



HAL
open science

Décarburation et oxydation des tôles d'acier dual phase durant le procédé de recuit

Alexis Blanchard

► **To cite this version:**

Alexis Blanchard. Décarburation et oxydation des tôles d'acier dual phase durant le procédé de recuit. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2024. Français. ⟨NNT : 2024UPAST086⟩. ⟨tel-05136626⟩

HAL Id: tel-05136626

<https://theses.hal.science/tel-05136626v1>

Submitted on 30 Jun 2025

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.



HAL Authorization

Décarburation et oxydation des tôles d'acier dual phase durant le procédé de recuit

*Decarburization and oxidation of dual phase steel during the
annealing process*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°579 : Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et
géosciences

Spécialité de doctorat : Sciences des matériaux

Graduate School : Sciences de l'Ingénierie et des Systèmes - Référent :
CentraleSupélec

Thèse préparée au Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux (Université
Paris-Saclay, CentraleSupélec) et au Laboratoire de Mécanique Paris-Saclay
(Université Paris-Saclay, CentraleSupélec, ENS Paris-Saclay, CNRS), sous la
direction de **Marie-Laurence GIORGI**, Professeure des universités, le
co-encadrement de **Véronique AUBIN**, Professeure des universités, le
co-encadrement de **Nathalie RUSCASSIER**, Ingénieure de recherche, le
co-encadrement de **Éva HÉRIPRÉ**, Ingénieure de recherche

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 1 Juillet 2024, par

ALEXIS BLANCHARD

Composition du jury

Membres du jury avec voix délibérative

Denis NAJJAR

Professeur des Universités, Centrale Lille

Président

David BALLOY

Professeur des Universités, Université de Lille, UMET

Rapporteur & Examineur

Damien TEXIER

Chargé de recherche CNRS, HDR, Mines d'Albi,
Institut Clement Ader

Rapporteur & Examineur

Kevin OGLE

Professeur des Universités, Ecole Nationale Supérieure
de Chimie de Paris, ParisTech

Examineur

Titre : Décarburation et oxydation des tôles d'acier dual phase durant le procédé de recuit.

Mots clés : Oxydation sélective ; Décarburation ; Recuit continu ; Essai in-situ MEB-FIB ; Acier dual-phase.

Résumé : Afin de réduire la masse des véhicules et d'augmenter la sécurité des automobilistes, les industriels répondent à des besoins environnementaux et sociaux en choisissant des nouveaux aciers qui permettent de réduire l'épaisseur des tôles tout en améliorant leurs caractéristiques mécaniques. Les AHSS (Advanced High Strength Steel) répondent à ces besoins mais ils contiennent une quantité non négligeable d'éléments d'alliage comme le manganèse, le silicium, le chrome ou l'aluminium par exemple. L'oxydation sélective durant le recuit crée des défauts en surface qui réduisent la mouillabilité des tôles dans le zinc liquide et impactent la qualité de la galvanisation. La décarburation a aussi lieu durant le recuit et la diminution de la concentration en carbone impacte les propriétés mécaniques de l'acier en surface.

L'objectif de ce travail est de comprendre l'évolution du front d'oxydation et de décarburation durant le recuit d'un acier dual phase (96,68 %_{mass} Fe, 0,07 %_{mass} C, 2,5 %_{mass} Mn, 0,3 %_{mass} Cr, 0,3 %_{mass} Si et 0,15 %_{mass} Al). Les recuits sont réalisés dans une atmosphère N₂- 5 %_{vol}H₂ à point de rosée 0 °C et à une température comprise entre 750 et 800 °C durant 0 à 120 s.

Les profondeurs d'oxydation et de décarburation ont été caractérisées à l'aide de plusieurs techniques d'analyses (MEB, FIB, MET, SDL, EDX, microscope optique et EBSD) permettant de caractériser ces phénomènes de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique. Les résultats

montrent que les oxydations interne et externe sont réparties de manière hétérogène en surface. Même si nous pouvons distinguer des oxydes de silicium ou de chrome, les oxydes de manganèse MnO sont les plus courants.

L'évolution de la profondeur d'oxydation atteint une limite d'environ 1 µm durant le recuit alors que la profondeur de décarburation continue à évoluer. Ces profondeurs atteignent des valeurs non négligeables avant même d'atteindre la température de 800 °C et montrent l'importance de prendre en compte la montée en température.

La construction d'un modèle non linéaire de Wagner basée sur l'équation de Fick a permis de montrer l'importance du temps de chauffe avant d'atteindre l'isotherme pour modéliser l'évolution de la profondeur d'oxydation et de décarburation. Les premiers résultats donnent une approximation de ces valeurs.

La caractérisation de la décarburation a été approfondie à travers différents essais mécaniques. Des essais de nanoindentation ont permis d'identifier la zone de transition entre la ferrite et la martensite en observant une évolution de la dureté de 3 à 4 GPa. Des micro-essais de traction et flexion sous MEB-FIB dans la zone décarburée ont permis d'identifier les mécanismes de rupture. La différence de comportement entre les grains de ferrite et de martensite sous la contrainte mécanique provoque la rupture de l'échantillon recuit.

Title : Decarburization and oxidation of dual-phase steel sheets during annealing process

Keywords : Selective oxidation ; Decarburization ; continuous annealing ; SEM-FIB In-situ test ; Dual phase steel.

Abstract : In order to reduce the weight of vehicles and increase the safety, manufacturers are responding to social and environmental needs by choosing new materials to reduce the thickness of sheet metal and improve its mechanical properties. AHSS (Advanced High Strength Steel) satisfies these needs, but contains a significant quantity of alloying elements such as manganese, silicon, chromium and aluminium. Selective oxidation during annealing creates surface defects that reduce the wettability of the sheets in the liquid zinc and impact the quality of the galvanizing. Decarburization also occurs during annealing, and the carbon concentration loss has an impact on the mechanical properties of the steel surface.

The aim of this work is to understand the evolution of the oxidation and decarburisation fronts during the annealing of a dual-phase steel (96,68 %_{mass} Fe, 0,07 %_{mass} C, 2,5 %_{mass} Mn, 0,3 %_{mass} Cr, 0,3 %_{mass} Si and 0,15 %_{mass} Al). Annealing is carried out in a N₂- 5 %_{vol}H₂ atmosphere with a dew point at 0 °C and at a temperature between 750 and 800 °C for 0 to 120 s.

The depths of the oxidation and decarburization were measured by several analytical techniques (SEM, FIB, TEM, GDOES, EDX, optical microscope and EBSD) to characterise these phenomena from the macroscopic to the microscopic

scale. The results show that internal and external oxidation are heterogeneously distributed on the surface. Although we can distinguish silicon or chromium oxides, manganese oxides MnO are the most frequent.

The evolution of the oxidation depth reaches a limit of about 1 µm during annealing, while the decarburisation depth continues to progress. These depths reach non-negligible values even before reaching the temperature of 800 degrees Celsius and show the importance of taking the temperature rise into account.

The development of a non-linear Wagner model based on the Fick equation has shown the importance of the heating time before reaching the isothermal for modelling the evolution of the depth of oxidation and decarburization. Initial results give an approximation of these values.

The characterisation of decarburisation was developed through different mechanical tests. Nanoindentation tests were used to identify the transition zone between ferrite and martensite, observing a change in hardness from 3 to 4 GPa. An in-situ tensile and bending test under SEM-FIB was used to identify the failure mechanisms. The difference in behaviour between the ferrite and martensite grains under mechanical stress causes the fracture of the annealed sample.

Remerciements

Après plus de 3 ans au sein des locaux de CentraleSupélec et plus particulièrement à sillonner les laboratoires du LMPS et du LGPM, je commencerais par remercier mes encadrantes. Tout d'abord Marie-Laurence, qui s'est toujours rendue disponible quand j'en avais besoin et m'a fait confiance durant l'ensemble du projet. Je remercie également Véronique pour avoir enrichi l'encadrement dans un registre scientifique complémentaire à celui de Marie-Laurence. Son expérience précieuse m'a permis de garder une ligne directrice à l'aide de discussions constructives sur les problématiques identifiées durant le projet. Je remercie Éva qui m'a encouragé à me lancer dans le projet de thèse, qui m'a initié au monde de la microscopie et qui m'a aidé à réaliser les essais micro-mécaniques. Je remercie aussi Nathalie qui m'a accompagné lors du travail de caractérisation des échantillons en rendant très instructives les séances passées au microscope.

Je remercie le jury d'avoir fait le déplacement jusqu'à Gif-sur-Yvette pour l'évaluation de mes travaux : Denis NAJJAR pour avoir présidé le jury, Damien TEXIER et David BALLOY pour la lecture du manuscrit ainsi que Kevin OGLE en tant qu'examineur, avec qui j'ai pu avoir un échange intéressant et constructif durant la soutenance.

Je remercie l'association internationale du zinc (IZA) pour avoir financé le projet de recherche et m'avoir fait confiance durant mes travaux en la présence de Frank et Ana. Durant les réunions semestrielles, j'ai rencontré des personnes aux profils variés, avec qui j'ai pu discuter et élargir mon spectre scientifique, dont notamment Jean-Michel Maigne d'ArcelorMittal.

Je remercie l'ensemble du soutien scientifique que j'ai pu avoir au sein du laboratoire LMPS, et en particulier Maxime et Marc pour l'apport sur les analyses microscopiques de mes échantillons recuits, ainsi que Jan pour ses instructions et échanges sur la corrélation d'images.

Je remercie l'ensemble du personnel des laboratoires LMPS et LGPM pour l'assistance et la réponse à mes questions. Je pense en particulier à Gilbert, Nicolas, Mathilde, Sokona, Sandra, Vincent, Hélène et Élisabeth.

Je remercie Jérôme Favergeon de l'UTC et son équipe pour la réalisation des premières analyses SDL.

Je remercie le personnel d'ArcelorMittal de Maizières-lès-Metz, et en particulier les doctorants Gael Drouet et Ludivine Robert pour la réalisation des recuits et l'analyse de la décarburation par SDL.

Je remercie mes collègues doctorant et post-doctorant pour les diverses discussions plus ou moins scientifiques. Louis C., Yannick, Pierre et Laure, merci de m'avoir fait découvrir le monde de la recherche en tant que doctorant durant mes premiers pas au laboratoire. Cédric et Martial, merci pour la cohabitation et la bonne humeur dans l'opencspace. Je remercie tous les collègues qui ont partagé les pauses café et les déjeuners, que je ne saurais oublier : Hervé, Irma, Magalie, Cyril, François, Sébastien, Joel, Behnam, Léa, Lionel, Reem, Ilhem, David&David, Lila, Giovany, Guillaume, Aina, Hanan, Antoine, Conner, Nicolas.

Je tiens à remercier mes proches pour leur soutien durant la thèse et en particulier mes amis avec qui j'ai partagé les moments de rédactions, Matthieu, Louis S., Héloïse et Alexandre. Je voudrais remercier mon grand frère Jessy qui malgré la distance m'a toujours encouragé à sa manière en restant fière du travail que je réalisais. Merci à ma conjointe Anne-Laure pour le soutien quotidien permettant de garder de la motivation pour la réalisation du projet de thèse et l'aboutissement de mes études.

Pour finir, mes plus grands remerciements vont à mon père qui m'a toujours épaulé dans la vie et m'a permis d'arriver là où je suis actuellement. Ses conseils et son sourire inoubliable me permettront toujours d'avancer.

Je m'excuse pour les personnes qui liront ces remerciements et qui auraient pu être oubliées ici, ou qui ne se retrouvent pas dans ces paragraphes, je les remercie également.

