mais pas de prédire les niveaux d'équilibre, étant donné, entre autres, qu'il ne prend pas en compte ni l'azote, ni le titane.

## 2. Compléments et perspectives

### 2.1. Evolution de l'état de précipitation

La comparaison de l'alliage modèle FeCVNb et de la nuance industrielle a montré qu'en présence d'azote et de titane, il est possible de former des particules de type cœur-coquille plus riches en Ti au centre. De plus, dans le cas de la nuance industrielle, la remise en solution du vanadium et du niobium semble plus rapide.

Pour mieux comprendre l'influence de ces deux éléments sur le type de précipités formé une étude sur des alliages modèles de haute pureté semble nécessaire. Ainsi, dans la même logique que celle utilisée dans ce travail, il faudrait complexifier progressivement la nuance en ajoutant à l'alliage quaternaire d'abord de l'azote seul, puis de l'azote et du titane. Cette démarche permettrait de comprendre si la structure de type cœur coquille et l'accélération des cinétiques de réversion découle de la présence d'azote dans l'alliage, ou de la présence simultanée d'azote et de titane.

La prise en compte du rôle de l'azote dans les carbonitrides formés impose de déterminer le ratio C/N dans les précipités. Ce type de mesure nécessite la mise en œuvre de techniques lourdes telles que la Spectroscopie de Pertes d'Énergie des Electrons (EELS) en microscopie électronique en transmission, et la réalisation de répliques d'extraction exemptées de carbone et d'azote (par exemple, en alumine ou  $\text{AlO}_x$ , comme utilisé par [Scott 2002] et [Courtois 2006]).

Du point de vue de la nuance industrielle, il conviendrait de compléter en parallèle la caractérisation expérimentale de l'évolution de l'état de précipitation pour recueillir des données nécessaires à la validation des modèles de précipitation-réversion. En particulier, (i) la mesure de la fraction précipitée de vanadium et de niobium après des traitements courts (temps de maintien inférieur à 2 minutes) permettrait de quantifier l'accélération des cinétiques de remise en solution par rapport aux alliages modèles ; (ii) l'étude statistique de la relation entre la taille des particules et leur composition chimique après des traitements longs à 1050°C permettrait de mieux comprendre la coalescence des particules de type cœur-coquille.

### 2.2. Modélisation de la précipitation

Le modèle qui traite le cas des précipités ternaires mixtes homogènes nécessite l'optimisation de la résolution du système d'équations décrivant la croissance-coalescence, pour pouvoir confronter ses prédictions aux résultats expérimentaux de l'alliage FeCVNb.

Comme l'étude expérimentale sur l'alliage modèle FeCVNb a permis d'identifier clairement deux familles de précipités mixtes distinctes par leur composition chimique, il semble pertinent de considérer deux familles de précipités ternaires mixtes, une riche en vanadium, et une riche en niobium. Un tel type d'approche pourrait s'adapter à d'autres types de systèmes qui pourraient présenter deux familles de composition différente (précipités qui germent dans la matrice et précipités qui germent dans les joints de grain par exemple).

D'autre part, la caractérisation de la nuance 60SiCrV7 + Nb a permis de montrer qu'en présence de titane et d'azote, des structures de type cœur-coquille se forment. Ce type de structure doit être pris en compte dans la modélisation de la réversion de l'état de précipitation, en gardant en mémoire le profil de la composition en fonction du rayon.

En fonction des résultats expérimentaux concernant l'influence de l'azote dans les précipités, il conviendrait de prendre en compte la formation de carbonitrides dans l'approche de modélisation. On peut dans un premier temps modéliser l'évolution du rapport C/N dans des carbonitrides simples de type M(C,N), puis élargir cette approche au cas de carbonitrides de type (M,M')(C,N).

Par ailleurs, comme le modèle de précipitation-réversion proposé prend en compte l'étape de germination, il serait très intéressant de le valider en précipitation.

### 2.3. Relation état de précipitation – microstructure

Les caractérisations effectuées dans ce travail ont permis de montrer qualitativement le lien entre la taille de grain et l'état de précipitation (via la température d'austénitisation). Il serait très intéressant d'obtenir une relation quantitative entre la taille de grain austénitique et l'état de précipitation et de son évolution. La construction d'un modèle capable de prédire la taille de grain en fonction de la composition des nuances et des traitements thermiques effectués permettrait d'optimiser les conditions des traitements thermiques et les compositions des nuances dans une démarche d'amélioration des propriétés mécaniques.



# Références Bibliographiques

- [Aaron 1970] AARON H.B., AARONSSON H.I. Comparison of relative interfacial energies of disordered interphase ( $\alpha;\gamma$ ) and grain ( $\alpha;\alpha$ ) boundaries at grain boundary precipitates in Al-4%Cu during growth and at equilibrium, *Acta Metallurgica*. 1970. Vol. 18, No. 6, pp. 699-711.
- [Acevedo 2005] ACEVEDO REYES D., PEREZ M., PECORARO S., VINCENT A., EPICIER T., DIERICKX P. Vanadium carbide dissolution during austenitisation of a model microalloyed FeCV steel, *Materials Science and Forum*. 2005. Vol. 500-501, pp. 695-702.
- [Afnor 2003a] AFNOR. Aciers. Détermination micrographique de la grosseur de grain apparente. NF EN ISO 643. Avril 2003. 35p.
- [Afnor 2003b] AFNOR. Aciers laminés à chaud pour ressorts trempés et revenus – Conditions techniques de livraison NF EN 10089. 2003. 34 p.
- [Ayache 2001] AYACHE J., MORNIROLI J-P. 'Microscopie des défauts cristallins' (cours de l'Ecole thématique St Pierre d'Oléron), Paris : SF , 2001, ISBN : 2-901483-04-6.
- [Baker 1959] BAKER R.G., NUTTING J. The tempering of a Cr-Mo-V-W and a Mo-V steel, *Iron and steel institute (London)*, special report, , 1959, N.64, pp. 1-22
- [Bicha-Benkirat 1985] BICHA-BENKIRAT D. Pouvoir thermoélectrique du fer et des alliages fer-azote et fer-carbone. Thèse Matériaux. Lyon : INSA de Lyon, 1985, p. 144.
- [Benlekbir 2006] BENLEKBIR S., Nano-tomographie en microscopie électronique en transmission. Thèse Matériaux. Lyon : INSA de Lyon, en cours.
- [Béranger 1994] BERANGER G., *Cristallographie*. **In** : BERANGER G., HENRY G., SANZ G. Le livre de l'acier. Paris : TEC&DOC, 1994, pp 65-93.
- [Béres 2004] TEM investigations of fine niobium precipitates in HSLA, BERES M., WEIRICH T.E., HULKA K., MAYER J. *Steel research int*. 2004. Vol. 75, N. 11, pp. 10-15.
- [Billingham 1972] BILLINGHAM J., BELL P.S., LEWIS M.H. A superlattice with monoclinic symmetry based on the compound V6C5, *Phil. Mag*. 1972. Vol 25, n°3, pp. 661-671
- [Blatt 1976] BLATT F.J., SCHROEDER P.A., FOILES C.L., GREIG D., *Thermoelectric power of metals*. New York: Plenum Press. 1976. 246p.
- [Borrely 1979] BORRELY R. application des mesures de pouvoir thermoélectrique à l'étude des alliages métalliques. *Mémoires scientifiques revue Métallurgie*. 1979. p. 37.
- [Borrely 1988] BORRELY R. BOUVIER-VOLAILLE J.L. Appareil de caractérisation des alliages par mesure de leur pouvoir thermoélectrique. *Traitement Thermique*. 1988. Vol. 221, p. 43.

- [Bosanski 1977] BOSANSKI J., PORTER D.A., ASTROM H., EASTERLING K.E. The effect of stress annealing treatments on the structure of high heat-input welds containing Nb and Mo, *Scandinavian Journal of Metallurgy*. 1977. Vol. 6, pp. 125-131.
- [Carter 1996] CARTER C.B., WILLIAMS D.B. Transmission Electron Microscopy: paragraphs 32 to 35, Volume IV. New York: Plenum Press. 1996. pp. 553-620.
- [Charleux 2001] CHARLEUX M., POOLE W., MILITZER M., DESCHAMPS A. Precipitation behaviour and its effect on strengthening of an HSLA-Nb/Ti steel, *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2001. Vol. 32 A, N. 7, pp. 1635-1647.
- [Cheng 2000] CHENG L.M., HAWBOLT E.B., MEADOWCROFT T.R. Modelling of dissolution, growth, and coarsening of aluminium nitride in low-carbon steels, *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2000. Vol. 31A, pp.1907-1916.
- [Clouet 2004] CLOUET E., NASTAR M., SIGLI C. Nucleation of  $Al_3Zr$  and  $Al_3Sc$  in aluminium alloys: From kinetic Monte Carlo simulations to classical theory, *Physical Review B*. 2004. Vol. 69, pp. 1-14
- [Courtois 2005] COURTOIS E. Etude de la précipitation des carbures et des carbonitrures de niobium dans la ferrite par microscopie électronique en transmission et techniques associées. Thèse Matériaux. Lyon : INSA de Lyon, 2005, p. 185.
- [Courtois 2006] COURTOIS E., EPICIER T., SCOTT C. EELS study of niobium carbo-nitride nano-precipitates in ferrite, *Micron*. 2006. Vol.37, n°5, pp 492-502.
- [Craven 2000a] CRAVEN A.J., HE K., GARVIER A.J., BAKER T.N. Complex heterogeneous precipitation in titanium-niobium microalloyed al-killed HSLA steels\_ I. (Ti,Nb)(C,N) particles, *Acta Materialia*. 2000. Vol. 48, pp. 3857-3868.
- [Craven 2000b] CRAVEN A.J., HE K., GARVIER A.J., BAKER T.N. Complex heterogeneous precipitation in titanium-niobium microalloyed al-killed HSLA steels\_ II. Non-titanium based particles, *Acta Materialia*. 2000. Vol. 48, pp. 3869-3878.
- [Crooks 1981] CROOKS M.J., GARRATT-REED A.J., VANDER SANDE J.B., OWEN W.S. Precipitation and Recrystallisation in some vanadium and vanadium-niobium microalloyed steels, *Metallurgical Transactions A*. 1981. Vol. 12A, pp. 1999-2013.
- [Deschamps 1999] DESCHAMPS A., BRECHET Y. Influence of predeformation and ageing of an Al-Zn-Mg alloy\_II. Modelling of precipitation kinetics and yield stress, *Acta Materialia*. 1999. Vol. 47, N. 1, pp. 293-305.
- [Dierickx 2003] DIERICKX P. Etude de la dissolution de précipités dans un alliage modèle Fe-C-V et un alliage industriel 60SiCrV7 + Nb Modélisation, Rapport interne CREAS. Hagondange : ASCOMETAL CREAS, 2003.
- [Douillard 2003] DOUILLARD T., EPICIER T. Caractérisation par microscopie électronique en transmission de la dissolution des carbonitrures de type (Nb,V)(C,N) dans un acier industriel 60SiCrV7 microallié au niobium, Rapport d'expertise. Lyon : GEMPPM INSA de Lyon, 2003.
- [Dunlop 1977] DUNLOP G.L., PORTER D.A. Secondary precipitation of ordered  $V_6C_5$  and  $(V,Ti)_6C_5$  particles in ferrite, *Scand. J. Metallurgy*. 1977. Vol 6, pp. 19-20