Table des matières

Abstract	2
Remerciements	i
Nomenclature	vii
Introduction	1
1 État de l'art	3
1.1 Procédé de recuit/galvanisation en continu	3
1.1.1 Recuit continu	3
1.1.2 Description du point de rosée	4
1.1.3 Galvanisation	5
1.2 Recuit continu d'un acier dual phase	5
1.2.1 Diagrammes d'équilibre	5
1.2.2 Formation de martensite	7
1.3 Oxydation sélective	8
1.3.1 Mécanismes d'oxydation	9
1.3.2 Cinétique d'oxydation interne	10
1.3.3 Paramètres physico-chimiques	11
1.3.3.1 Coefficients de diffusion	11
1.3.3.2 La pression partielle de dioxygène à l'interface entre la tôle et le gaz	12
1.3.4 Transition entre oxydation interne et oxydation externe	14
1.3.5 Bilan des références bibliographiques qui présentent des recuits similaires	14
1.3.6 Bilan	15
1.4 Décarburation	16
1.4.1 Réaction de surface	16
1.4.2 Décarburation des aciers à haute résistance	17
1.4.2.1 Méthodes de mesure de la profondeur décarburée	17
1.4.2.2 Mesures de la profondeur décarburée	19
1.4.3 Modèles de décarburation	20
1.4.4 Diffusivité du carbone dans l'acier	22
1.4.4.1 Cas des alliages binaires Fe-C	22
1.4.4.2 Influence des éléments d'addition	23
1.4.4.3 Choix des expressions de D_α et D_γ pour notre étude	24
1.4.5 Bilan	25
1.5 Impact du recuit sur le comportement mécanique	25

1.5.1	Comportement mécanique d'un acier dual phase	26
1.5.2	Impact de l'oxydation	27
1.5.3	Impact de la décarburation	27
1.5.4	Bilan	29
1.6	Proposition d'étude	29
2	Caractérisation expérimentale de l'oxydation et de la décarburation	31
2.1	Matériaux et méthodes expérimentales	31
2.1.1	Présentation de l'acier et des recuits étudiés	31
2.1.1.1	Matériau d'étude	31
2.1.1.2	Préparation des échantillons	32
2.1.1.3	Four de recuit	32
2.1.1.4	Paramètres du recuit	33
2.1.2	Préparation des échantillons pour les analyses	36
2.1.2.1	Différentes échelles des coupes transverses	36
2.1.2.2	Bilan des préparations et méthodes de caractérisation	38
2.1.3	Méthodes d'analyse pour comprendre l'oxydation et la décarburation	39
2.1.3.1	Les oxydes externes	39
2.1.3.2	Les oxydes internes	39
2.1.3.3	La décarburation	42
2.1.3.4	La microstructure	43
2.2	Microstructure de l'acier dual phase	43
2.2.1	Microstructure du matériau recuit	43
2.2.2	Microstructure de la zone oxydée	45
2.2.3	Conclusion intermédiaire	45
2.3	Oxydation sélective	45
2.3.1	Analyse qualitative de l'oxydation	45
2.3.1.1	Analyse en surface	46
2.3.1.2	Analyse en coupe transversale	47
2.3.1.3	Influence des joints de grains et de l'orientation des grains	49
2.3.1.4	Morphologie générale de la couche oxydée	51
2.3.2	Analyse chimique des oxydes	51
2.3.2.1	Mesures des concentrations moyennes par SDL	51
2.3.2.2	Mesures locales	53
2.3.3	Évolution de l'oxydation au cours du temps	60
2.3.3.1	Les oxydes externes	60
2.3.3.2	La profondeur d'oxydation	62
2.3.4	Bilan de l'oxydation sélective	65
2.4	La décarburation	66
2.4.1	Mesures de la profondeur de décarburation	66
2.4.2	Évolution de la profondeur de décarburation en fonction du temps	67
2.5	Bilan général	68
3	Modélisation de l'oxydation sélective et de la décarburation durant le recuit	71
3.1	Équilibres thermodynamiques	71
3.1.1	Estimation de la concentration d'oxygène dissous dans l'acier	71
3.1.2	Oxydes solides en équilibre	73
3.1.3	Formation de CO	75
3.2	Évolution de la profondeur d'oxydation	75
3.2.1	Diffusion des éléments dans un milieu solide	75

3.2.2	Solution analytique de Wagner	76
3.2.3	Modèle d'oxydation non linéaire	80
3.3	Modélisation de la décarburation	88
3.3.1	Comparaison entre la profondeur de décarburation calculée et observée	89
3.4	Conclusion	90
4	Impacts du recuit sur les propriétés mécaniques	93
4.1	Caractérisation de la dureté à l'échelle microscopique	93
4.1.1	Mesure de dureté	94
4.1.2	Résultats et analyse de la dureté	96
4.1.3	Évolution de la dureté au cours du temps	99
4.1.4	Conclusion	101
4.2	Caractérisation de la couche décarburée sous sollicitation micro mécanique	102
4.2.1	Méthode et matériel	103
4.2.1.1	Usinage des éprouvettes	103
4.2.1.2	Machine d'essai	104
4.2.1.3	Préparation de la surface pour les mesures de déformation	105
4.2.2	Mesure de la déformation	106
4.2.2.1	Mesure par extensomètre vidéo	106
4.2.2.2	Méthode par corrélation d'images numériques	106
4.2.3	Présentation de l'essai de traction	107
4.2.3.1	Relations entre la contrainte et la déformation	108
4.2.3.2	Microstructure de l'éprouvette de traction	112
4.2.3.3	Comportement local	115
4.2.3.4	Rupture de l'échantillon	117
4.2.4	Essai de flexion	118
4.2.4.1	Microstructure de l'éprouvette de flexion	120
4.2.4.2	Relations entre la force et la flèche	122
4.2.4.3	Comportement local	124
4.3	Conclusion	126
	Conclusion et perspectives	127
	Appendices	130
	A Méthode de mesure de la profondeur d'oxydation	131
	B Modèle de Wagner non linéaire	137
	C Calcul du facteur de Schmid	141
	D Calcul de la déformée d'une poutre en flexion pure	143
	E Images EBSD	145
	Références bibliographiques	150

Nomenclature

Paramètres de recuit

DP	point de gel/rosée	(°C)
T_{recuit}	Température de recuit	(K)
t_{recuit}	Temps de recuit	(s)
t'_{recuit}	Temps de recuit pour $T > 727$ °C	(s)

Paramètres géométriques

p	Profondeur du front d'oxydation	(μm)
z	Profondeur correspondant à la distance avec la surface ($z > 0$)	(μm)
p_{dcar}	Profondeur de décarburation	(μm)

Paramètres liés aux méthodes expérimentales

p_c	Profondeur du cratère créé par la SDL	(nm)
t_e	Temps d'érosion durant la SDL	(s)
v_e	Vitesse d'érosion durant la SDL	(nm s^{-1})
A_p	Aire de l'empreinte de nanoindentation	(μm^2)
h_{max}	Pénétration maximale de l'indent	(μm)
H_{IT}	Dureté instrumentée	(GPa)
θ	Orientation de l'éprouvette dans le repère image	-

Grandeurs thermodynamique

R	Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	
T	Température	(K)
P	Pression	(Pa)
p_i	Pression partielle de l'élément i	(atm)
p°	Pression standard (1 atm)	-
$p_{\text{H}_2\text{O}}$	Pression partielle d'eau	(atm)
$\Delta G_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ$	Enthalpie libre standard de formation de H_2O	(J mol^{-1})
$P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}$	Pression de vapeur saturante de l'eau	(Pa)
$[\text{O}]_{\text{ppm}}^{\text{eq}}$	Concentration d'oxygène dissous à l'équilibre	(ppm)
K_{MO_x}	Produit de solubilité de l'oxyde MO_x	(Pa)

Diffusion dans les métaux

w_i	Fraction massique de i (i=M,O)	
x_i	Fraction molaire de i (i=M,O)	
ξ	Profondeur d'oxydation	(m)
D_i	Diffusivité de i	(m ² s ⁻¹)
D_α	Diffusivité du carbone dans la ferrite α	(m ² s ⁻¹)
C_i	Concentration en élément i	(mol m ⁻³)

Paramètres mécaniques

E	Module d'Young	(MPa)
F	Effort appliqué	(N)
M_{f_x}	Moment de flexion	(MPa)
I_{G_x}	Moment quadratique par rapport à l'axe $G\vec{y}$	(mm ²)
S	Section de l'éprouvette	(mm ²)
σ_{zz}	Contrainte principale suivant l'axe \vec{z}	(MPa)
ϵ_{zz}	Déformation principale suivant l'axe \vec{z}	-

Abréviations

AHSS	Advanced High Strength Steel (Acier avancé à haute résistance)
BSE	Backscattered Electron (Electrons rétrodiffusés)
DIC	Digital Image Correlation
EBSD	Electron Backscatter Diffraction (Diffraction des électrons rétrodiffusés)
EDS	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie)
FEG	Field Emission Gun (Canon à émission de champ)
FIB	Focused Ion Beam (Sonde ionique focalisée)
HAADF	High-Angle Annular Dark-Field imaging (Imagerie en champ sombre à grands angles)
IPF	Inverse Pole Figure (figure de pôle inverse)
ROI	Region Of Interest (Zone d'intérêt)
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MET	Microscopie Électronique en Transmission
SDL	Spectrométrie à Décharge Luminescente
SE	Secondary Electrons (Électrons secondaires)
STEM	Scanning Transmission Electron Microscope (microscope électronique en transmission à balayage)
TRIP	TRansformation Induced Plasticity

Introduction

Dans le but de réduire la masse des véhicules et d'améliorer la sécurité des occupants, les industriels innovent sur des nouveaux matériaux permettant d'utiliser des tôles à la fois plus légères et résistantes tout en réduisant leur épaisseur. Les aciers AHSS (Advanced High Strength Steel), comme les aciers de 3^{ème} génération, les aciers dual phase ou TRIP (TRansformation Induced Plasticity), répondent à ces nouveaux critères. La figure 0.1 montre en effet que ces aciers AHSS ont de meilleures résistances à la traction.

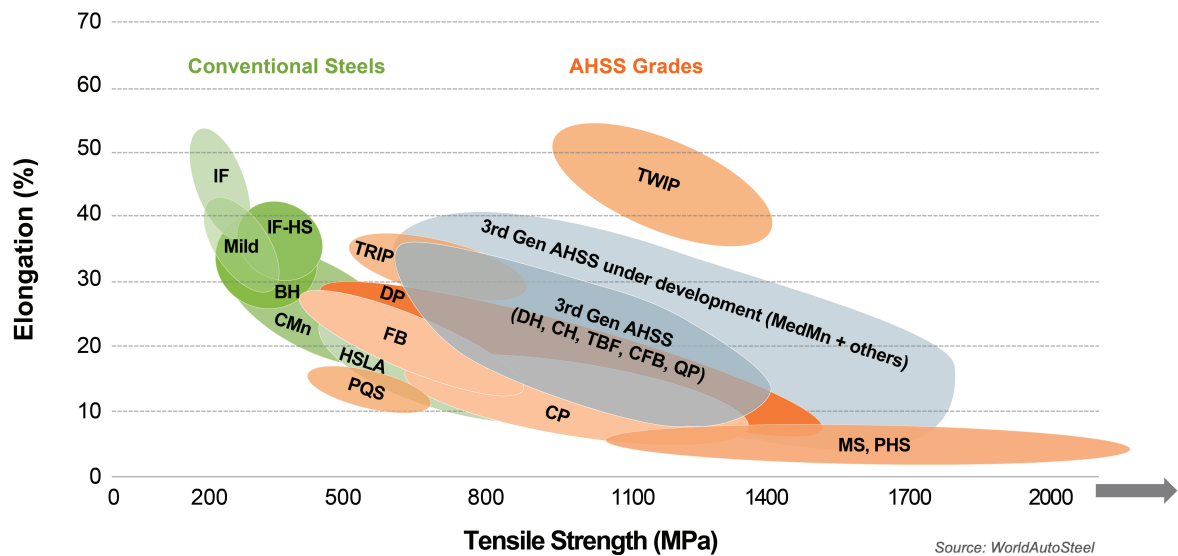


FIGURE 0.1 – Diagramme d'Ashby des nuances d'acier (résistance à la traction - déformation maximale) [WorldAutoSteel, date de consultation : 01/04/2024]

De manière à les protéger de la corrosion, ces tôles d'acier passent par une étape de galvanisation, permettant de déposer une couche de zinc à la surface des tôles en les immergeant dans du zinc liquide. Avant cette étape, les tôles d'acier passent par un four de recuit de manière à recristalliser le matériau ayant subi de grandes déformations durant le laminage à froid (Fig. 0.2). Le four de recuit contenant une atmosphère réductrice N_2-H_2 pour empêcher l'oxydation du fer est à une température d'environ $800\text{ }^\circ C$. Le gaz contient également une faible pression partielle d'eau due à la réduction des oxydes de fer natif par l'hydrogène. Cependant, deux phénomènes inévitables dans ces conditions de recuit modifient la microstructure ou la qualité des aciers produits. La décarburation réduit le taux de carbone en surface des tôles, et l'oxydation des éléments plus oxydables que le fer (Mn, Cr, Al, Si) provoque la formation de précipités ou de films d'oxydes créée par l'interaction de l'oxygène et de l'eau avec les éléments d'alliage. [Marder and Goodwin, 2023b]

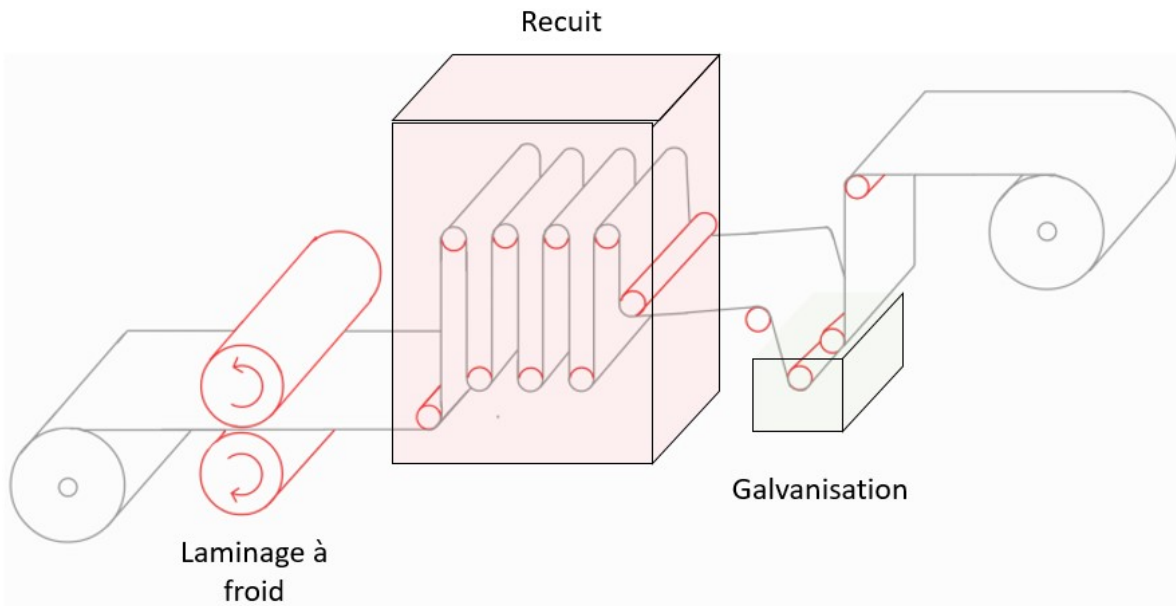


FIGURE 0.2 – Schéma simplifié d’une chaîne continue de galvanisation. Le laminage est une étape indépendante de la chaîne de galvanisation.

L’élaboration d’aciers AHSS implique une augmentation de la concentration des éléments d’alliage et augmente les risques de former des oxydes. Durant ces travaux, nous allons observer et comprendre les mécanismes physiques du recuit d’un acier AHSS afin de connaître les impacts de l’oxydation et de la décarburation sur les caractéristiques du matériau. Nous chercherons aussi à savoir s’il existe un couplage entre l’oxydation et la décarburation durant le recuit.

Le premier chapitre met en avant les études de la littérature. Il permettra aussi d’introduire les paramètres du recuit et les mécanismes physiques activés pour des températures de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Le second chapitre détaille les choix faits pour sélectionner le matériau et l’ensemble des paramètres du recuit. Après une description des méthodes expérimentales, nous étudierons l’évolution de l’oxydation et de la décarburation en fonction du temps de recuit.

Dans le troisième chapitre, nous confronterons les modèles d’oxydation et de décarburation aux résultats expérimentaux afin de valider ou de proposer des modifications pour prévoir l’impact des paramètres de recuit sur l’oxydation et la décarburation.

Dans le quatrième chapitre, nous présenterons l’impact du recuit et plus particulièrement de la décarburation sur le comportement et les caractéristiques mécaniques d’un acier dual phase. À l’aide de différents essais micromécaniques, nous quantifierons l’impact d’un gradient de la microstructure créé par la décarburation.

Pour conclure, une synthèse permettra d’introduire les nouvelles perspectives de recherche qui seront menées au LGPM sur le sujet de l’oxydation et de la décarburation des tôles d’acier.

État de l'art

1.1 Procédé de recuit/galvanisation en continu

La galvanisation est un procédé de fabrication employé afin de protéger de la corrosion les tôles d'acier pour des applications diverses comme celles du secteur de l'automobile ou du bâtiment. Elle consiste à recouvrir la surface des tôles d'un revêtement de zinc, ce qui permet de protéger l'acier de l'oxydation. En effet, le zinc a le rôle d'anode sacrificielle dans le couple métallique fer-zinc [Kuklik and Kudlacek, 2016]. Autrement dit, en présence d'eau, c'est l'oxydation du zinc qui se produit. Le procédé continu contient deux étapes principales qui sont décrites ici : le recuit (§ 1.1.1) et la galvanisation proprement dite par immersion dans un bain liquide d'alliage de zinc (§ 1.1.3).

1.1.1 Recuit continu

Le recuit est une étape importante pour l'élaboration de tôles d'acier issues du laminage à froid. Il permet de recristalliser le matériau. En effet, la tôle a subi des déformations plastiques pour atteindre une épaisseur de l'ordre du millimètre durant le procédé de mise en forme [Shen et al., 2018]. Ces déformations induisent des contraintes internes et des dislocations que l'on cherche à réduire pour retrouver un matériau homogène et isotrope.

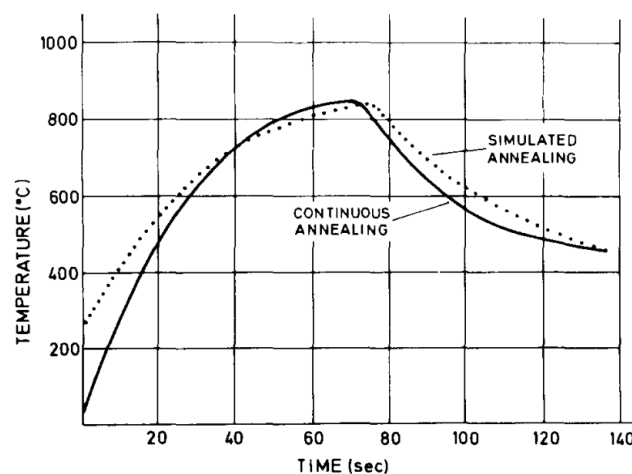


FIGURE 1.1 – Profil de température en fonction du temps d'un recuit d'une ligne continue de galvanisation. Le profil en pointillés est un profil simulé par un four de laboratoire. [Olefjord et al., 1980]

Le recuit est réalisé à une température de l'ordre de 800 °C (Fig. 1.1) dans un mélange de diazote et de dihydrogène (5 à 15 %_{vol}) contenant des traces d'eau et de dioxygène. La pression partielle d'eau est caractérisée par son point de gel ou de rosée. Suivant la composition des aciers recuits, il varie entre -40 °C (12,8 Pa H₂O) et 20 °C (2 338 Pa H₂O). On parle d'atmosphère réductrice, car ce mélange permet de réduire les oxydes de fer : $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$. Ces conditions restent cependant oxydantes pour certains éléments d'addition (Mn, Si, Al, Cr) qui forment des particules ou des films d'oxydes dans le matériau et à la surface. Le carbone s'oxyde également en CO/CO₂. [Cvijović et al., 2006].

1.1.2 Description du point de rosée

Le recuit d'un acier est réalisé dans une atmosphère réductrice composée de diazote et de dihydrogène. Cette atmosphère contient aussi de la vapeur d'eau. Pour le recuit continu, la pression partielle d'eau est mesurée par le point de rosée ou de gel. En effet, le point de rosée (resp. de gel), appelé Dew Point (resp. Frost Point) en anglais est noté DP (resp. FP) est la température qui correspond à la pression de vapeur saturante de l'eau en équilibre avec l'eau liquide (resp. solide). Autrement dit, le point de rosée (resp. de gel) correspond à la température à laquelle des gouttes de liquide (resp. des cristaux de glace) se forment pour une pression partielle d'eau donnée. Par la suite, conformément aux publications précédentes, nous désignerons le point de gel inférieur à 0 °C et le point de rosée supérieur à 0 °C par la même notation DP. L'équation 1.1 permet d'estimer la pression partielle d'eau $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}$ à partir de la valeur de DP [Huin et al., 2005].

$$\log(p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}) = \begin{cases} \frac{9,80DP}{273,8 + DP} - 2,22 & \text{si } DP \leq 0^\circ\text{C} \\ \frac{7,58DP}{240 + DP} - 2,22 & \text{si } DP > 0^\circ\text{C} \end{cases} \quad (1.1)$$

avec $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}$ en atm et DP en °C. La figure 1.2 présente l'évolution de la pression de vapeur saturante de l'eau en fonction du point de gel/rosée, calculé par les équations 1.1

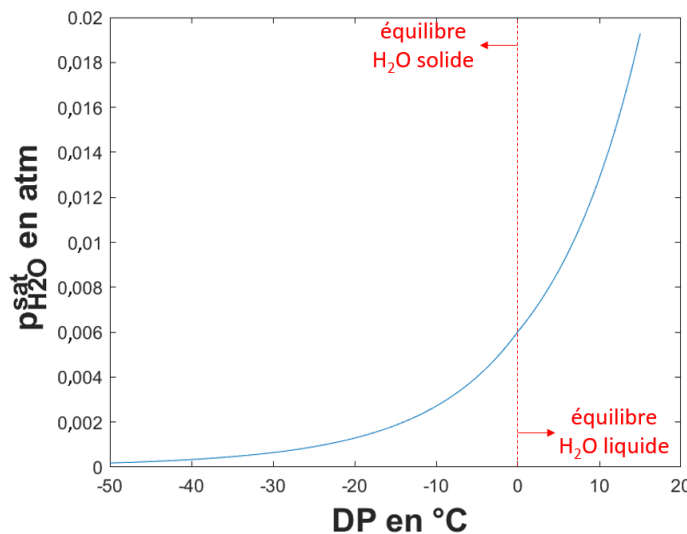


FIGURE 1.2 – Pression de vapeur d'eau saturante en atm en fonction du point de gel/rosée en °C

1.1.3 Galvanisation

Les tôles recuites sont immergées dans un alliage de zinc liquide. Pour la galvanisation en continu, les compositions du bain les plus courantes contiennent du zinc majoritairement ainsi que du fer et de l'aluminium en petites quantités (0,015 %_{mass} Fe, 0,2 %_{mass} Al). Dans ce cas, la température de fusion de l'alliage de zinc est d'environ 420 °C. Le bain de galvanisation est maintenu à une température d'environ 460 °C. [Marder, 2000, Marder and Goodwin, 2023a].