- [Dutta 1987] DUTTA B., SELLARS C.M. Effect of composition and process variables on Nb(C,N) precipitation in niobium microalloyed austenite, *Materials Science and Technology*. 1987. Vol. 3, pp.197-206.
- [Epicier 1987] EPICIER T., KUMASHIRO Y. A first HREM observation of the ordered carbon sublattice in a transition metal carbide ( $VC_{1-x}$ ), *Phil. Mag. Letters*. 1987. Vol. 55, n°4, pp. 171-179
- [Epicier 1988] EPICIER T. Contribution à l'étude des phénomènes d'ordre et des mécanismes de plasticité dans les carbures métalliques. Thèse pour obtenir le grade de Docteur d'Etat ES-Sciences, INSA de Lyon, 1988, p. 228
- [Epicier 1990] EPICIER T. HREM visualization of light atoms: an application to the study of carbon defects in ordered transition metal carbides, *MRS Symp. Proceed.* 1990. Vol 183, pp. 255-266
- [Fourlaris 1995] FOURLARIS G., BAKER A.J., PAPADIMITRIOU G.D. A microscopic investigation of the precipitation phenomena observed during the pearlite reaction in vanadium alloyed carbon steels, *Acta metal. Mater.* 1995. Vol. 43, n° 10, pp. 3733-3742
- [Fujita 2004] FUJITA N., BHADESHIA H.K.D.H., KIKUCHI M. Precipitation sequence in niobium-alloyed ferritic stainless steel, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2004. Vol. 12, pp. 273-284
- [Fuyu 1992] FUYU S., WENXUAN C. Dissolution and precipitation of Nb, V and Ti carbonitrides in HSLA steels during thermomechanical processing. **In** ed. G. Tither and Zhang Shouhua. *HSLA Steels: Processing, Properties and Applications*. Warrendale, PA : The Minerals, Metals and Materials Society. 1992. pp. 43-50.
- [Geise 1985] GEISE J., HERZIG C. Z. Lattice and grain boundary diffusion of niobium in iron. *Metallkde.* 1985. Vol. 76, N. 9, pp. 622-626.
- [Gendt 2001] GENDT D. Cinétiques de précipitation du carbure de niobium dans la ferrite. Thèse Sciences. Paris : Université Paris XI UFR Scientifique d'Orsay, 2001, p. 199.
- [Gladman 1997] GLADMAN T. The physical metallurgy of microalloyed steels. Cambridge : Univ. Press Cambridge, 1997, p.277.
- [Guanghai 1992] GUANGHUI H., NIAN SUN C., Effect of Nb in Nb-V microalloyed medium carbon steels. **In** ed. G. Tither and Zhang Shouhua *HSLA Steels: Processing, Properties and Applications*. rendale, PA : The Minerals, Metals & Materials Society, 1992, pp. 411-417
- [Herrera 1998] HERRERA et al. Microstructural characterization of vanadium carbide laser clad coatings. *Surface and Coatings Technology*. 1998. 108-109, 308-311
- [Hillert 1970] HILLERT M., STAFFANSSON J.-O. Regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts, *Acta Chem. Scand.* 1970. Vol. 24, pp. 3618-3626.
- [Houzé 2002] HOUZE M. influence des traitements thermiques sur le pouvoir thermoélectrique des aciers à cuve: effet des évolutions microstructurales des zones fortement ségréguées. Thèse Matériaux. Lyon : INSA de Lyon, 2002, p. 218.



- [Huang 1990] HUANG W. Z. A thermodynamic evaluation of the Fe-Nb-C system, *Metallkde.* 1990. Vol. 81, N. 6, pp. 397-404.
- [Huang 1991a] HUANG W. Z. A thermodynamic evaluation of the Fe-V-C system, *Metallkd.* 1991. Vol. 82, N. 5, pp. 391-401.
- [Huang 1991b] HUANG W. Thermodynamics properties of the Fe-Mn-V-C system, *Metallurgical Transactions A.* 1991. Vol. 22, pp. 1911-1920.
- [Hong 2002] HONG S.G., KANG K.B., PARK C.G. Strain-Induced precipitation of NbC in Nb and Nb-Ti microalloyed HSLA steels, *Scripta Materialia.* 2002. Vol 46, pp. 163-168.
- [Hong 2003] HONG S.G., JUN H.J, KANG K.B., PARK C.G. Evolution of precipitates in the Nb-Ti-V microalloyed HSLA steels during reheating, *Scripta Materialia.* 2003. Vol. 48, pp. 1201-1206.
- [Houghton 1993] HOUGHTON D.C. Equilibrium solubility and composition of mixed carbonitrides in microalloyed austenite, *Acta Metallurgica and Materialia.* 1993. Vol. 41, No. 10, pp. 2993-3006.
- [Inoue 2001] INOUE K., ISHIKAWA N., OHNUMA I., OHTANI H., ISHIDA K. Calculation of Phase Equilibria between Austenite and (Nb,Ti,V)(C,N) in Microalloyed Steels, *ISIJ International.* 2001. Vol. 41, n°. 2, pp. 175-182.
- [Johnson 1964] JOHNSON R. Interstitials and vacancies in  $\alpha$ -iron, *Physical Review A.* 1964. Vol. 134, No. 5, pp. 1329-1336.
- [Kesri 1988 a] KESRI R., DURAND-CHARRE M. Metallurgical structure and phase diagram of Fe-C-V system: comparison with other systems forming MC carbides, *Mat. Sci. and Technology.* 1988. pp. 4-8
- [Kesri 1988 b] KESRI R., HAMAR-THIBAUT S. Structures ordonnées à longue distance dans les carbures MC dans les fontes, *Acta metall.* 1988. Vol. 36, n°1, pp. 149-166
- [Kestenbach 1997] KESTENBACH H.-J. Dispersion hardening by niobium carbonitride precipitation in ferrite, *Materials Science and Technology.* 1997. Vol. 13, pp. 731-739.
- [Kieffer 1968] KIEFFER R., NOWOTONY H., NECKEL A., ETTMAYER P., USNER L. Zur Entmischung von kubischen Mehrstoffcarbiden, *Monatshefte für Chemie.* 1986. Vol. 99, n°. 3, pp. 1020-1027.
- [Kosolapova 1971] KOSOLAPOVA T.Y., Carbides, Properties, Production and Applications. New York: Plenum Press, 1971, p. 298.
- [Lagneborg 1999] LAGNEBORG R., SIWECKI T., ZAJAC S., HUTCHINSON B. The role of vanadium in microalloyed steels, *Scandinavian Journal of metallurgy.* 1999. Vol. 28, pp. 186-241
- [Landolt 1990] LANDOLT H., BORNSTEIN R., Diffusion in solid metals and alloys. Berlin: Springer-Verlag, 1990.

- [Langer 1981] LANGER J., SCHWARTZ A. Kinetics of nucleation in near-critical fluids, *Physical Review A*. 1980. Vol. 21, pp. 948-
- [Lee 1991a] LEE B.-J., LEE D.N. A thermodynamic study on the V-C and Fe-V systems, *Calphad*. 1991. Vol. 15, N. 3, pp. 283-291.
- [Lee 1991b] LEE B.-J., LEE D.N. A thermodynamic study on the Fe-V-C system, *Calphad*. 1991. Vol. 15, N. 3, pp. 293-306.
- [Lifshitz 1961] LIFSHITZ I.M., SLYOZOV V.V. J. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, *Phys. Chem. Solids*. 1961. Vol. 19, pp. 35-60.
- [Liu 1989a] LIU W.J., JONAS J.J. Characterization of critical nucleus/matrix interface: application to Cu—Co alloys and microalloyed austenite, *Materials Science and Technology*. 1989. Vol. 5, N. 1, pp. 8-12.
- [Liu 1989b] LIU W.J., JONAS J.J. Nucleation kinetics of titanium carbonitride in microalloyed austenite, *Metallurgical Transactions A*. 1989. Vol. 20A, N. 4, pp. 689-697.
- [Liu 2004] LIU Z.-K. Thermodynamic calculations of carbonitrides in microalloyed steels, *Scripta Materialia*. 2004. Vol. 50, pp. 601-606.
- [Loretto 1994] LORETTO M.H.. *Electron Beam Analysis of Materials*. London : Chapman & Hall, 1994, p.272.
- [Maropoulos. 2004] MAROPOULOS S., RIDLEY N., KARAGIANNIS S. Structural variations in heat treated low alloy steel forgings, *Mat. Sci. and Engineer*. 2004. Vol. A 380, pp. 79-82
- [Maugis 2002] GOUNE M., MAUGIS P. A computer model of carbonitride precipitation in steel, *Proceedings of the International Alloy Conference, Estoril*. 2002.
- [Maugis 2003] MAUGIS P., GOUNE M., BARGES P., DOUGNAC D., RAVAINÉ D., LAMBERIGTS M., SIWECKI T., BI Y. A model for carbonitride precipitation in ferrite, *Materials Science Forum*. 2003. Vol. 426-432, Part 2, pp. 1313-1318.
- [Maugis 2005] MAUGIS P., GOUNE M. Kinetics of Vanadium Carbonitride Precipitation in Steel; A Computer Model, *Acta Materialia*. 2005. Vol. 53, pp. 3359-3367.
- [Maugis 2006] Personal communication
- [Mishra 2002] MISHRA S.K.; DAS S., RANGANATHAN S. Precipitation in high strength low alloy (HSLA) steel: a TEM study, *Materials Science and Engineering*. 2002. Vol. A323, pp. 285-292
- [Miyata 2003] MIYATA K., OMURA T., KUSHIDA T., KOMIZO Y. Coarsening kinetics of multicomponent MC-Type carbides in HSLA steels, *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2003. Vol. 34A, pp. 1565-1573
- [Morales 2003] MORALES E.V., GALLEGÓ J., KESTENBACH H.-J. On coherent carbonitride precipitation in commercial microalloyed steels, *Philosophical Magazine letters*. 2003. Vol. 83, N. 2, pp. 79-87.

- [Morrison 1963] MORRISON W.B. J. The influence of small niobium additions on the properties of carbon-manganese steels. Iron Steel Inst. London. 1963. Vol. 201, p. 317
- [Mougin 2004] MOUGIN J., Dossier technique de la nuance 60SCV7+Nb. Rapport CREAS. Hagondange : CREAS, 2004-11
- [Narita 1956] NARITA K. Elements present in minute amounts in steel and iron. III. Titanium and zirconium nitrides. J. Chem. Soc. Japan. 1956. Vol. 77, pp. 1536-1539.
- [Narita 1975] NARITA K. Physical Chemistry of the groups Iva (Ti, Zr), Va (V, Nb, T) and the Rare Earth Elements in Steel, Transactions ISIJ. 1975. Vol. 15, pp. 145-152.
- [Nicola 2002] NICOLA M. Evolution de l'état de précipitation dans un alliage Al-Zn-Mg lors de traitements thermiques anisothermes et dans la zone affectée thermiquement de joints soudés. Thèse Science et Génie des Matériaux. Grenoble : INPG, 2002, p. 176.
- [Nordheim 1935] NORDHEIM R., GORTER C.J. Bemerkung über thermokraft und widerstand. Physica. 1935. Vol. 2, pp. 383-390.
- [Ohmori 1975] OHMORI Y. Precipitation of fine niobium carbide particles in low carbon steels, Transaction of the Iron and Steel Institute of Japan. 1975. Vol. 15, pp. 194-203.
- [Qilong 1989] QUILONG Y. Theoretic calculation of specific interfacial energy of semicoherent interface between microalloy carbonitrides and austenite, Acta Metallurgica Sinica. 1989. Vol. 2, No. 2, pp. 153-156
- [Ooi 2006] OOI S.W., FOURLARI G. A comparative study of precipitation effects in Ti only and Ti-V Ultra Low Carbon (ULC) strip steels, Materials Characterization. 2006. Vol. 53, pp. 214-226.
- [Palmiere 1994] PALMIERE E.J., GARCIA C.I., DeARDO A.J. Compositional and microstructural changes which attend reheating and grain coarsening in steels containing niobium, Metallurgical and Materials Transactions. 1994. Vol. 25A, pp. 277-286.
- [Pandat 2006] Computherm LLC, Madison, USA. Pandat: Multi-component phase diagram calculation system. Disponible sur : <http://www.computherm.com/pandat.html>>. (Consulté le 10 septembre 2006).
- [Pandit 2005] PANDIT A., MURUGAIYAN A., SAHA PODDER A., HALDAR A., BHATTACHARJEE D., CHANDRA S., RAY R.K. Strain induced precipitation of complex carbonitrides in Nb-V and Ti-V microalloyed steels, Scripta materialia. 2005. Vol. 53, pp. 1309-1314.
- [Pelletier 1984] PELLETIER J.M., VIGIER G., MERLIN J., MERLE P., FOUQUET F., BORRELY R. Precipitation effects on thermopower in Al-Cu alloys. Acta Metallurgica. 1984. Vol. 32, No. 7, pp. 1069-1078.
- [Perera 1992] PERERA L.M. Precipitation behaviour and microstructural evolution in Ti-Nb IF steel. Thesis of PhD. Kingston, Ontario: Queen's University, 1992, p. 214.