Des études ont permis de montrer que la nature chimique de la surface des tôles a un impact sur leur mouillabilité. Le zinc mouille très bien le fer métallique mais très mal les oxydes formés pendant le recuit par les éléments d'alliage tels que les oxydes de silicium, SiO₂, ou les oxydes de manganèse MnO [Giorgi et al., 2012, Pourmajidian and McDermid, 2019]. Le zinc ne peut alors pas recouvrir correctement la surface de la tôle, causant ainsi des zones non recouvertes, comme l'illustre le défaut de la figure 1.3.

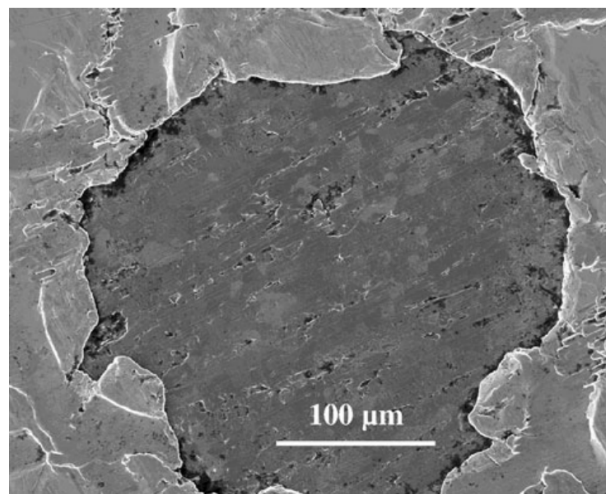


FIGURE 1.3 – Image MEB d'un défaut de galvanisation causé par la présence d'oxydes sur la surface [Giorgi et al., 2012]

Un défaut de ce type sur une tôle d'acier a une répercussion sur la qualité de la protection face à l'oxydation, mais aussi sur l'esthétique de l'acier revêtu, car la couche de zinc n'est pas uniformément répartie sur la tôle. Il est donc important de mieux comprendre la formation des oxydes pendant le recuit car ils peuvent détériorer la qualité du dépôt de zinc.

1.2 Recuit continu d'un acier dual phase

Nous avons étudié le recuit d'un acier dual phase (0,07 %_{mass} C, 2,5 %_{mass} Mn, 0,3 %_{mass} Cr, 0,3 %_{mass} Si, 0,15 %_{mass} Al) (Tab. 2.1). Nous allons discuter de l'évolution de sa structure en fonction de sa montée en température et de sa trempe.

1.2.1 Diagrammes d'équilibre

Il est possible de déterminer les phases en présence dans un alliage en fonction de la teneur en éléments d'alliage à l'équilibre thermodynamique avec le logiciel ThermoCalc basé sur la méthode CALPHAD [Saunders and Miodownik, 1998]. Pour les calculs, nous avons utilisé la base de données Fedémo.

Prenons l'exemple d'un alliage binaire Fe–C ($0,07\%_{\text{mass}}$) (teneur en C de l'acier que nous étudions, présenté dans le chapitre 2). Cette composition est positionnée à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans le diagramme d'équilibre Fe–C (point rouge, figure 1.4). À l'équilibre thermodynamique, cet alliage est composé de $82\%_{\text{mass}}$ de ferrite α et de $18\%_{\text{mass}}$ d'austénite γ .

La figure 1.5a présente une coupe du diagramme ternaire Fe–C–Cr à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans le coin riche en fer. La composition du point rouge est $0,07\%_{\text{mass}}$ C et $0,3\%_{\text{mass}}$ de Cr. À l'équilibre thermodynamique, cet alliage est composé de $80\%_{\text{mass}}$ de ferrite α et de $20\%_{\text{mass}}$ d'austénite γ .

La figure 1.5b présente une coupe du diagramme ternaire Fe–C–Mn à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans le coin riche en fer. Le point rouge de composition $0,07\%_{\text{mass}}$ C et $2,5\%_{\text{mass}}$ Mn contient 100% d'austénite γ .

La température de transition pour laquelle l'acier est composé à $100\%_{\text{mass}}$ d'austénite est d'environ $797\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans le cas d'un acier contenant $2,5\%_{\text{mass}}$ de manganèse et $0,07\%_{\text{mass}}$ de carbone, alors qu'elle est de $880\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour un acier contenant seulement $0,07\%_{\text{mass}}$ massique de carbone. La température d'austénitisation est donc sensible à la composition des éléments d'alliage.

La figure 1.6 présente la fraction massique des phases stables pour une température comprise entre $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ en prenant la composition de l'acier étudié. Pour cela, nous avons utilisé la base de données TCFE12 de ThermoCalc. Cet alliage est composé de $27\%_{\text{mass}}$ de ferrite et de $73\%_{\text{mass}}$ d'austénite à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ et la température de transition pour obtenir une structure 100% austénitique est de $823\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il se peut aussi qu'à basse température la structure de l'acier contienne de la cémentite ou des carbures mais leur fraction est faible et nous ne les avons jamais observés.

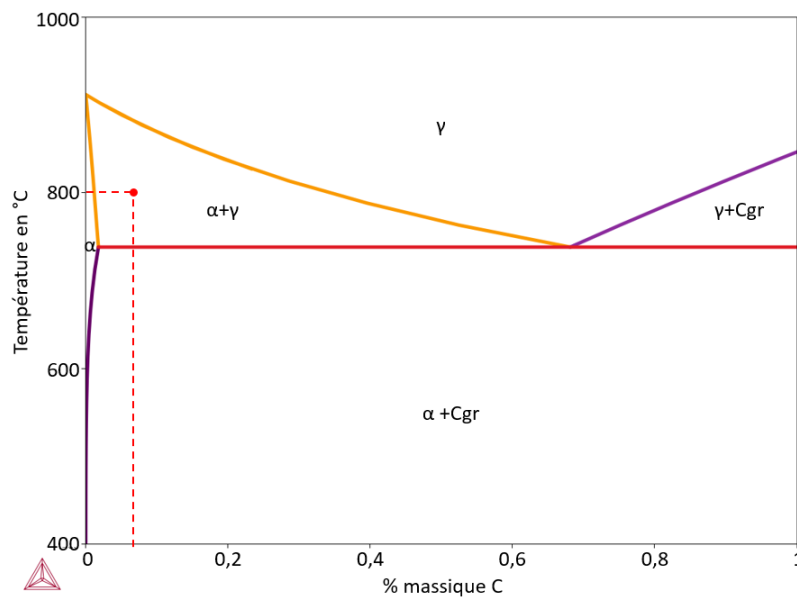


FIGURE 1.4 – Diagramme d'équilibre Fe–C (côté riche en Fe). Le point rouge représente un acier contenant $0,07\%_{\text{mass}}$ massique de carbone : à l'équilibre, cet alliage binaire est composé de $82\%_{\text{mass}}$ de ferrite et $18\%_{\text{mass}}$ d'austénite.

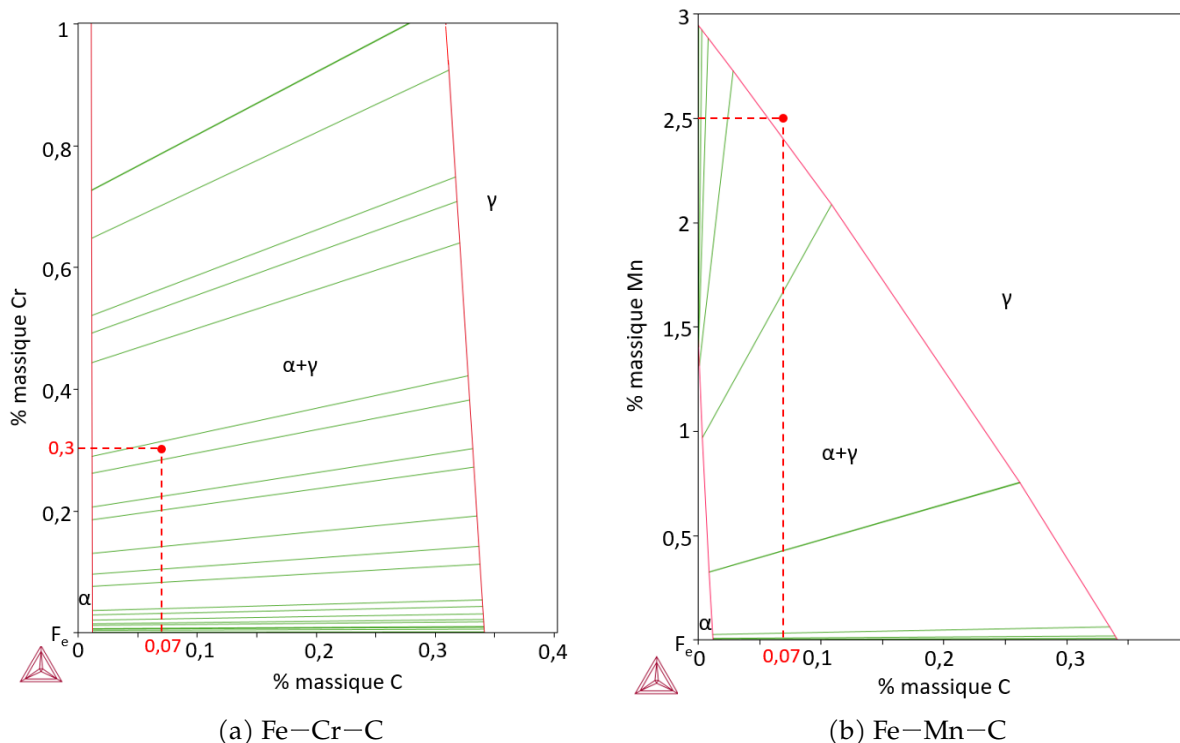
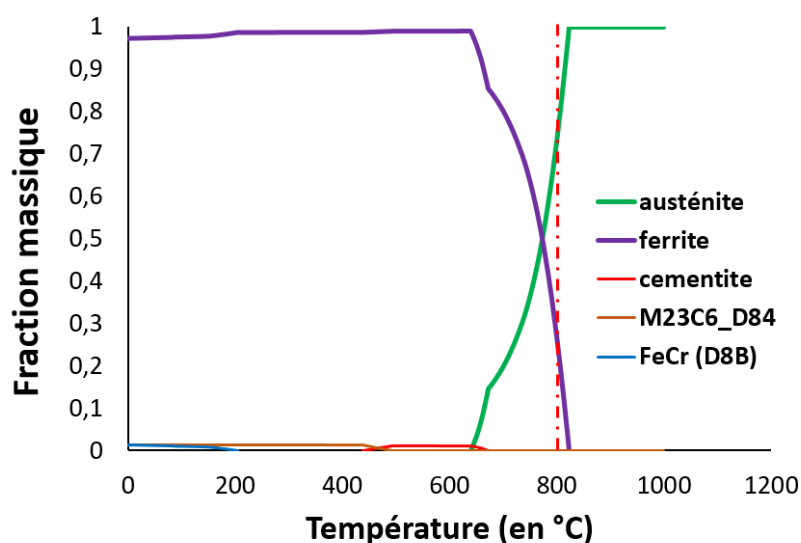


FIGURE 1.5 – Diagrammes ternaires à 800 °C dans le coin riche en Fe

FIGURE 1.6 – Fractions massiques des phases à l'équilibre thermodynamique calculé avec Thermocalc pour l'acier étudié (96,68 %_{mass} Fe, 0,07 %_{mass} C, 2,5 %_{mass} Mn, 0,3 %_{mass} Cr, 0,3 %_{mass} Si, 0,15 %_{mass} Al) en fonction de la température

1.2.2 Formation de martensite

La structure d'un acier dual phase est un mélange de ferrite et de martensite. Elle est obtenue par deux voies d'élaboration :

- soit une étape de chauffage et de maintien dans la zone intercritique ferrite/austénite suivie d'une trempe à une température permettant la formation de martensite à partir de l'austénite ;

- soit une étape de chauffage et de maintien dans le domaine de l'austénite suivie d'une trempe dont la vitesse est ajustée pour transformer l'austénite en un mélange de ferrite et de martensite.