- [Perez 2003] PEREZ M., DESCHAMPS A. Microscopic modelling of simultaneous two-phase precipitation: application to carbide precipitation in low carbon steels, *Materials Science and Engineering A*. 2003. Vol. A360, pp. 214-219.
- [Perez 2005a] PEREZ M., PERRARD F., MASSARDIER V., KLEBER X., DESCHAMPS A., De MONESTROL H., PAREIGE P., COVAREL G. Low temperature solubility of copper in iron: experimental study using thermoelectric power, small angle X-ray scattering and tomographic atom probe, *Philosophical Magazine*. 2005. Vol. 85, N. 20, pp. 2197-2210.
- [Perez 2005b] PEREZ M. Gibbs Thomson effects in phase transformation, *Scripta Materialia*. 2005. Vol. 52, pp. 709-712.
- [Perez 2007] PEREZ M., COURTOIS E., ACEVEDO D., EPICIER T., MAUGIS P. Precipitation of niobium carbonitrides : chemical composition measurements and modeling. *Materials Science Forums*. 2007. Vols. 539-543, pp. 4196-4201.
- [Perrard 2004] PERRARD F. Caractérisation et modélisation de la précipitation du carbure de niobium et du cuivre dans les aciers bas carbone. Thèse Science et Génie des Matériaux. Grenoble : INPG, 2004, p. 207.
- [Perrard 2006a] PERRARD F., DESCHAMPS A., BLEY F., DONNADIEU P., MAUGIS P. A small-angle neutron scattering study of fine-scale NbC precipitation kinetics in the  $\alpha$ -Fe-Nb-C system. *Journal of Applied Crystallography*. 2006. Vol. 39, pp. 473-482.
- [Perrard 2006b] PERRARD F., DONNADIEU P., DESCHAMPS A., BARGES P. TEM Study of NbC heterogeneous precipitation in ferrite. *Philosophical Magazine*. 2006. Vol. 86, N. 27, pp. 4271-4284.
- [Philibert 1998] PHILIBERT J., VIGNES A., BRECHET Y., COMBRADE P. Transformations Structurales : introduction aux changements de phase. In : *Métallurgie du minerai au matériau*. Paris : Masson, 1998. p. 1107.
- [Popov 2005] POPOV V.V, GORBACHEV I.I., ALYABIEVA J.A. Simulation of VC precipitate evolution in steels with consideration for the formation of new nuclei, *Philosophical Magazine*. 2005. Vol. 85, N. 22, pp. 2449-2467.
- [Porter 1992] PORTER D.A., EASTERLING K.E. Phase transformations in metals and alloys. Second Edition. Cheltenham: Nelson Thornes, 1992, p.514.
- [Prasad 2005] PRASAD S.N., SARMA D.S. Influence of thermomechanical treatment on microstructure and mechanical properties of a microalloyed (Nb+V) weather-resistant steel, *Materials Science and Engineering*, 2005. Vol. A399, pp. 161-172.
- [Prikryl 1996] PRIKRYL M., KROUPA A., WEATHERLY G.C., SUBRAMANIAN S.V. Precipitation behaviour in a medium carbon, Ti-V-N microalloyed steel, *Metall. Trans. A*. 1996. Vol. 27A, pp. 1149-1165.
- [PTER 2005] Thermo-Calc Software. PSUB, PBIN and PTER – TC Public Substances, Binary, and Ternary Alloys Database. Disponible sur <<[http://www.thermocalc.com/Products/Databases/PSUB\\_mm.htm](http://www.thermocalc.com/Products/Databases/PSUB_mm.htm)>>. (Consulté le 10 septembre 2006)

- [Raghavan 1987] RAGHAVAN V. Carbon—Iron--Vanadium. Trans. Indian Inst. Met.. 1983. Vol. 36, N. 2, pp. 9-16.
- [Ramakrishna 1987] RAMAKRISHNA D., GUPTA S.P. Coarsening kinetics of Vanadium Carbide in a High Strength, Low Alloy steel, Mat. Sci. and Engineer. 1987. Vol 92, pp. 179-191.
- [Raynaud 1988] RAYNAUD G.M., GUYOT P. Coherent precipitation effect on thermo-power of Al-Cu alloys. Acta Metallurgica. 1988. Vol. 36, Nà. 1, pp. 143-147.
- [Robson 2003 a] ROBSON J.D., JONES M.J., PRANGNELL P.B. Extension of the N-model to predict competing homogeneous and heterogeneous precipitation in Al-Sc alloys, Acta Materialia. 2003. Vol. 51, pp. 1453-1468.
- [Robson 2003 b] ROBSON J.D., PRANGNELL P.B. Modelling Al<sub>3</sub>Zr dispersoid precipitation in multicomponent aluminium alloys, Material Science and Engineering A. 2003. Vol. A352, pp. 240-250.
- [Robson 2004a] ROBSON J.D. Modelling the evolution of particle size distribution during nucleation, growth and coarsening, Materials Science and Technology. 2004. Vol. 441, pp. 441-448.
- [Robson 2004b] ROBSON J.D. A new model for prediction of dispersoid precipitation in aluminium alloys containing zirconium and scandium, Acta Materialia. 2004. Vol. 52, pp. 1409-1420.
- [Robson 2004c] ROBSON J.D. Modelling the overlap of nucleation, growth and coarsening during precipitation, Acta Materialia. 2004. Vol. 52, pp. 4669-4676.
- [Robson 2004d] ROBSON J.D. The maximum precipitate density, Philosophical Magazine. 2004. Vol. 84, N. 29, pp. 3101-3115.
- [Rong 1984] RONG W., DUNLOP G.L. The crystallography of secondary carbide precipitation in high speed steel, Acta Metall. 1984. Vol 32, n°10, pp. 1591-1599
- [Russell 1968] RUSSELL K.C. Nucleation in solids. **In** Phase Transformations ; papers presented at a seminar of the American Society for Metals, Oct. 12 and 13, 1968. Metal Park : American Society for metals, 1968. pp.219-268.
- [Scott 2002] SCOTT C.P., CHALEIX D., BARGES P., REBISHUNG V. Quantitative analysis of complex carbo-nitride precipitates in steels, Scripta Materialia. 2002. Vol. 47, pp. 845-849.
- [Sennour 2003] SENNOUR M., ESNOUF C. Contribution of advanced microscopy techniques to nano-precipitates characterization: case of AlN precipitation in low-carbon steel, Acta Materialia. 2003. Vol. 51, pp. 943-957
- [Seal 1958] SEAL A.K., HONEYCOMBE R.W.K. The effect of Tantalum and Niobium on the tempering of certain Vanadium and Molybdenum steels, J. of the Iron and Steel Institute. 1958. pp. 343-350.
- [Shanmugam 2005] SHANMUGAM S., TANNIRU M., MISRA R.D.K., PANDA D., JANSTO S. Microalloyed V-Nb-Ti and V steels Part 2 - Precipitation behaviour during

- processing of structural beams, Materials Science and Technology. 2005.Vol. 21, n°2, pp. 165-176
- [Sidoroff 2002] SIDIROFF C. Analyse microstructurale et modélisation des évolutions dimensionnelles de l'acier 100Cr6/ STRUCTURES MARTENSITIQUES ET BAINITIQUES. Thèse Matériaux. Lyon : INSA de Lyon, 2002, p. 205.
- [Smith 1957] SMITH E., NUTTING J. The tempering of low-alloy creep-resistant steels containing chromium, molybdenum, and vanadium, J. of the Iron and Steel Institute. 1957. pp. 314-329
- [Sobral 2004] SOBRAL M.D.C., MEI P.R., KESTENBACH H.-J. Effect of carbonitride particles formed in austenite on the strength of microalloyed steels, Materials Science and engineering. 2004. Vol. A 367, pp; 317-321
- [Speer 1987] SPEER J.G., MICHAEL J.R., HANSEN S.S. Carbonitride precipitation in Niobium/Vanadium microalloyed steels, Metall. Trans. A. 1987. Vol 18A, pp. 211-222
- [SSOL 2005] Thermo-Calc Software. SSOL2 - SGTE Solutions Database. Disponible sur <<<http://www.thermocalc.com/Products/Databases/SSOL2.htm>>>. (Consulté le 10 septembre 2006)
- [Storms 1960] STORMS E.K., KRIKORIAN N.H. J. The niobium – niobium carbide system, Phys. Chem. 1960. Vol. 64, pp. 1471.
- [Stowell 2002] STOWELL M.J. Induction time in nucleation kinetics, Materials Science and Technology. 2002. Vol. 18, pp. 139-
- [Suzuki 1987] SUKUKI S., WEATHERLY G.C., HOUGHTON D.C. The response of carbo-nitride particles in HSLA steels to weld thermal cycles, Acta Metallurgica. 1987. Vol. 35, n°. 2, pp. 341-352.
- [Thermocalc 2006] Thermo-calc Software. Thermo-calc Software. Disponible sur <<<http://www.thermocalc.com>>> (Consulté le 10 septembre 2006)
- [Thompson 1989] THOMPSON S.W., KRAUSS G. Precipitation and fine structure in medium-carbon vanadium and vanadium-/niobium microalloyed steels, Metallurgical Transactions A. 1989. Vol. 20A, pp. 2279-2288.
- [Toth 1971] TOTH L.E., Transition metal carbides and nitrides, New York : Academic Press. 1971, p. 279.
- [Touryan 1990] TOURYAN L.A., THOMPSON S.W., MATLOCK D.K., KRAUSS G. Microstructure and properties of medium-carbon steels microalloyed with vanadium and niobium, Microalloying Bar and Forging Steels; Hamilton, Ontario; Canada. 1990. pp. 63-81.
- [Treacy 1989] TREACY M. M. J., RICE S. B. J. Catalyst particle sizes from Rutherford scattered intensities, Microsc. 1989. Vol. 156, pp. 211-234.

- [Varano 2005] VARANO R., ELWAZRI A.M., SICILIANO F., BAI R., GAUVIN R., YUE S. FE-SEM study of fine Nb precipitates in carbon extraction replicas, *Materials Science and Forum*. 2005. Vols. 500-501, pp. 663-668.
- [Venables 1968] VENABLES J.D., KAHN D., LYE R.G. Structure of the ordered compound V<sub>6</sub>C<sub>5</sub>, *Phil. Mag.* 1968. Vol 18, pp. 177-192
- [Venables 1969] VENABLES, J.D., LYE, R.G. Radiation damage of ordered V<sub>6</sub>C<sub>5</sub> by electron microscope beam bombardment. *Phil. Mag.* 1969. Vol 19, pp. 565-582
- [Wagner 1961] WAGNER R. Z. Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen, *Elektroch.* 1961. Vol. 65, pp. 581-594.
- [Wagner 1991] WAGNER R., KAMPMANN R. VOORHEES PW. Homogeneous Second Phase Precipitation. In KOSTORZ, Gernot (ed.). *Phase Transformations in Materials*. Weinheim : Wiley-VCH, 1991.
- [Wey 1981] WEY M.Y., SAKUMA T., NISHIZAWA T. Growth of alloy carbide particles in austenite *Trans. Japan Inst. Metals*. 1981. Vol. 22, pp. 733-742.
- [Werenskiold 2000] WERENSKIOLD J.C., DESCHAMPS A., BRECHET Y. Characterization and modeling of precipitation kinetics in an Al-Zn-Mg alloy, *Materials Science and Engineering A*. 2000. Vol. A293, pp. 267-274
- [Yamasaki 2003] YAMASAKI S., BHADESHIA H.K.D.H. Modelling and characterisation of V<sub>4</sub>C<sub>3</sub> precipitation and cementite dissolution during tempering of Fe-C-V martensitic steel, *Mat. Sci. and Technology*. 2003. Vol. 19, pp. 1335-1343
- [Yang 2002] YANG Z.-G., ENOMOTO M. Discrete lattice plane analysis of Baker-Nutting related B<sub>1</sub> compound/ferrite interfacial energy, *Materials Science and Engineering A*. 2002. Vol. A332, pp. 184-192.
- [Yazawa 2004] YAZAWA Y., FURUHARA T., MAKI T. Effect of matrix recrystallization on morphology, crystallography and coarsening behavior of vanadium carbide in austenite. *Acta Mater.* 2004, Vol.52, pp. 3727-3736
- [Yvon 1970] YVON K., PARTHÉ E. On the crystal structure of the Close Packed Transition Metal Carbides. I. The Crystal structure of the z-V, Nb and Ta carbides, *Acta Cryst.* 1970. Vol. B26, n°149, pp. 149-153

## Annexe A : Détermination de la fraction volumique précipitée par mesure du pouvoir thermoélectrique

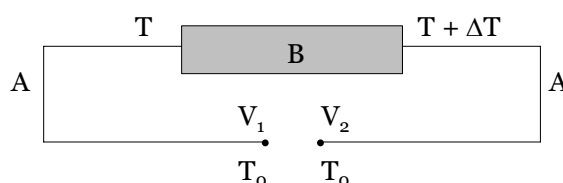
Dans cette annexe nous allons décrire les travaux effectués pour essayer de déterminer la quantité de vanadium précipité par la mesure du pouvoir thermoélectrique, PTE.

### A.1. Description de la mesure et possibilités actuelles

Le PTE est une grandeur physique sensible à l'état microstructural des métaux et alliages qui peut être mesurée rapidement et simplement.

#### A.1.1 principe du PTE

La méthode de mesure du PTE [Blatt 1976], [Borrelly 1979] d'un élément est basée sur le phénomène physique appelé effet Seebeck. L'effet Seebeck est la création d'une différence de potentiel électrique aux bornes d'un circuit ouvert constitué d'un couple de métaux différents (l'alliage à étudier et un métal pur) dont les jonctions sont portées à des températures différentes (comme indiqué sur la Figure 1).



**Figure 1** : Mise en évidence de l'effet Seebeck : schéma de fonctionnement de la mesure du pouvoir thermoélectrique

La différence de potentiel créée dépend des pouvoirs thermoélectriques absolus de chacun des métaux  $S_A$  et  $S_B$ . Le pouvoir thermoélectrique du métal B (alliage à étudier) par rapport au métal A (métal pur de référence) est défini comme le rapport entre la différence de potentiel créée  $\Delta V = V_1 - V_2$  et la différence de température appliquée  $\Delta T = T' - T$ .

$$S_B - S_A = S_{BA} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1)$$

$S_{BA}$  est généralement exprimé en nV/K.

Il est admis que le PTE d'un métal résulte de deux contributions [Blatt 1976] : une composante de diffusion des électrons de conduction par les ions du réseau cristallin (Solute Drag)  $S_d$ , et une composante de réseau due à l'interaction électrons-phonons ( $S_g$ ). La composante de diffusion varie quasiment linéairement avec la température, alors que la composante de réseau présente un maximum à basse température (200 K pour le fer). Ces phénomènes sont complexes, et il est donc difficile de déconvoluer les deux composantes.



### A.1.2 Influence de la microstructure sur le PTE

Les défauts cristallins présents dans une microstructure modifient la diffusion des électrons ainsi que la propagation des phonons ; ils ont donc une influence sur la valeur du PTE. Aussi, la valeur du PTE d'un alliage peut être considérée comme la somme de plusieurs contributions [Blatt 1976] :

$$S = \Delta S_{ss} + \Delta S_d + \Delta S_{pre} + S_o \quad (2)$$

où  $\Delta S_{ss}$ ,  $\Delta S_d$  et  $\Delta S_{pre}$  sont dus respectivement aux éléments en solution solide, aux dislocations et aux précipités ; et  $S_o$  représente le PTE du matériau pur.

La contribution des éléments en solution solide est donnée par la loi de Nordheim et Gorter [Nordheim 1935], [Blatt 1976], [Borrelly 1979] :

$$\rho \cdot \Delta S = \sum_i \rho_i \cdot s_i - \sum_i \rho_i \cdot S_o \quad (3)$$

où  $\Delta S = S_{alliage} - S_o$

$\rho$  : la résistivité de l'alliage

$\rho = \rho_o + \sum \rho_i$  (Règle de Mathiessen)

$\rho_o$  : la résistivité du métal pur

$\rho_i = \alpha_i \times c_i$  (pour des solutions diluées)

$s_i$  : le PTE spécifique de l'élément i

$\alpha_i$  : la résistivité spécifique de l'élément i

$c_i$  : concentration de l'élément i

La loi de Nordheim et Gorter stipule que la variation de PTE d'un métal liée à la présence d'un élément d'alliage en solution solide multipliée par la résistivité de l'alliage varie linéairement avec la concentration de l'élément d'alliage. Cette relation n'est linéaire que pour des teneurs très faibles (< 1 %). La plupart des études menées sur le pouvoir thermoélectrique traitent de l'influence du carbone et de l'azote. A notre connaissance, il n'existe pas de données concernant l'influence du niobium et du vanadium sur le PTE du fer.

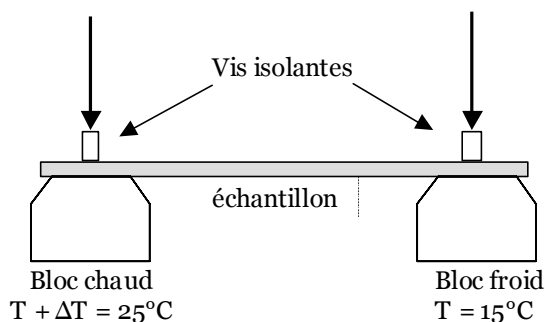
Par ailleurs, plusieurs études montrent que l'augmentation de la densité de dislocations (écrouissage) a une influence négative sur le PTE du fer, alors que la restauration et recristallisation (diminution de la densité de dislocations) tendent à faire augmenter la valeur du PTE du fer [Bicha-Benkirat 1985], [Brahmi 1993].

Plusieurs études menées au laboratoire ont montré que l'effet des précipités sur le PTE est faible devant l'influence des éléments en solution solide [Pelletier 1984], [Raynaud 1988]. D'autre part, leur influence sur la valeur du PTE peut être négligée lorsqu'ils sont incohérents et que leur fraction volumique reste faible [Borrelly 1979], [Houzé 2002], [Sidoroff 2002]. Ainsi, il est possible d'étudier la précipitation ou la dissolution des précipités en considérant que l'évolution du PTE ne traduit que l'évolution de la concentration de l'élément en solution solide considéré : appauvrissement dans le cas de la précipitation et enrichissement dans le cas de la dissolution.

Il faut aussi remarquer que la mesure de la valeur de PTE peut être utilisée pour contrôler la reproductibilité d'un traitement thermique, et peut donc devenir un critère d'acceptation de traitements thermiques. En effet, si le traitement thermique est reproductible, la densité de dislocations et la quantité d'éléments en solution solide sera la même, et donc on doit avoir la même valeur de PTE.

### A.1.3 Dispositif expérimental

La mesure du PTE se fait à l'aide d'un dispositif conçu et réalisé au GEMPPM [Borrelly 1988], et repose sur la méthode dite du gradient latéral (figure 3-2).



**Figure 2** : Schéma du dispositif de mesure du PTE

L'échantillon est plaqué mécaniquement à ses extrémités sur chacun des blocs afin d'assurer un bon contact électrique et thermique. Les vis de serrage sont isolées par une couche de Téflon. On dispose de deux dispositifs différents, l'un avec deux blocs en cuivre et l'autre avec deux blocs en fer pur.

Les mesures sont effectuées sur des échantillons en forme de plaquettes de (70 x 5) mm ayant une épaisseur inférieure à 1 mm. En effet, on doit minimiser la section droite de l'échantillon pour ne pas perturber la distribution de température dans le bloc de référence.

La mesure de PTE nécessite un bon contact thermique entre les blocs et l'échantillon. Il faut donc avoir un bon état de surface, et éviter toute oxydation de surface. Pour cela, toute surface oxydée est décapée chimiquement avant la mesure par immersion dans l'acide chlorhydrique, et/ou préparée mécaniquement par polissage fin si besoin.

Pour chaque éprouvette on mesure systématiquement quatre fois le PTE afin de vérifier sa reproductibilité. La mesure est acceptée si les quatre valeurs se situent dans un intervalle de 100 nV.

## A.2. Influence du vanadium sur le PTE du fer

Nous avons vu précédemment qu'il est envisageable d'étudier quantitativement la dissolution de précipités par mesure de PTE, en considérant que les variations de la valeur mesurée ne sont dues qu'aux variations de la quantité de l'élément en solution solide. Pour cela il est indispensable de connaître le coefficient d'influence de l'élément en solution solide sur le PTE du fer, et donc de faire une étude sur des alliages binaires FeV visant à déterminer ce coefficient.

### A.2.1 Rappels théoriques

L'influence d'un élément d'alliage en solution solide sur le PTE d'un métal est donnée par la loi de Nordheim et Gorter. Dans le cas de l'alliage FeV, on ne considère que l'influence de l'élément vanadium, et cette loi s'écrit :

$$\Delta S_{ss} = \frac{\alpha_V \cdot (S_V - S_o) \cdot C_{Vwt\%}}{\rho_{alloy}} = \frac{\alpha_V \cdot (S_V - S_o) \cdot C_{Vwt\%}}{\rho_o + \alpha_V \cdot C_{Vwt\%}} \quad (4)$$

On peut aussi exprimer la relation précédente de la façon suivante :

$$\frac{1}{\Delta S_{ss}} = \frac{A}{C_{V\%wt}} + B \quad (5)$$

$$\text{avec } A = \frac{\rho_o}{\alpha_V \cdot S_V} \text{ et } B = \frac{1}{S_V}$$

Dans la relation (4),  $\alpha_V$  et  $S_V$  sont la résistivité spécifique et le pouvoir thermoélectrique spécifique du vanadium dans le fer pur ;  $\rho_o$  est la résistivité du fer pur (9.9  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  [Perez 2005]) et  $\rho_{alliage}$  est celle de l'alliage étudié (qui est donnée par la loi de Matthiessen). On rappelle aussi que  $\Delta S_{ss} = S_{alliage} - S_{Fe\text{ pur}}$ .