Nous sommes dans le premier cas. Le rôle de Mn est de durcir la ferrite et de stabiliser l'austénite. Cr retarde la formation de perlite et de bainite. Si permet de favoriser la transformation de la ferrite [Tasan et al., 2015].

Nous verrons dans le chapitre 2 que notre acier provient du laminage à froid. D'après les calculs thermodynamiques présentés précédemment, sa microstructure initiale est formée principalement de ferrite. Lorsqu'il est porté à 800 °C, il se produit une restauration et une recristallisation de la ferrite, et une transformation progressive de la ferrite en austénite. Ces mécanismes peuvent se produire simultanément ou l'un après l'autre suivant la composition de l'acier et les conditions de chauffe choisies. Avec la composition de notre acier, la transformation ferrite → austénite peut se produire à partir de 640 °C. À la fin de cette étape, si le temps de maintien est suffisamment long (de l'ordre de 100 s à 830 °C d'après Tasan et al. [2015], notre acier est composé de ferrite et d'austénite avec les fractions calculées à l'équilibre thermodynamique (27 %_{mass} α et 73 %_{mass} γ). Si le temps de maintien est trop court, il pourrait également être composé d'un mélange de ferrite et d'austénite dont les proportions n'ont pas atteint celles de l'équilibre thermodynamique. Même si ces mécanismes n'ont pas fait l'objet d'une étude spécifique, nous en discuterons pour l'interprétation des mesures obtenues au cœur du matériau. À la fin du maintien à 800 °C, cette structure subit un refroidissement rapide. L'austénite se transforme partiellement ou complètement en martensite si la vitesse de refroidissement est de l'ordre de quelques dizaines de K s⁻¹.

1.3 Oxydation sélective

Les atmosphères gazeuses N₂-H₂ des fours de recuit, même lorsqu'elles sont injectées les plus pures possibles, contiennent toujours des traces de molécules d'eau et de dioxygène. En effet, des oxydes de fer natifs sont présents initialement sur la surface de la tôle. La réduction de ces oxydes induit une production de dioxygène gazeux dans l'atmosphère H₂-N₂ du four et, à haute température, l'équilibre du gaz à l'eau s'établit :

$$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$$

Il existe donc toujours des traces d'eau et de dioxygène O₂ à la surface des tôles en cours de recuit. Les molécules d'O₂ mais surtout d'H₂O s'adsorbent et se dissocient sur la surface de l'acier. Les atomes d'oxygène adsorbés se dissolvent dans la structure de l'acier en surface et réagissent avec les éléments d'alliage les plus oxydables (Mn, Cr, Al, Si par exemple) pour former des précipités d'oxyde : on parle alors d'oxydation sélective [Gong et al., 2020].

Les précipités d'oxydes peuvent apparaître sous forme de particules ou de films d'oxyde. Ils peuvent se trouver à différentes positions dans l'échantillon, sur sa surface (oxydes externes) ou en-dessous (oxydes internes) [Wood, 1970].

Pour les bas points de gel de l'ordre de -40 à -30 °C, l'oxydation sélective est majoritairement externe. Plus la somme des concentrations d'éléments d'alliage les plus oxydables est élevée, plus la fraction de surface d'acier couverte d'oxydes est élevée [Olefjord et al., 1980]. Les aciers à haute résistance, fortement alliés, comme notre acier dual phase, ne peuvent donc pas être recuits à des points de gel aussi faibles. La solution industrielle est d'augmenter les points de gel pour favoriser l'oxydation interne plutôt qu'externe.

1.3.1 Mécanismes d'oxydation

L'oxydation d'une tôle d'acier à haute température est gouvernée par différents processus physiques entraînant la formation d'oxydes sur et sous la surface de la tôle [Norden et al., 2013]. La figure 1.7 résume l'ensemble des mécanismes réactionnels. Comme nous l'avons écrit plus haut, l'atmosphère de recuit est composée principalement de N_2 et de H_2 avec des traces de H_2O et de O_2 . À haute température, les molécules de H_2O et de O_2 s'adsorbent et se dissocient sur l'acier. Les atomes d'O ainsi adsorbés se dissolvent dans la structure de l'acier. En général, on suppose que toutes ces étapes sont rapides et que l'équilibre thermodynamique entre l'acier et l'atmosphère gazeuse est atteint. Ces équilibres s'écrivent :



où \underline{O} représente un atome d'oxygène dissous dans la matrice de l'acier.

Cet oxygène dissous peut réagir en présence d'éléments d'alliage notés M et former un oxyde. On écrit alors :



Cette réaction cause une diminution de la concentration de l'élément M en surface. Le flux de l'élément M du cœur de la tôle vers la surface est alimenté par diffusion à l'état solide. L'oxygène peut aussi diffuser de la surface vers le cœur de la tôle provoquant la formation d'oxydes internes. L'oxydation reste externe si le flux d'oxygène est très petit devant le flux de M (c'est-à-dire si P_{O_2} faible). Elle devient interne si P_{O_2} augmente (c'est-à-dire si le point de gel augmente). Dans ce cas, le flux d'O devient suffisamment élevé devant le flux de M. Dans notre étude, nous avons choisi un point de gel/rosée de $0^\circ C$ qui va favoriser l'oxydation interne. Pour cette raison, nous limiterons l'étude bibliographique aux modèles d'oxydation interne (§ 1.3.2). La réaction 1.3 fait intervenir les éléments dissous dans l'acier. La thermodynamique associée, en particulier les produits de solubilité des oxydes, estimés à partir des activités des éléments dissous dans l'acier, seront discutés dans le chapitre 3.

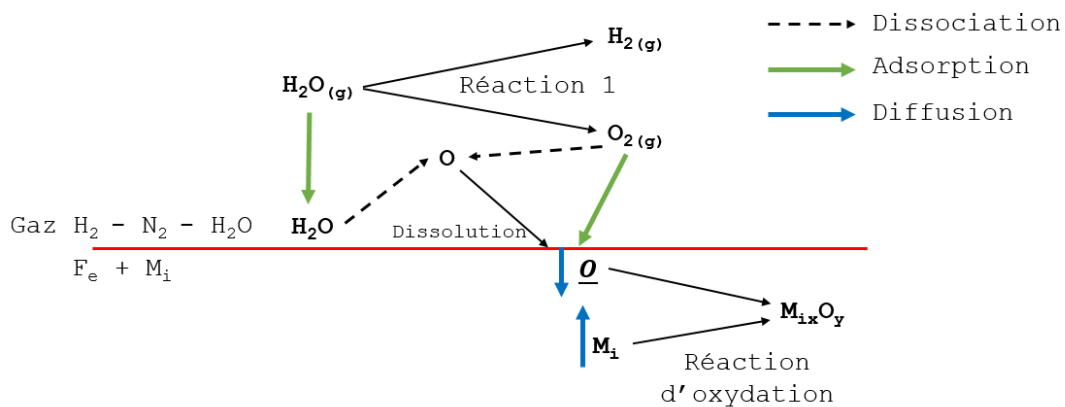


FIGURE 1.7 – Schéma de principe des étapes élémentaires de l'oxydation sélective d'un élément M_i dissous dans l'acier.

1.3.2 Cinétique d'oxydation interne

Le modèle de Wagner est le premier modèle d'oxydation interne, la solution est analytique et permet de décrire l'oxydation sélective d'un des deux éléments d'un alliage binaire (Fig. 1.8). Rapp a repris le modèle et résumé la théorie [Rapp, 1965, Wagner, 1959].

Dans ce modèle, Wagner fait plusieurs hypothèses : il ne prend en compte que deux réactifs M et O ; il se forme un seul oxyde MO_x dont le produit de solubilité $K_{MO_x} = w_M w_O^x$ est très faible ; la vitesse de formation de MO_x est limitée par la diffusion de l'oxygène O et/ou du métal M qui s'oxyde ; les oxydes déjà formés ne gênent pas la diffusion des atomes. Les concentrations de M et O s'annulent au front d'oxydation. Kirkaldy [1969] développe le même modèle avec une approche plus expérimentale.

Le modèle de Wagner résout l'équation de diffusion 1.5 permettant de calculer les concentrations C_O et C_M en O et M dissous dans l'alliage et la profondeur d'oxydation ξ en fonction du temps t et de la profondeur z à partir de la surface dans l'échantillon recuit à une température T [Giorgi and Maitaigne, 2022].

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i(T) \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad i = M \text{ ou } O \quad (1.5)$$

D_i est la diffusivité de i dans l'alliage.

Les conditions initiales et aux limites respectent les égalités suivantes :

- $C_O(z > 0, t = 0) = 0$
- $C_O(z = 0, t > 0) = C_O^{eq}$
- $C_M(z \geq 0, t = 0) = C_M^{ini}$
- $C_M(z \rightarrow \infty, t \geq 0) = C_M^{ini}$
- $C_O(z = \xi, t > 0) = 0$
- $C_M(z = \xi, t > 0) = 0$

C_M^{ini} est la concentration initiale de M dans l'alliage et C_O^{eq} est la concentration d'oxygène dissous dans l'alliage à l'équilibre avec l'atmosphère gazeuse. On suppose que cette concentration est atteinte à la surface de l'échantillon. Entre la surface ($z=0$) et le front d'oxydation ($z=\xi$), M n'existe que sous sa forme oxydée et la concentration C_O diminue. Pour $z > \xi$, C_M augmente de 0 près du front d'oxydation à la concentration initiale C_M^{ini} quand on s'éloigne de la surface (Fig 1.8).

La profondeur d'oxydation est une fonction parabolique du temps telle que : $\xi(t) = 2\beta\sqrt{D_O t}$. β est un paramètre sans dimension dépendant des coefficients de diffusion de O et M dans l'acier. Nous reviendrons sur le modèle de Wagner au chapitre 3.

Depuis la fin du XX^{ème} siècle, d'autres modèles ont permis de compléter le modèle initial de Wagner et de le perfectionner pour des compositions d'acier plus complexes et en incluant des mécanismes plus complets. Certains modèles proposent d'améliorer celui de Wagner pour prendre en compte l'ensemble des éléments chimiques de l'acier et leurs oxydes dont les produits de solubilité sont non nuls [Brunac et al., 2010, Huin et al., 2005]. Certains auteurs ont également pris en compte les joints de grains, qui sont une localisation préférentielle de l'oxydation [Maderthaner et al., 2017, Zhang et al., 2020].

D'autres travaux ont permis de prendre en compte l'influence de l'oxydation sur la diffusion des éléments lorsque les oxydes se forment. Les oxydes forment une barrière à la diffusion, le flux d'oxygène est alors multiplié par la fraction surfacique de Fe d'une section perpendiculaire à la direction de diffusion. Il est possible d'employer la fraction volumique si la répartition et la morphologie des oxydes sont homogènes. D'autre part,

des modèles ont été développés pour prendre en compte l'influence de la forme et de la densité des oxydes au cours du temps [Leblond, 2011].

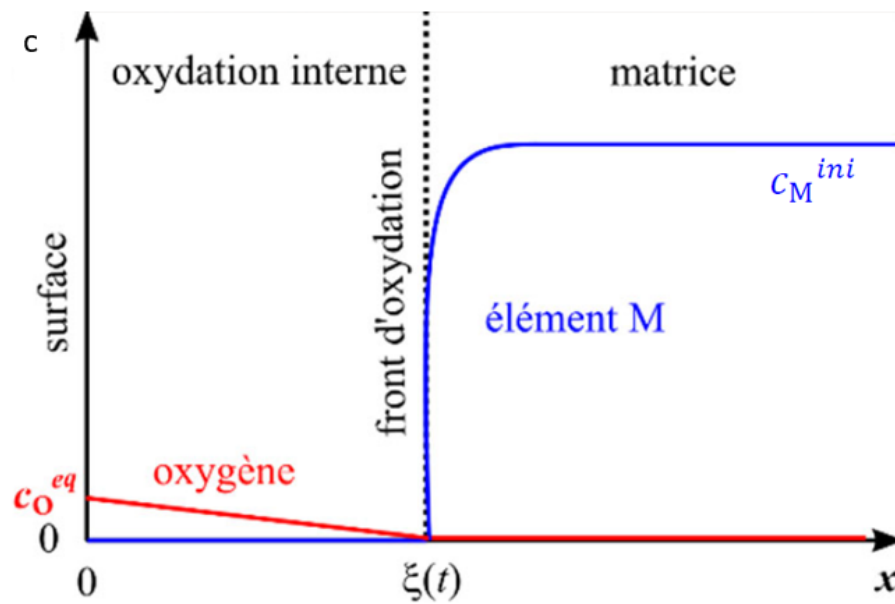


FIGURE 1.8 – Profils de concentration de l'oxygène et de l'élément M qui s'oxyde sous la surface d'un échantillon, calculés avec le modèle analytique de Wagner [Giorgi and Mataigne, 2022]

1.3.3 Paramètres physico-chimiques

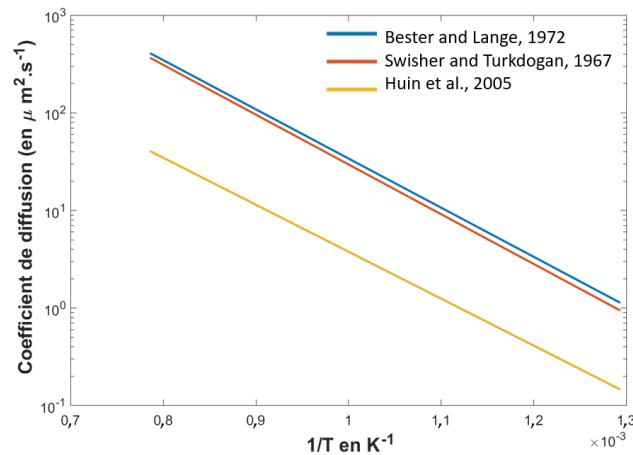
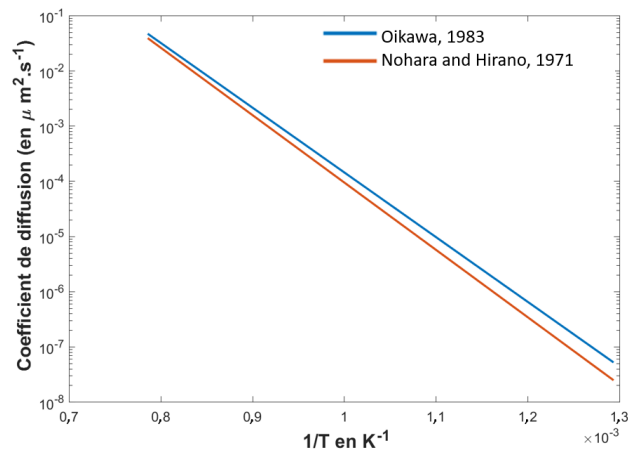
1.3.3.1 Coefficients de diffusion

Les paramètres importants dans le modèle de Wagner sont les coefficients de diffusion. Ces coefficients de diffusion sont obtenus expérimentalement dans des échantillons massifs sur des gammes de température suffisamment élevées pour permettre la diffusion notable des éléments. Les auteurs mesurent les coefficients de diffusion dans les grains et/ou aux joints de grains. Dans notre étude, nous verrons que les éléments qui s'oxydent sont très majoritairement Mn et C, le premier pour former des particules solides de MnO et le second pour former du CO gazeux. Du fait de cette décarburation, la surface de l'acier devient ferritique. L'oxydation sélective se produit dans cette zone ferritique (chapitre 2). Avec ces observations, les coefficients de diffusion qui participent à ces transformations sont ceux de O et de Mn (recensés ici) et de C (§ 1.4). Le tableau 1.1 regroupe différentes expressions du coefficient de diffusion de O et de Mn exprimées sous la forme d'une loi d'Arrhenius. Nous pouvons déjà remarquer des variations des valeurs numériques du facteur pré-exponentiel ou de l'énergie d'activation. Nous reviendrons sur cet aspect dans le chapitre 3.

Référence	D_O (en $\mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	D_{Mn} (en $\mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
[Huin et al., 2005]	$2,44 \cdot 10^5 \exp\left(\frac{-11078}{T}\right)$	
[Bester and Lange, 1972]	$3,71 \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-11600}{T}\right)$	
[Oikawa, 1983]		$7,56 \cdot 10^7 \exp\left(\frac{-27001}{T}\right)$
[Nohara and Hirano, 1971]		$1,49 \cdot 10^8 \exp\left(\frac{-28082}{T}\right)$
[Swisher and Turkdogan, 1967]	$3,72 \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-11743}{T}\right)$	

TABLE 1.1 – Coefficients de diffusion relevés dans la littérature dans la ferrite α (diffusion en volume)

La valeur des coefficients de diffusion en fonction de la température est tracée à la figure 1.9 sur un axe logarithmique en fonction de la grandeur $\frac{1}{T}$. Huin et al. [2005] utilise une valeur de coefficient de diffusion de l'oxygène $10 \times$ plus faible que les deux autres références [Bester and Lange, 1972, Swisher and Turkdogan, 1967]. Dans le chapitre 3, nous utiliserons le coefficient de diffusion de Bester and Lange [1972] pour D_O , qui est en accord avec celui de Swisher and Turkdogan [1967]. Pour le coefficient de diffusion de Mn dans la ferrite (Fig. 1.9), les deux références sont en bon accord et nous utiliserons la formulation de Nohara and Hirano [1971] pour D_{Mn} .

(a) D_O (b) D_{Mn} FIGURE 1.9 – Coefficients de diffusion D du tableau 1.1 en fonction de $\frac{1}{T}$

1.3.3.2 La pression partielle de dioxygène à l'interface entre la tôle et le gaz

Comme on l'a vu précédemment (§ 1.3.1), le dioxygène forme de la vapeur d'eau en suivant la réaction chimique suivante :



Comme nous l'avons mentionné dans la partie 1.1.2, l'eau et, dans une moindre mesure, le dioxygène sont la cause de l'oxydation et de la décarburation durant le recuit. En supposant que l'équilibre thermodynamique est atteint à chaque instant, il est possible d'écrire :

$$\Delta G^{\circ}_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}} + RT \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}} \cdot p^{\circ \frac{1}{2}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} \right) = 0 \quad (1.7)$$

avec $\Delta G^{\circ}_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}$ l'enthalpie libre standard de la réaction 1.6, R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T la température en Kelvin, p_i la pression partielle de l'élément i dans l'air et p° la pression partielle standard égale à 1 atm.

L'enthalpie libre standard de la réaction 1.6 $\Delta G^{\circ}_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}$ est estimée par [Rist et al., 1974] :

$$\Delta G^{\circ}_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}} = -250540 + 57,53T \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (1.8)$$

Il est ainsi possible à partir des équations 1.7 et 1.8 d'écrire :

$$\frac{1}{2} \log \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^{\circ}} \right) = 3,00 - \frac{13087}{T} + \log \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}}{p_{\text{H}_2}} \right) \quad (1.9)$$

La figure 1.10 présente l'évolution du logarithme de la pression partielle d'oxygène donnée par l'équation 1.9 en fonction de la température dans N_2 -5 %_{vol} H_2 avec un point de rosée de 0°C .

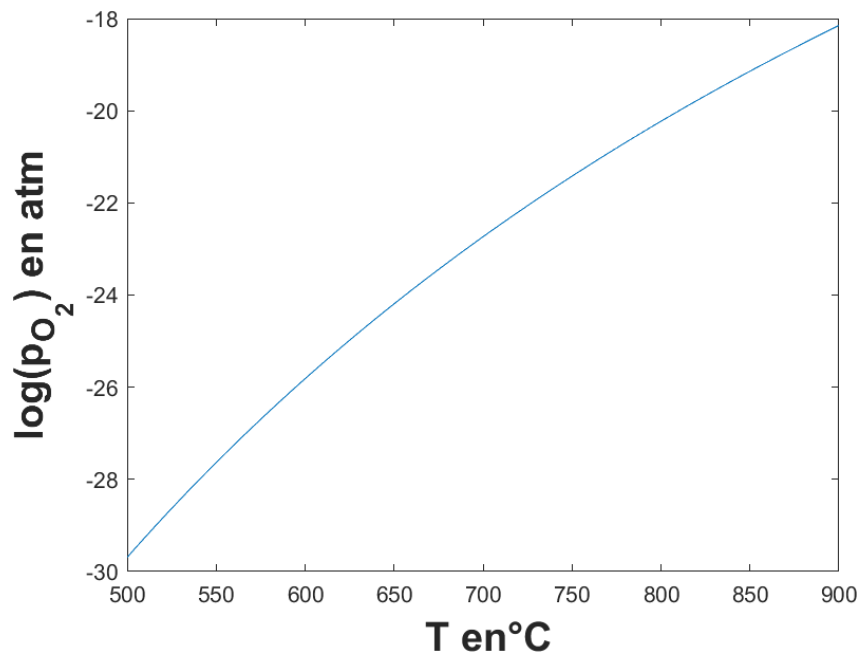


FIGURE 1.10 – Pression partielle d'oxygène en fonction de la température. $p_{\text{H}_2} = 0.05 \text{ atm}$ et DP = 0°C .

1.3.4 Transition entre oxydation interne et oxydation externe

On sait que plus le point de rosée est élevé, plus la formation d'oxydes est favorable [Olefjord et al., 1980]. Wagner suppose que l'oxydation externe est un cas limite de l'oxydation interne quand le flux d'oxygène est négligeable devant le flux de l'élément oxydé M vers la surface [Wagner, 1959]. Le flux d'oxygène peut varier avec deux paramètres :

- Ce flux est proportionnel au gradient de concentration, d'après la loi de Fick, si le coefficient de diffusion ne dépend pas de la concentration en élément qui diffuse. Diminuer la concentration d'oxygène à l'interface C_o^{eq} diminue alors le flux. Cette concentration dépend de l'équilibre thermodynamique avec l'atmosphère de recuit et donc du point de rosée.
- Les oxydes formés sont une barrière à la diffusion qui peut réduire le flux d'oxygène vers l'intérieur de l'alliage. À partir d'une valeur critique de cette fraction d'oxydes formés, c'est l'oxydation externe qui est favorisée [Leblond, 2011, Wagner, 1959].