La relation (5) nous montre que le tracé expérimental de  $1/\Delta S_{ss}$  en fonction de l'inverse de la concentration en vanadium doit être une droite si la loi de Nordheim et Gorter est vérifiée, et peut nous permettre ainsi d'évaluer les constantes  $A$  et  $B$ .

### A.2.2 Alliages binaires

Dans cette partie nous présentons les alliages binaires utilisés pour la détermination de l'influence du vanadium sur le PTE du fer pur.

Le choix des compositions des alliages binaires est étroitement lié à la composition de l'alliage modèle ternaire FeCV : les teneurs en vanadium des alliages binaires doivent encadrer celle de l'alliage ternaire. Le diagramme de phase binaire fer-vanadium (présentée au chapitre 1 Figure 1.7) nous montre que la solubilité du vanadium dans le fer est très importante. Ainsi, pour les teneurs envisagées dans cette étude 0.1 et 0.3% le vanadium se trouve naturellement en solution solide au sein de la matrice.

On dispose d'échantillons de Fe pur et de FeV à 0.1 et 0.3 wt% qui ont les dimensions nécessaires pour la mesure de leur pouvoir thermoélectrique. Ces échantillons ont tous subi un traitement thermique de 1 heure à 850°C suivi d'un refroidissement lent pour faire en sorte d'obtenir une microstructure similaire pour les trois échantillons. Les mesures ont été effectuées en utilisant le dispositif de mesure de PTE à blocs en cuivre, et la valeur trouvée pour l'échantillon de Fer pur a été prise comme valeur de référence.

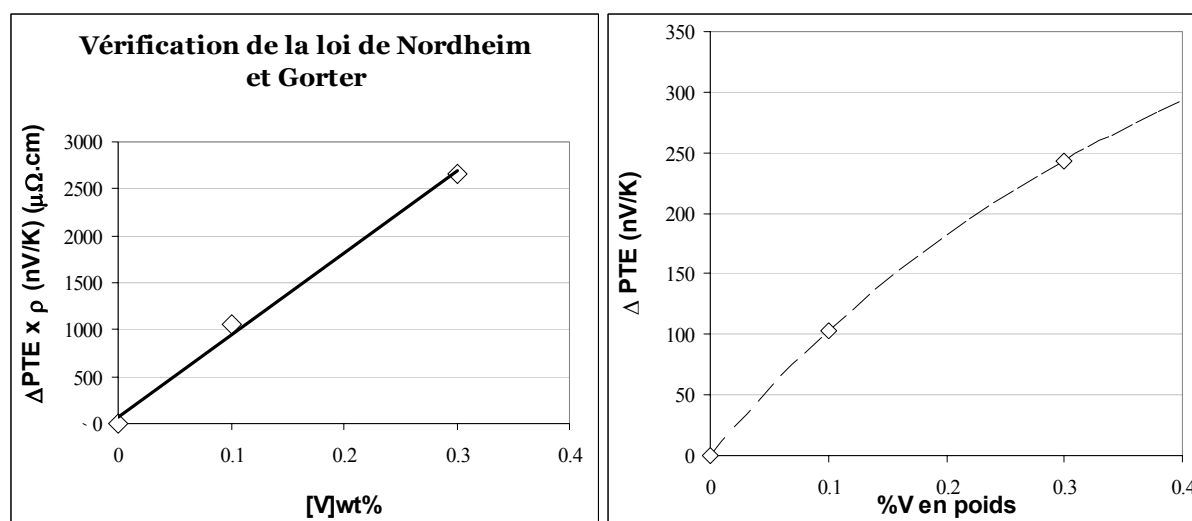
### A.2.3 Résultats

Le Tableau 1 rassemble les différents résultats ainsi que les valeurs moyennes et les écarts types des mesures de PTE par rapport au cuivre pour le fer pur et pour les deux alliages binaires FeV (0.1 et 0.3 % de vanadium en poids).

|            |                    | Mesures de PTE |       |            |       |            |  |
|------------|--------------------|----------------|-------|------------|-------|------------|--|
|            |                    | Fe pur         |       | Fe + 0,1%V |       | Fe + 0,3%V |  |
|            |                    |                | # 1   | # 2        | # 1   | # 2        |  |
|            |                    |                | 13588 | 13584      | 13728 | 13699      |  |
|            |                    |                | 13508 | 13600      | 13721 | 13740      |  |
|            |                    |                | 13548 | 13536      | 13700 | 13694      |  |
|            |                    |                | 13520 | 13542      | 13702 | 13688      |  |
|            |                    | moyenne        | 13541 | 13566      | 13713 | 13705      |  |
| écart type | 36                 | 31             | 14    | 24         |       |            |  |
| moyenne    | 13450 [Perez 2005] | 13553          |       | 13709      |       |            |  |
| écart type |                    | 34             |       | 18         |       |            |  |

**Tableau 1 :** Mesures du PTE du fer pur et des alliages binaires FeV par rapport au cuivre (les valeurs de PTE sont exprimées en nV/K)

A partir de ces valeurs on peut calculer deux valeurs de  $\Delta S_{ss}$ , une pour [V] = 0.1 % et une pour [V] = 0.3 % en poids. Ainsi nous pouvons vérifier si la loi de Nordheim et Gorter est vérifiée en traçant  $\Delta S \cdot \rho_{alliage}$  en fonction de la concentration en vanadium. Le troisième point est l'origine de la courbe ; en effet l'influence d'une concentration en vanadium nulle doit être nulle. La Figure 3 montre qu'on obtient une droite et que la loi est donc vérifiée. Par contre les variations de PTE du fer dues à la présence de vanadium en solution solide semblent être trop faibles pour permettre le suivi de la quantité de vanadium en solution.



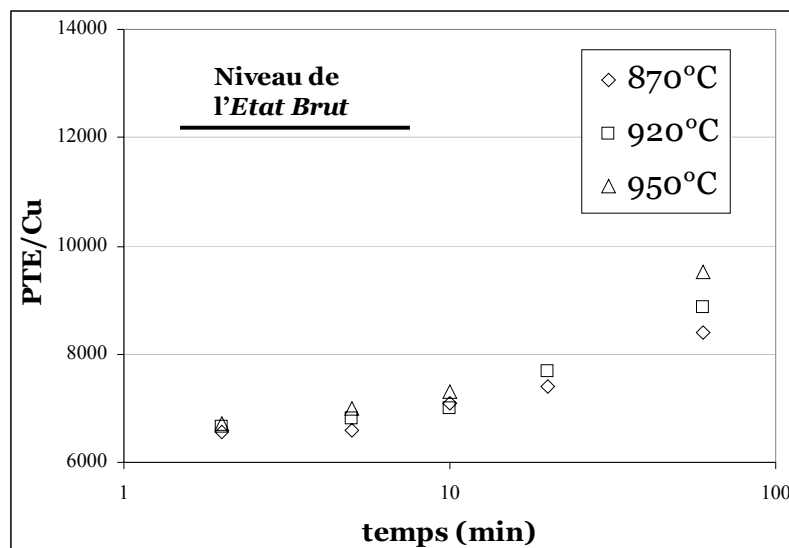
**Figure 3 :** Influence du vanadium sur le PTE du fer : a) vérification de la loi de Nordheim et Gorter ; b) Influence du vanadium sur le PTE du Fer

### A.3. Etude du PTE de l'alliage FeCV

#### A.3.1 Problématique

On rappelle que l'objectif de cette partie est de suivre la dissolution des carbures de vanadium par mesure de PTE, c'est à dire de faire un dosage quantitatif du vanadium en solution solide après le traitement de dissolution. La Figure 4 montre les valeurs de PTE mesurées sur les échantillons qui ont subi des traitements de dissolution à 870, 920, et à 950°C pendant 2, 5, 10, 20 et 60 minutes.

Si on ne tient pas compte de l'*Etat Brut*<sup>1</sup>, la valeur mesurée du PTE augmente avec le temps de dissolution, et ceci d'autant plus que la température de dissolution est élevée. Cependant il est impossible à ce stade d'analyser ces évolutions ; en effet, les échantillons n'ont pas le même état microstructural directement après trempe : plusieurs effets combinés ont une influence sur les valeurs mesurées : notamment le vanadium en solution solide, le carbone en solution solide, les dislocations, et la microstructure et l'austénite résiduelle s'il y en a. Il faut donc trouver un moyen de supprimer tous les effets influençant le PTE et ne garder que l'effet du vanadium en solution solide.



**Figure 4** : Evolution de la valeur du PTE pendant les traitements de dissolution

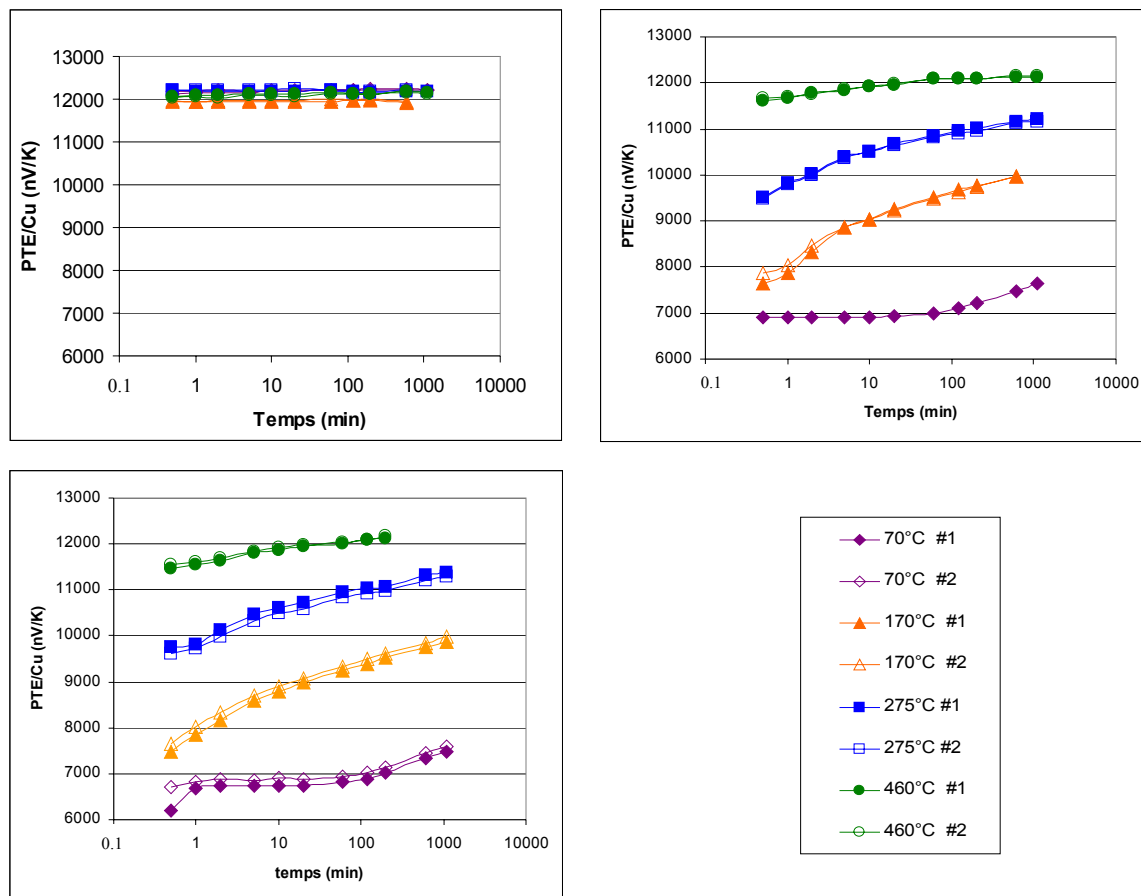
### A.3.2 Cinétique d'évolution du PTE

Des cinétiques d'évolution de PTE ont été réalisées sur trois états de référence de l'alliage modèle FeCV. Un état traité à 1050°C pendant 45 minutes suivi d'une trempe à l'eau : tout le vanadium est censé être en solution solide (état *TS*) ; un état traité à 700°C pendant 10 heures, 800°C pendant 10 jours et trempé à l'eau : pratiquement tout le vanadium devrait être sous forme précipitée (6.8 % en solution solide) et presque tout le carbone (92.2 % en phase précipitée) est en solution solide (état *VP*) ; et l'*Etat Brut*, traité à 700°C pendant 10 heures, 800°C pendant 10 jours et refroidit lentement : on considère que tout est précipité.