En bref, réduire la concentration d'oxygène dans l'atmosphère de recuit favorise la formation des oxydes en surface. Un choix judicieux du point de rosée permet de favoriser l'oxydation interne, afin de diminuer la couche d'oxyde externe et donc d'optimiser la mouillabilité de la surface pour la galvanisation. Pour notre étude, nous avons choisi un point de rosée de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. [Liu et al., 2017]

1.3.5 Bilan des références bibliographiques qui présentent des recuits similaires

Le tableau 1.2 regroupe un ensemble de données extraites de la littérature pour des aciers contenant majoritairement du Fe et du Mn avec au moins un des éléments d'alliage oxydables parmi C, Cr, Si et Al (colonne 1 du tableau 1.2). Cette liste est volontairement limitée aux aciers qui ont une composition similaire à notre acier. Les conditions de recuit sont pour la plupart similaires au recuit d'une ligne continue de galvanisation (colonne 2, tableau 1.2). La dernière colonne recense les oxydes trouvés dans ces conditions expérimentales dans une couche oxydée de l'ordre de plusieurs dizaines de nm : MnO , MnSiO_3 , Mn_2SiO_4 , SiO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 . Ces résultats pourront être comparés à nos mesures, en particulier l'étude de Wu and Zhang [2020].

Composition de l'acier (en % _{mass})	Paramètres du recuit				Référence	Nature des oxydes
	T_{recuit} (en °C)	t_{recuit} (en s)	DP (en °C)	% _{vol} H ₂		
1,4Mn 0,45Cr 0,45C 0,1Si	820	60 et 120	-40	5; 15	[Cvijović et al., 2006]	MnO, MnSiO ₃ Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃
0,45Mn 0,07Si 0,05Al 0,03C	800	0 à 320	-40	5	[Ollivier Leduc, 2009]	SiO ₂ , MnO Mn ₂ SiO ₄
1,48Mn 0,43Si 0,14C	800	60	-30 à 0	5	[Vanden Eynde et al., 2001]	MnO, SiO ₂
1,58Mn	800	60	-10	5	[Loison et al., 2001]	MnO
1,5Mn 0,005C 0,1Si	810	42	-45 à 10	15	[Drillet et al., 2001]	Mn ₂ SiO ₄
1,8Mn 1,8Si	800	5	-30	5	[Jin et al., 2020]	MnO, SiO ₂
1,76Si 2,03Mn 0,1C	840	60	5	5	[Seyed Mousavi et al., 2019]	MnO, MnSiO ₃
1,6Mn 1,5Si	820	47	-10	5	[Cho et al., 2016]	MnO, SiO ₂
2,1Mn 0,3Si 0,4Cr 0,09C	810	30 à 180	10	100	[Wu and Zhang, 2020]	MnO SiO ₂
2,5Mn 0,8Si 0,6Al	800	60	-50 à 10	5	[Sagl et al., 2014]	MnO, Mn ₂ SiO ₄
1,82Mn 0,57Cr 0,49Si 0,46C	950	3600	-30 à 10	5	[Mao et al., 2018]	MnO, Mn ₂ SiO ₄
1,7Mn 0,1C	950	3600	12	5	[Lashgari et al., 2018]	MnO

TABLE 1.2 – Nature des oxydes pour différents recuits étudiés dans la littérature pour des conditions similaires à nos conditions expérimentales.

1.3.6 Bilan

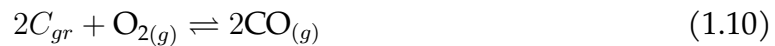
L'oxydation sélective dépend des paramètres de recuit et de la composition des aciers. Malgré le nombre élevé de travaux de la littérature, il est encore difficile de prévoir les réactions qui vont se produire. À l'heure actuelle, les aciers contiennent des teneurs de plus en plus élevées d'éléments d'addition pour favoriser la formation d'une microstructure améliorant les propriétés mécaniques. Ces nuances dites à haute résistance permettent une diminution de l'épaisseur des tôles minces tout en maintenant leurs propriétés mécaniques. Parmi toutes les familles d'acier, nous avons choisi un acier dual phase qui ne contient que de la ferrite et de la martensite en sortie de recuit continu. Sa composition chimique est également relativement simple puisqu'il contient majoritairement du Fe, du C et du Mn. Pour être représentatifs du recuit continu industriel d'un tel acier, nous avons employé une atmosphère réductrice H₂-N₂ avec une valeur de point de rosée de 0 °C afin de réduire la quantité d'oxydes externes et favoriser la formation d'oxydes internes. Cette stratégie permet d'obtenir une surface d'acier bien mouillée par les alliages de zinc liquide. Les résultats expérimentaux pour l'oxydation seront présentés dans le chapitre 2. Des articles développent des modèles permettant de prévoir des profils d'oxydation dans des conditions similaires [Huin et al., 2005, Leblond, 2011]. Nous les utiliserons pour interpréter les mesures (chapitre 3).

1.4 Décarburation

La décarburation repose sur l'oxydation sélective du carbone présent dans l'acier, qui réagit en surface de l'échantillon avec l'oxygène contenu dans le mélange de gaz N_2-H_2 . Il est possible d'observer la décarburation à la surface des aciers à haute résistance durant le recuit continu à point de rosée élevé ($0^\circ C$ [Paunoïu, 2018] par exemple).

1.4.1 Réaction de surface

L'oxygène du gaz proche de la surface réagit avec le carbone présent dans l'acier et forme du monoxyde de carbone CO (éq. 1.10) ou du dioxyde de carbone CO_2 (éq. 1.11). L'équation d'équilibre du carbone C sous forme de graphite avec l'oxygène à la surface s'écrit de deux manières différentes :



L'expression de l'enthalpie libre standard associée aux transformations (1.10 et 1.11) permet de définir les équilibres thermodynamiques mais aussi de savoir si c'est CO ou CO_2 le plus stable d'après la thermodynamique. Kubaschewski et al. [1967] estiment la valeur de ces enthalpies libres standards en fonction de la température :

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{CO}^\circ &= -223426 - 175,31T \\ \Delta_r G_{CO_2}^\circ &= -394133 - 0,8368T \end{aligned}$$

avec T en Kelvin et $\Delta_r G^\circ$ en $J \text{ mol}^{-1}$.

La figure 1.11 permet de comparer l'enthalpie libre standard de formation des réactions associées à la décarburation. Pour une température de $800^\circ C$, la formation de monoxyde de carbone est favorisée car l'enthalpie libre associée à la réaction est la plus faible.

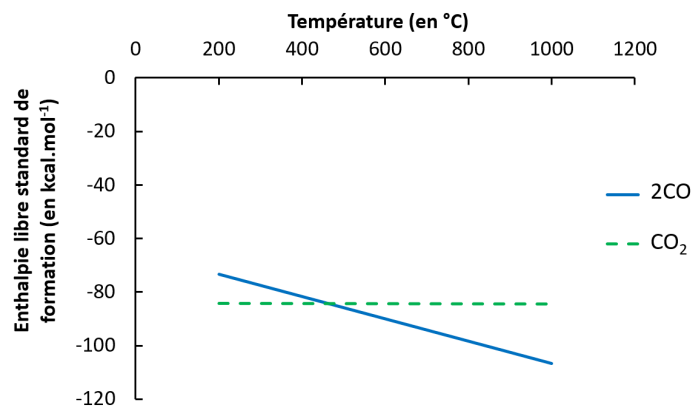


FIGURE 1.11 – Enthalpie libre standard de formation de CO et CO_2 en fonction de la température.

Pour décrire la transformation (1.10), nous aurons besoin de son enthalpie libre standard et de l'activité du carbone dans la structure de l'acier (chapitre 3).

La décarburation se produit pour une concentration en oxygène suffisante dans l'atmosphère de recuit, généralement atteinte si le point de rosée est supérieur à $-20^\circ C$ [Paunoïu, 2018]. Dans ce cas, la réaction du carbone avec l'oxygène contenu dans l'atmosphère du recuit réduit la concentration de carbone dissous à la surface de l'acier ce

qui crée une diffusion du carbone vers la surface, dans la direction opposée à la diffusion de l'oxygène. Nous allons, dans un premier temps, décrire les conséquences expérimentales de la décarburation (§ 1.4.2) avant d'aborder les modèles présentés dans la littérature (§ 1.4.3).

1.4.2 Décarburation des aciers à haute résistance

1.4.2.1 Méthodes de mesure de la profondeur décarburée

Du fait de la réaction 1.10 du carbone dissous dans l'acier avec l'atmosphère gazeuse, l'acier s'appauvrit en C à sa surface. Pour un acier à haute résistance, cette décarburation aboutit à la formation d'une zone uniquement ferritique [Hayashi and Nishibata, 2018]. Cette zone ferritique peut être mise en évidence par des méthodes classiques de préparation et d'observation d'échantillons ou par des analyses spécifiques comme de la spectrométrie à décharge lumineuse (SDL).

Pour observer la décarburation, la section transversale des échantillons est polie mécaniquement et attaquée dans une solution de nital (quelques %_{mass} d'acide nitrique dans de l'éthanol). Dans le cas d'un acier dual phase, l'attaque chimique permet de mettre en évidence les joints de grains et la martensite, et donc de délimiter la zone ferritique superficielle correspondant à la couche décarburée comme sur la figure 1.12 [Kuwata et al., 2021, Paunoiu, 2018].

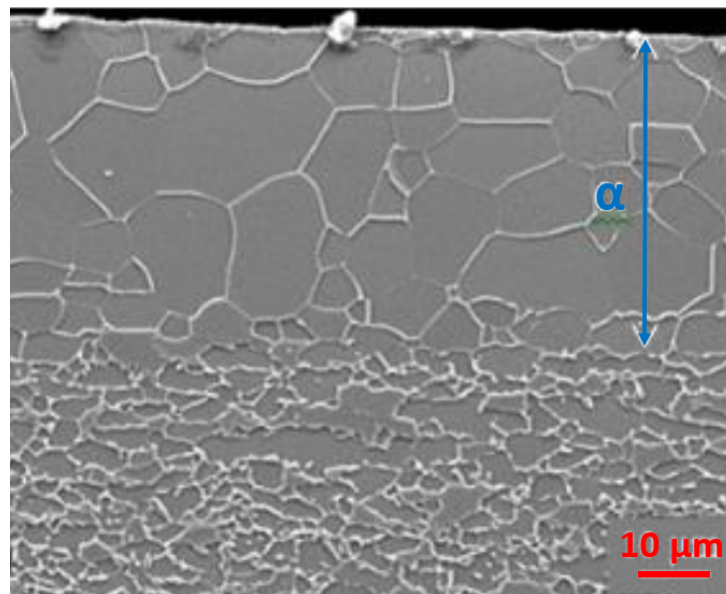


FIGURE 1.12 – Image MEB d'une section perpendiculaire à la surface oxydée d'un acier TRIP (0,22 %_{mass} C, 1,5 %_{mass} Al, 1,65 %_{mass} Mn, 0,08 %_{mass} Si) décarburé durant un recuit à 860 °C durant 2 min environ (DP=0 °C et N₂-H₂=3 %_{vol}). Une attaque nital fait apparaître la couche ferritique en surface, causée par la décarburation [Paunoiu, 2018]

La profondeur de décarburation a aussi pu être déterminée en réalisant des mesures de concentration de carbone par SDL. La figure 1.13 montre l'évolution de l'intensité du signal mesurée pour le carbone en fonction de la profondeur moyenne érodée dans un acier TRIP Mn Al (0,22 %_{mass} C, 1,5 %_{mass} Al, 1,65 %_{mass} Mn, 0,08 %_{mass} Si). L'axe de la profondeur commence à 0 μm qui correspond à la surface de l'acier. Avant l'analyse, l'acier subit un recuit à 860 °C pendant 130 s dans N₂-H₂ avec un point de rosée variant de -40 à 0 °C. Toutes les conditions de point de rosée aboutissent à un appauvrissement en C à la surface de l'acier. Cet appauvrissement en C est d'autant plus important que

le point de rosée augmente. Pour des points de rosée supérieurs à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, la concentration en C est inférieure à la solubilité maximale du carbone dans la ferrite sur plusieurs dizaines de μm , ce qui signifie que l'acier est devenu ferritique en surface et que l'épaisseur de cette ferrite atteint plusieurs dizaines de μm . Au-delà, l'acier est décarbure seulement partiellement avec une fraction de ferrite supérieure à celle du cœur de l'acier.