Ces états ont été étudiés au cours de vieillissements à 70, 170, 270 et 460°C. Les évolutions des variations de PTE sont rassemblées dans la Figure 6. Ces courbes montrent clairement une différence dans l'évolution du PTE entre les états martensitiques (états *TS* et *VP*) et l'*Etat Brut*. L'*Etat Brut* est un état d'équilibre, tout est sous forme précipité, et le PTE reste donc constant au cours des vieillissements pour toutes les températures : toutes les courbes sont confondues. Dans le cas des états martensitiques on voit une évolution croissante du PTE, qui semble atteindre un plateau à la fin du vieillissement à 460°C dans les deux cas. En effet, en chauffant à cette température on espère éliminer les effets influençant le PTE, autres que le vanadium en solution solide, par précipitation de carbures, ségrégation du carbone sur les dislocations, précipitation de la cémentite et décomposition de l'austénite

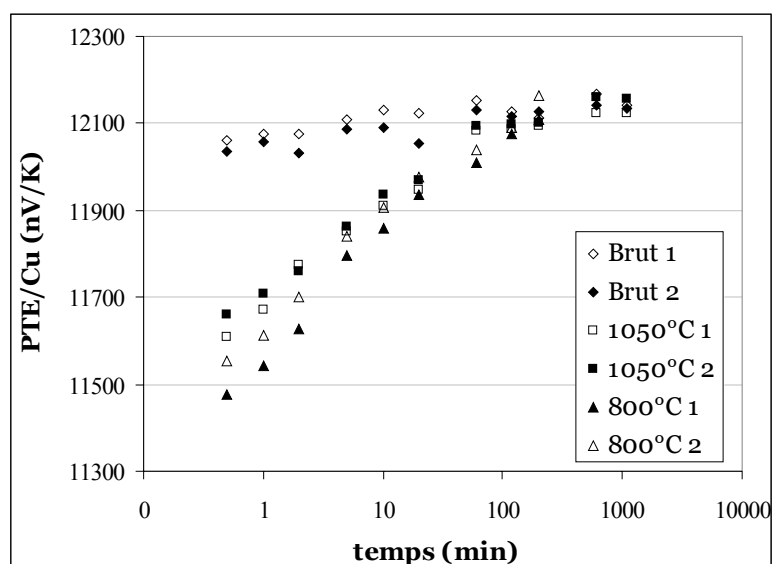
<sup>1</sup> L'*Etat Brut* correspond à l'état de précipitation maximale. Il est détaillé plus précisément dans le chapitre 2.

résiduelle s'il y en a, comme cela a été fait dans des travaux précédents sur des aciers alliés au chrome [Sidoroff 2002].



**Figure 5 :** Variations de PTE au cours de vieillissements isothermes (températures de 70°C à 460°C) pour les trois états de référence.

La comparaison des valeurs de PTE obtenues en fin de cinétique à 460°C (Figure 6) ne montre aucune différence significative entre les différents états étudiés (*Etat Brut*, état *TS*, et état *VP*). Cette faible différence est cohérente avec les résultats obtenus sur les alliages binaires, et confirme qu'il est impossible de suivre quantitativement la fraction de précipités par la mesure de PTE. Cette mesure reste cependant un moyen rapide pour contrôler la reproductibilité des traitements thermiques, et peut nous permettre de différencier de manière qualitative les différents états de dissolution.



**Figure 6** : Cinétique de PTE à 460° pour les trois états de référence de l'alliage modèle FeCV. Aucune différence significative n'est observée sur les valeurs à l'équilibre.

## Annexe B : Détermination de la fraction volumique précipitée par microscopie électronique à balayage

Dans cette annexe nous allons décrire les travaux effectués pour essayer de déterminer la quantité de vanadium précipité par microscopie électronique à balayage sur des échantillons massifs. Dans le cas d'une coupe plane, il est possible de confondre fraction surfacique et fraction volumique. Par contre, lorsqu'une attaque chimique est effectuée avant l'observation en MEB, ces deux valeurs ne sont plus équivalentes. Une étude a été donc effectuée pour estimer la profondeur de l'attaque afin de quantifier le volume de matrice observé.

### A.4. Etude quantitative de la profondeur d'attaque au nital

#### A.4.1 Protocole expérimental

L'expérience réalisée consiste à mesurer la perte de masse d'échantillons de FeCV pendant l'attaque pour pouvoir estimer la quantité de matière attaquée. Pour cela, des petits 'cubes' d'environ 1 mm de côté ont été découpés à la scie à fil, afin d'avoir un rapport surface sur volume élevé<sup>2</sup>. Les dimensions des cubes ont été mesurées avec précision pour calculer leur volume total et leur surface totale.

Deux concentrations de nital différentes ont été utilisées pour cette étude : du nital à 4 % (96 ml d'éthanol pour 4 ml d'acide nitrique à 70%) et une solution de nital plus diluée (à 0.04 %) pour mieux contrôler la vitesse de l'attaque, et donc la profondeur. Cette deuxième solution de nital a été utilisée dans le but d'obtenir une attaque chimique de l'ordre du diamètre moyen des précipités.

Les cubes sont préalablement nettoyés à l'acide chlorhydrique pour enlever les oxydes de surface. Les échantillons sont attaqués, rincés à l'éthanol, séchés, puis pesés. L'expérience a été sur un échantillon martensitique (qui correspond aux états de réversion).

Si on fait l'hypothèse d'un front d'attaque plan et continu, et si on néglige les effets de bord, il est possible de relier la perte de masse à la profondeur d'attaque et à la surface totale des échantillons (supposée constante lors de l'expérience).

$$e = \frac{\Delta m}{\rho_{Fe} S} \quad (6)$$

où  $e$  représente la profondeur d'attaque,  $S$  est la surface de l'échantillon, et  $\Delta m$  est la perte de masse mesurée.

Ainsi, il est possible d'obtenir l'évolution de la profondeur d'attaque avec le temps d'attaque.

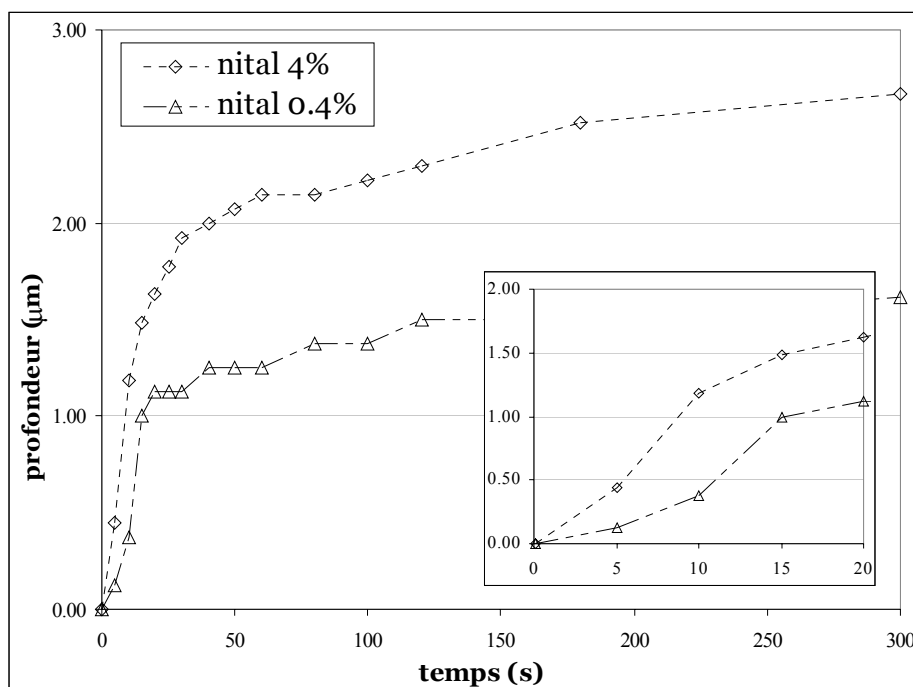
---

<sup>2</sup> Un rapport surface sur volume important permet d'obtenir une plus grande précision dans la mesure de la perte de masse. En effet, plus la masse de matière attaquée est importante devant la masse totale de l'échantillon, plus la mesure sera précise.



## A.4.2 Résultats

La Figure 7 montre l'évolution de la profondeur d'attaque pour les deux concentrations de nital étudiées, 0.4 et 4 %. Les deux courbes présentent la même allure : pendant les premières secondes (entre 20 et 50 secondes) l'attaque se fait très rapidement, et ensuite la profondeur d'attaque évolue plus lentement. L'attaque au nital dilué nous permet d'obtenir une attaque beaucoup plus fine et donc de mieux contrôler la profondeur. Par contre pour obtenir une attaque de l'ordre du diamètre moyen des particules (entre 50 et 100 nm) il faut effectuer une attaque de 5 secondes ou moins, ce qui n'est pas reproductible. D'autre part une si faible attaque n'est pas réaliste compte tenu du fait qu'à cette échelle on peut penser que le front d'attaque ne doit pas être plan.

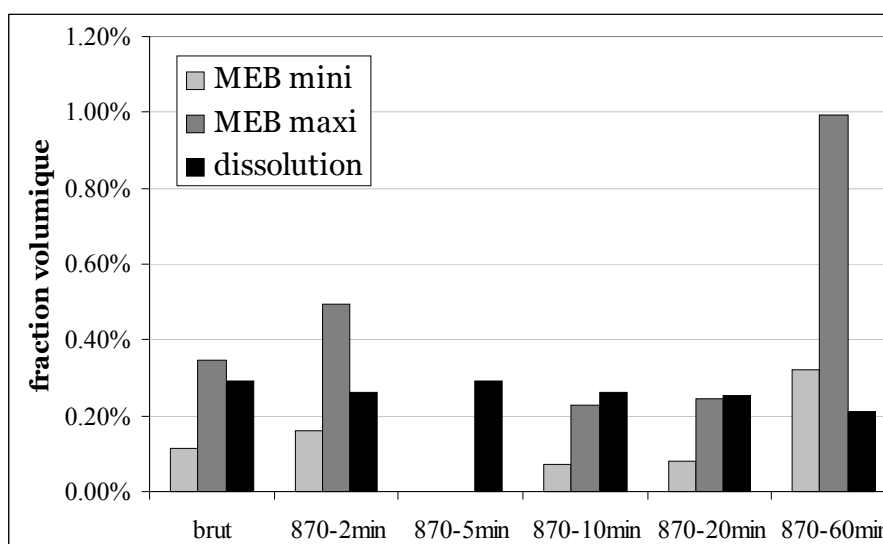


**Figure 7 :** Evolution de la profondeur d'attaque au nital sur un échantillon de l'alliage FeCV de structure martensitique. Deux concentrations de nital ont été étudiées : du nital à 4 % et du nital à 0.4 %.

Ces résultats seront utilisés pour estimer la fraction volumique de précipités à partir des images MEB.

## A.5. Détermination de la fraction volumique

A partir du nombre et du rayon des précipités observés sur les images MEB, il est possible d'estimer la fraction volumique de précipités pour chaque nuance. Pour cela, il faut évaluer le volume observé, et donc la profondeur d'attaque chimique. Tous les échantillons ont subi une attaque de quelques secondes (entre 5 et 10 secondes), avant d'être observés. Nous avons donc déterminé à partir des résultats de l'étude de l'attaque au Nital deux valeurs extrêmes de la profondeur (correspondant à 5 et 10 s) à prendre en compte. Ainsi nous avons calculé une valeur minimale et une valeur maximale de la fraction volumique de précipités pour chaque état de dissolution. Par la suite seuls les résultats obtenus avec la solution de nital dilué seront présentés.



**Figure 8 :** Comparaison des fractions volumiques précipitées calculées à partir des images MEB à celles obtenues par dissolution électrolytique. La valeur MEB maxi correspond à une attaque chimique de 5 s alors que la valeur MEB mini correspond à une attaque de 10 s au nital 0.4 %.

La Figure 8 compare les résultats de la fraction volumique calculée aux résultats obtenus par dosage de phases précipitées pour les traitements de réversion à 870°C. L'attaque au Nital dilué, permet d'obtenir le bon ordre de grandeur de la fraction volumique précipitée, mais il semble prétentieux de vouloir de quantifier avec précision sa valeur.

Plusieurs explications peuvent être proposées pour expliquer ce résultat pessimiste. D'une part, le nombre de particules observées est trop faible pour pouvoir obtenir un résultat significatif. D'autre part, les observations microscopiques montrent que la surface de l'échantillon attaqué présente un relief important, et donc l'hypothèse d'un front d'attaque plan n'est pas suffisamment réaliste. Enfin, l'attaque au nital n'est pas vraiment reproductible, ce qui entraîne des erreurs importantes dans l'estimation de la fraction volumique.

## Annexe C : Calcul de l'enthalpie libre de la solution solide d'austénite dans le cas de l'alliage ternaire FeCV

Cette annexe a pour but de présenter les calculs détaillés de l'enthalpie et de l'entropie libre de la matrice. On rappelle que la matrice est une solution solide régulière, et qu'elle est décrite par le modèle des sous réseaux proposé par Hillert [Hillert 1970].

Par la suite  $mat$  représente la matrice et  $p$  représente la phase précipitée.

### A.6. Enthalpie libre de la matrice

On appelle  $n_s$  le nombre de sites substitutionnels et  $n_i$  le nombre de sites interstitiels :

$$n_s = n_i = n_{Fe} + n_V = n_C + n_{La} \quad (7)$$

L'énergie de Gibbs de l'austénite s'exprime :

$$G_n^{mat} = H_n^{mat} - T \cdot S_n^{mat} \quad (8)$$

Où  $H_n^{mat}$  est l'enthalpie et  $S_n^{mat}$  est l'entropie de la phase austénite.

#### A.6.1 Calcul de l'enthalpie

Le calcul de l'enthalpie de la solution solide se fait en prenant en compte les énergies de liaison entre deux atomes. Ces atomes peuvent appartenir tous les deux au même sous-réseau (substitutionnel ou interstitiel), ou ils peuvent appartenir chacun à un sous-réseau (Fe et C par exemple). Si on appelle  $\nu_s$  le nombre de liaisons entre deux atomes du sous réseau substitutionnel (qui correspond aussi au nombre de liaisons entre deux atomes du sous réseau interstitiel), et  $\nu$  le nombre de liaisons entre un atome d'un sous réseau et un atome de l'autre par atome du réseau substitutionnel, alors l'expression de l'enthalpie obtenue est la suivante :

$$\begin{aligned} H_n^{mat} = & n_s \nu_s \left[ y_{Fe}^2 (y_C H_{FeFe:C} + y_{La} H_{FeFe:La}) + y_V^2 (y_C H_{VV:C} + y_{La} H_{VV:La}) \right] \\ & + n_s \nu_s \left[ y_C^2 (y_{Fe} H_{CC:Fe} + y_V H_{CC:V}) + y_{La}^2 (y_{Fe} H_{LaLa:Fe} + y_V H_{LaLa:V}) \right] \\ & + n_s \nu_s \left[ y_{Fe} y_V (y_C H_{FeV:C} + y_{La} H_{FeV:La}) + y_C y_{La} (y_{Fe} H_{CLa:Fe} + y_V H_{FCLa:V}) \right] \\ & + n_s \nu y_{Fe} (y_C H_{Fe:C} + y_{La} H_{Fe:La}) + n_s \nu y_V (y_C H_{V:C} + y_{La} H_{V:La}) \end{aligned} \quad (9)$$

La variable  $y$  correspond à la fraction de sites occupés dans chacun des sous réseaux, c'est à dire qu'elle est définie comme suit :

$$y_{Fe} = \frac{n_{Fe}}{n_s} = \frac{n_{Fe}}{n_{Fe} + n_V} \quad (10)$$

$$y_V = \frac{n_V}{n_s} = \frac{n_V}{n_{Fe} + n_V} \quad (11)$$

$$y_C = \frac{n_C}{n_i} = \frac{n_C}{n_s} = \frac{n_C}{n_{Fe} + n_V} \quad (12)$$

$$y_{La} = \frac{n_{La}}{n_i} = \frac{n_{La}}{n_s} = \frac{n_{La}}{n_{Fe} + n_V} \quad (13)$$

Les valeurs  $H_{ij:k}$  correspondent à l'énergie de liaison entre un atome i et un atome j d'un même sous réseau dans un environnement d'atomes k (qui se trouvent bien évidemment dans l'autre sous-réseau). La valeur  $H_{ij}$  correspond à l'énergie de liaison entre deux atomes i et j appartenant à des sous réseaux différents.

L'expression de l'enthalpie de la matrice peut être simplifiée en introduisant les enthalpies moléculaires des corps purs Fe et V, et les enthalpies moléculaires des corps FeC (hypothétique) et VC. Elles sont définies respectivement comme suit :

$${}^oG_{Fe:La} = \frac{\nu_s}{2} H_{FeFe:La} + \frac{\nu_i}{2} H_{LaLa:Fe} + \nu H_{Fe:La} \quad (14)$$

$${}^oG_{V:La} = \frac{\nu_s}{2} H_{VV:La} + \frac{\nu_i}{2} H_{LaLa:V} + \nu H_{V:La} \quad (15)$$

$${}^oG_{Fe:C} = \frac{\nu_s}{2} H_{FeFe:C} + \frac{\nu_i}{2} H_{CC:Fe} + \nu H_{Fe:C} \quad (16)$$

$${}^oG_{V:C} = \frac{\nu_s}{2} H_{VV:C} + \frac{\nu_i}{2} H_{C:C} + \nu H_{V:C} \quad (17)$$

De plus, on peut définir :

$$\Omega_{ij}^k = \nu_s \left( H_{ij:k} - \frac{H_{ii:k}}{2} - \frac{H_{jj:k}}{2} \right) \quad (18)$$

où i et j peuvent être deux atomes du sous-réseau substitutionnel et k un atome du sous-réseau interstitiel, ou le contraire.

En introduisant ces nouvelles notations, l'expression de l'enthalpie de la phase austénite est donnée par l'équation (19)

$$H_n^{mat} = n_s \left[ y_{Fe} \left( y_C {}^oG_{Fe:C} + y_{La} {}^oG_{Fe:La} \right) + y_V \left( y_C {}^oG_{V:C} + y_{La} {}^oG_{V:La} \right) \right. \\ \left. + y_{Fe} y_V \left( y_C \Omega_{FeV}^C + y_{La} \Omega_{FeV}^{La} \right) + y_C y_{La} \left( y_{Fe} \Omega_{CLa}^{Fe} + y_V \Omega_{CLa}^V \right) \right] \quad (19)$$

#### A.6.2 Calcul de l'entropie

L'expression de l'entropie de la solution solide peut être déduite à partir de la physique statistique :

$$S^{mat} = k \times \ln(\Omega) \quad (20)$$

où  $\Omega$  est le nombre de configurations possibles du système ternaire, c'est à dire le nombre de combinaisons possibles des  $n_{Fe}$  atomes de fer, des  $n_V$  atomes de vanadium, et des  $n_C$  atomes de carbone. Pour le calcul de  $\Omega$ , il est indispensable de considérer indépendamment les atomes substitutionnels (Fe et V) et ceux qui sont dans des sites interstitiels (C). On rappelle que l'austénite est une phase cubique à faces centrées (cfc), et donc que le nombre de sites interstitiels est identique au nombre de sites substitutionnels.

Le nombre de configurations s'exprime comme suit :

$$\Omega = C_{n_{Fe}}^{n_s} \cdot C_{n_V}^{n_s - n_{Fe}} C_{n_C}^{n_i} \cdot C_{n_{La}}^{n_i - n_C} = \frac{n_s!}{n_{Fe}! n_V! n_C! n_{La}!} \frac{n_i!}{n_C! n_{La}!} \quad (21)$$

En appliquant la relation de Stirling ( $\ln(n!) \approx n \cdot \ln n - n$ ), on obtient facilement l'expression de l'entropie :

$$S^{mat} = -k(n_{Fe} \ln y_{Fe} + n_V \ln y_V + n_C \ln y_C + n_{La} \ln y_{La}) \quad (22)$$

Dans le cas d'une structure cfc, le nombre de site substitutionnels est identique au nombre de sites interstitiels, et l'expression de l'entropie devient donc :

$$S^{mat} = -kn_s (y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_V \ln y_V + y_C \ln y_C + y_{La} \ln y_{La}) \quad (23)$$

### A.6.3 Enthalpie libre et potentiels chimiques

L'expression de l'énergie de Gibbs de la solution solide considérée (phase austénite) est donc :

$$G_n^{mat} = n_s \left[ \begin{aligned} &y_{Fe} (y_C {}^\circ G_{Fe:C} + y_{La} {}^\circ G_{Fe:La}) + y_V (y_C {}^\circ G_{V:C} + y_{La} {}^\circ G_{V:La}) \\ &+ y_{Fe} y_V (y_C \Omega_{FeV}^C + y_{La} \Omega_{FeV}^{La}) + y_C y_{La} (y_{Fe} \Omega_{CLa}^{Fe} + y_V \Omega_{CLa}^V) \\ &+ kT (y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_V \ln y_V + y_C \ln y_C + y_{La} \ln y_{La}) \end{aligned} \right] \quad (24)$$

A partir de cette expression, on peut introduire les potentiels chimiques, définis par la relation suivante :

$$\mu_i = \frac{\partial G_n^{mat}}{\partial n_i} \quad (25)$$

A partir de l'expression de l'enthalpie libre de l'austénite, le calcul des potentiels chimiques est long mais évident. Il semble quand même important de rappeler que les expressions de  $y_C$  et de  $y_{La}$  dépendent de  $n_{Fe}$  (et de  $n_V$ ). En effet, si on ajoute un atome de fer (ou un atome de vanadium) à la matrice, on va rajouter un site substitutionnel et donc un site interstitiel, ce qui entraîne un changement de la valeur de  $y_C$  et de  $y_{La}$ . Si on fait l'hypothèse que la matrice est une solution solide régulière diluée ( $y_{Fe} \approx 1$ ,  $y_{La} \approx 1$ ,  $y_V \approx 0$ , et  $y_C \approx 0$ ) l'expression des potentiels chimiques peut être simplifiée.

$$\mu_{Fe} = {}^\circ G_{Fe:La} \quad (26)$$

$$\mu_V = {}^\circ G_{V:La} + kT \ln y_V + \Omega_{FeV}^{La} \quad (27)$$

$$\mu_C = {}^\circ G_{Fe:C} - {}^\circ G_{Fe:La} + kT \ln y_C + \Omega_{CLa}^{Fe} \quad (28)$$

Il est important de remarquer que l'expression de l'enthalpie libre de la matrice ne dépend en aucun cas de l'écart à la stoechiométrie du carbure considéré. Ainsi, les équations (24), (26), (27), et (28) seront valables dans le cas d'un carbure stoechiométrique VC et dans le cas d'un carbure  $VC_x$ .

## Annexe D : Paramètres thermodynamiques du système FeCV [Lee 1999b].

Paramètres thermodynamiques nécessaires au calcul du produit de solubilité de VC dans l'austénite en fonction de la température [Lee 1999b]

$\gamma : (\text{Fe,V})_1(\text{Lac,C})_1 : \text{fcc}$

$$G_{\text{Fe}}^{\gamma} - G_{\text{Fe}}^{\gamma} = 0$$

$$G_{\text{Fe:C}}^{\gamma} - G_{\text{Fe}}^{\gamma} - G_{\text{C}}^{\text{gr}} = 77207 - 15.8770 \cdot T$$

$$G_{\text{V}}^{\gamma} - G_{\text{V}}^{\alpha} = 12253 + 2.0712 \cdot T$$

$$G_{\text{V:C}}^{\gamma} - G_{\text{V}}^{\alpha} - G_{\text{C}}^{\text{gr}} = -104600 + 11.32 \cdot T$$

$$L_{\text{Fe,V:Lac}}^{\gamma} = -29904 - 4.0145 \cdot T + 7306(1 - 2y_{\text{V}})$$

$$L_{\text{Fe,V:C}}^{\gamma} = -65119 + 28.3729 \cdot T - 36200(1 - 2y_{\text{V}})$$

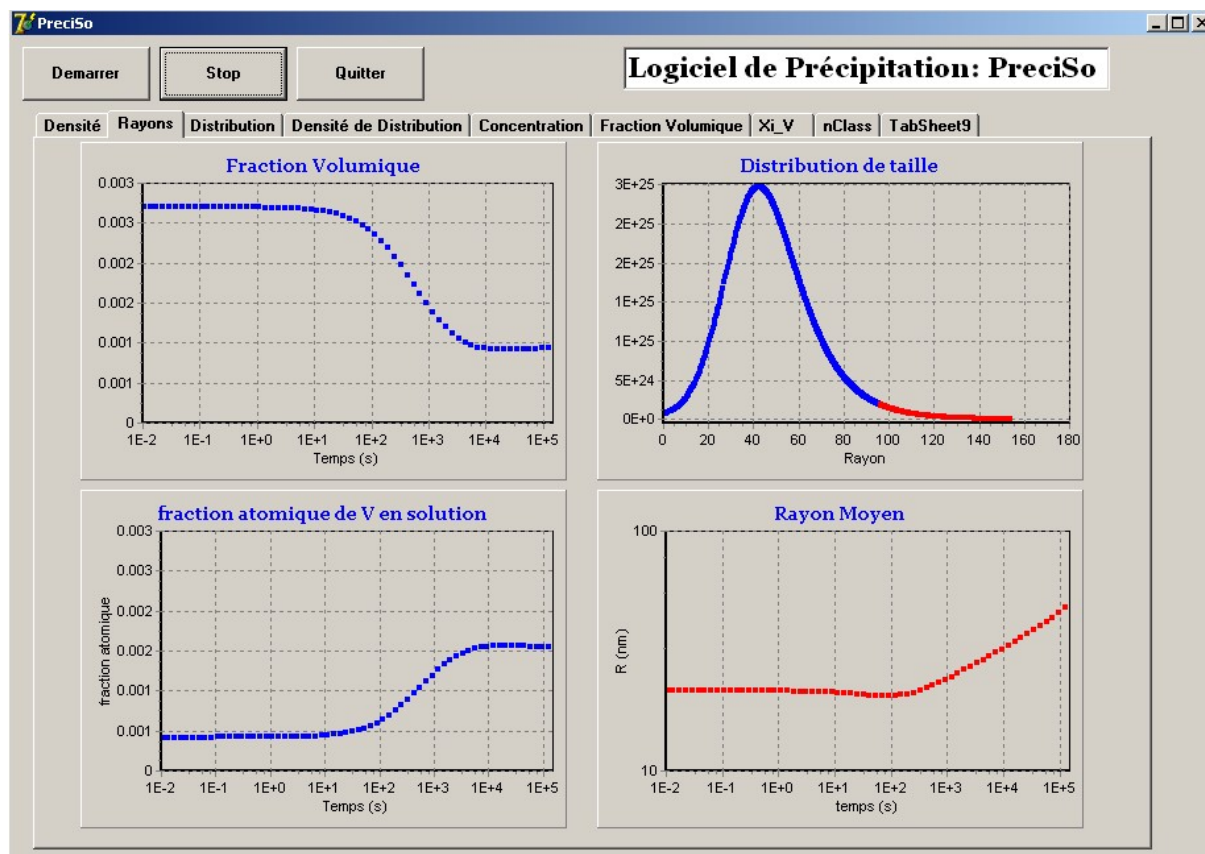
$$L_{\text{Fe:Lac,C}}^{\gamma} = -33493 - 1.2022 \cdot T$$

$$L_{\text{V:Lac,C}}^{\gamma} = -98166 + 14.4024 \cdot T + 23950(1 - 2y_{\text{C}})$$

## Annexe E : Logiciel *PreciSo*

Le logiciel *PreciSo* a été implémenté sous DELPHI en langage Pascal orienté objet selon la demande d'ASCOMETAL.

Le logiciel permet de calculer et de suivre l'évolution des différents paramètres de l'état de précipitation : la fraction volumique précipitée, le rayon moyen des particules, la fraction atomique des éléments en solution solide, et la distribution de taille des précipités (Figure 9).



**Figure 9 :** Interface graphique du logiciel *PreciSo* : on peut suivre l'évolution de la fraction volumique, le rayon moyen, la fraction atomique des éléments en solution solide et la distribution de taille des précipités.

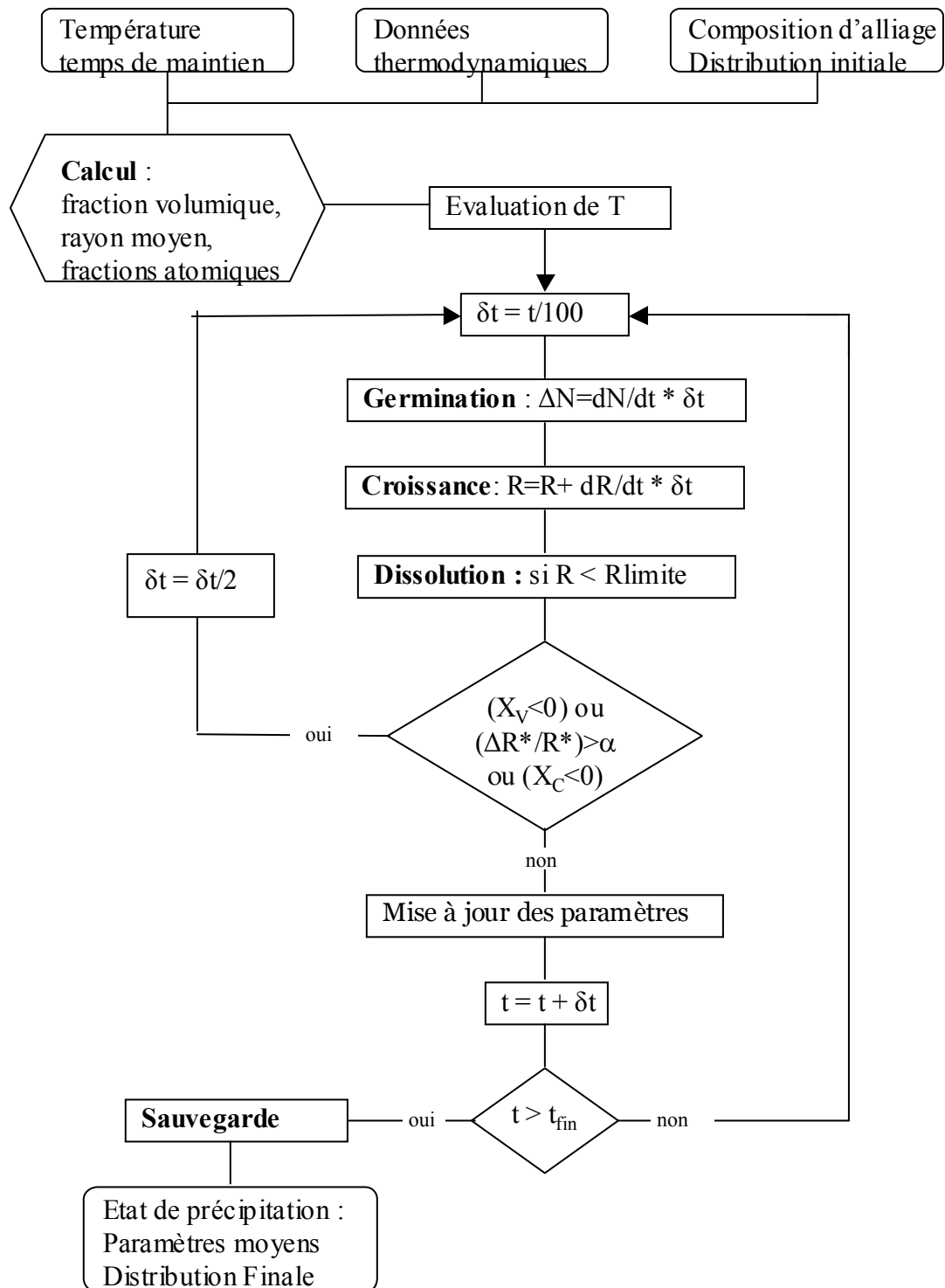
Les données d'entrée se présentent sous forme de deux fichiers -.ini : un fichier qui contient les données thermodynamiques et physiques du système, et un fichier qui contient les données du traitement thermique. La distribution initiale de taille de précipités se présente sous forme de fichier texte.

Les données de sortie du programme sont également deux fichiers textes : l'un contenant l'évolution des différents paramètres de l'état de précipitation avec le temps de maintien, l'autre la distribution de taille finale de l'état de précipitation.

L'organigramme de la Figure 10 présente de façon schématique le fonctionnement du corps du programme.

Pour obtenir des informations complémentaires sur la programmation, le lecteur pourra contacter l'auteur : [d.acevedo@ascometal.lucchini.com](mailto:d.acevedo@ascometal.lucchini.com)





**Figure 10 :** Structure schématique du programme principal