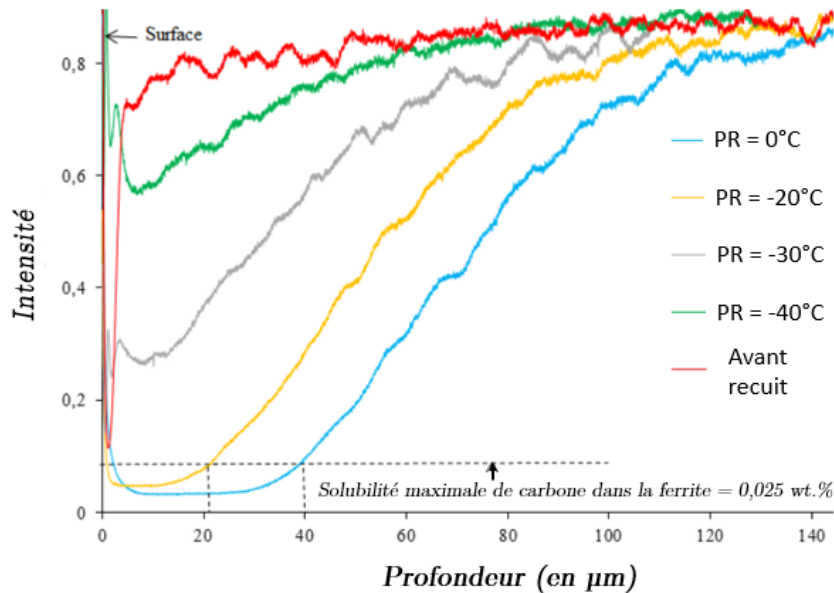


FIGURE 1.13 – Résultats expérimentaux de l'intensité du signal en carbone mesurée par SDL en fonction du point de rosée durant un recuit [Paunoïu, 2018]. Les échantillons présentent une couche décarburee sur des images optiques (couche de ferrite) quand la concentration de carbone atteint des valeurs inférieures à la solubilité maximale du carbone dans la ferrite. Seuls les recuits réalisés avec des points de rosée de 0°C ou de -20°C présentent cette couche décarburee.

Les profils de concentration en C obtenus pour des points de rosée de -20 et $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ sont bien décrits par la norme **NF EN ISO 3887** [2017]. En effet, cette norme évoque plusieurs grandeurs caractéristiques de la décarburation (Fig. 1.14) :

- La décarburation complète (D_c) correspond à la profondeur à laquelle la concentration en carbone est nulle. Pour les aciers recuits en continu, la concentration de carbone en surface devient très faible mais n'atteint pas toujours 0 (peut-être pour des raisons cinétiques). [De Las Cuevas and Gil Sevillano, 2017, Paunoïu, 2018].
- La décarburation partielle (D_p) correspond à la distance à laquelle la concentration de carbone est non nulle et ne correspond pas à la concentration au cœur du matériau.
- La décarburation totale (D_t) correspond à la profondeur à laquelle la concentration de carbone est impactée par la décarburation.
On peut écrire : $D_t = D_p + D_c$.
- La décarburation fonctionnelle (D_f) correspond à la profondeur de l'échantillon où une propriété fonctionnelle comme la dureté est influencée par la concentration en carbone.

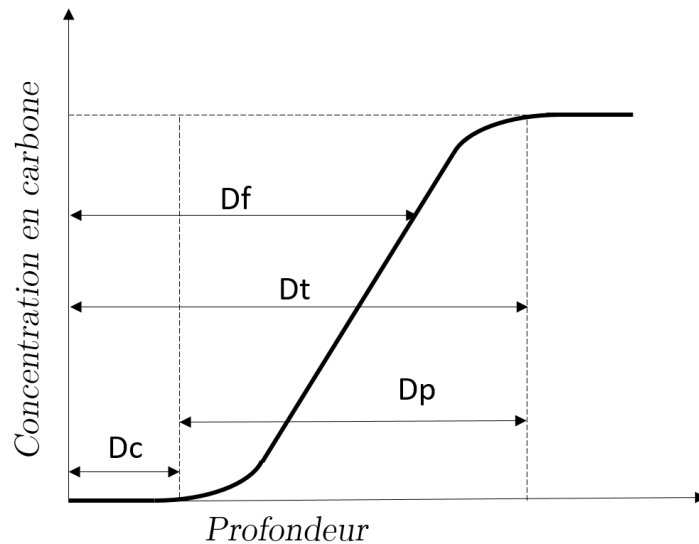


FIGURE 1.14 – Profil caractéristique de la concentration en carbone d'un échantillon décarburé en fonction de la profondeur à partir de la surface [NF EN ISO 3887, 2017]

En pratique, la mesure de la décarburation des aciers dual phase dans la littérature est en règle générale réalisée à l'aide des images optiques de coupe transverse des échantillons polis et ayant subi une attaque chimique. Mais cette technique ne permet pas de décrire la zone transitoire correspondant à la décarburation partielle de l'échantillon évoquée précédemment. En revanche, la méthode de caractérisation de la décarburation par analyse chimique de l'échantillon (SDL) permet de différencier la zone ferritique de surface et la zone partiellement décarburee.

1.4.2.2 Mesures de la profondeur décarburee

De manière similaire à l'oxydation, des travaux ont montré que la profondeur de décarburation évolue en fonction de la racine carrée du temps de recuit, comprise entre 30 s et 15 min [Hayashi and Nishibata, 2018, Jing et al., 2017, Kuwata et al., 2021]. Nous avons regroupé dans le tableau 1.3 certaines mesures de la profondeur de décarburation provenant de la littérature pour des conditions similaires à nos expériences. Un recuit de 1 à 2 min à 800 °C en imposant un flux de gaz N₂-H₂ permettrait d'obtenir une couche décarburee de quelques dizaines de micromètres. L'ajout d'éléments d'alliage comme le niobium, noté Nb, a un impact sur la décarburation des aciers, puisqu'il ralentit la décarburation et permet de réduire l'épaisseur de la couche décarburee [Kuwata et al., 2021].

Composition de l'acier (en % _{mass})	température (en °C)	% _{vol} H ₂	DP (en °C)	t_{recuit} (en s)	référence	P_{dcar}
0,22C 1,5Al 0,08Si 1,65Mn	860	3	0	≈ 120	[Paunoiu, 2018]	≈ 44 μm
0,19C	800	5	5	100	[Hayashi and Nishibata, 2018]	≈ 75 μm
0,147C 0,17Si 0,34Mn	800	100	-40	120	[Jing et al., 2017]	≈ 50 μm

TABLE 1.3 – Mesure de la profondeur de décarburation dans la littérature pour des conditions similaires à nos conditions expérimentales

En parallèle des études expérimentales, on trouve également des modèles de décarburation que nous allons décrire maintenant (§ 1.4.3).

1.4.3 Modèles de décarburation

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à la décarburation d'un acier dual phase à un point de rosée de 0°C . Dans ce cas, la décarburation aboutit à un acier constitué de trois zones, une zone ferritique en surface, une zone de transition ferrite / martensite avec une fraction décroissante de ferrite lorsque l'on s'éloigne de la surface et la structure ferrite/martensite du cœur de l'acier. La réaction de décarburation a lieu à haute température pendant les transformations de phases évoquées au paragraphe 1.2. Au cours de la montée en température, la structure de l'acier qui était majoritairement ferritique se transforme petit à petit en austénite γ jusqu'à atteindre 27 % α et 83 % γ . En parallèle, le carbone diffuse vers la surface pour former du CO ce qui s'oppose à la formation de γ . Ces mécanismes réactionnels sont très complexes. De ce fait, les modèles que l'on trouve dans la littérature dans le contexte du recuit continu sont généralement simplifiés. En 2018, suite à des expériences de décarburation d'un alliage Fe-0,87 %_{at}C [Hayashi and Nishibata \[2018\]](#) constatent que l'alliage devient ferritique en surface sur une profondeur qui dépend de la température T_{recuit} et du temps de recuit. Cependant, ils distinguent deux comportements de décarburation suivant T_{recuit} par rapport à A_{c3} , la température de la frontière entre les domaines biphasique $\alpha + \gamma$ et le domaine austénitique γ pour la composition de l'acier considéré (Fig. 1.15). En accord avec le diagramme d'équilibre :

(i) Si $T_{recuit} < A_{c3}$, la couche de ferrite recouvre le matériau qui est biphasé $\alpha + \gamma$. Le profil de concentration en C en fonction de la profondeur est donnée sur la figure 1.16a. La concentration en C augmente de la surface en $z=0$ au front de décarburation en $z=l$, la phase étant ferritique. Pour $z>l$, la concentration reste constante et égale à celle du matériau à cœur x_0 . Le modèle ne prend pas en compte une augmentation de concentration en C du front d'oxydation vers le cœur du matériau. En supposant que l'équilibre thermodynamique est atteint au front de décarburation, les équations proposées pour le modèle sont les suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial x(z<l,t)}{\partial t} = D_\alpha \frac{\partial^2 x(z<l,t)}{\partial z^2} \\ x(z > 0, t = 0) = x_0 \\ x(z = 0, t > 0) = 0 \\ x(z = l^-, t > 0) = x_\alpha \\ -D_\alpha \frac{\partial x(z=l^-, t>0)}{\partial z} = (x_\alpha - x_0) \frac{dl}{dt} \\ l = 2\beta\sqrt{D_\alpha t} \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{condition initiale} \\ \text{condition aux limites sur la surface} \\ \text{condition aux limites au front de décarburation} \end{array} \quad (1.12)$$

avec D_α le coefficient de diffusion de C dans α supposé constant, x_α la fraction molaire en C dans la ferrite en équilibre avec γ à la température du recuit et β un nombre sans dimension. La solution de ce système d'équations est donnée par [Philibert \[1985\]](#) :

$$x = x_0 \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{D_\alpha t}} \right) = (x_0 - x_\alpha) \exp(\beta^2) \sqrt{\pi} \beta \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{D_\alpha t}} \right) \\ \frac{x_0}{x_0 - x_\alpha} = \sqrt{\pi} \beta \exp(\beta^2)$$

(ii) Si $T_\gamma > T_{recuit} > A_{c3}$, la couche de ferrite recouvre le matériau qui est monophasé γ (Fig. 1.16b). À l'interface α/γ , on suppose que l'équilibre thermodynamique est atteint et les concentrations en C de part et d'autre de l'interface se lisent sur le diagramme d'équilibre, x_α dans α et x_γ dans γ . Comme $x_\gamma < x_0$, il faut prendre en compte le profil de diffusion dans γ . le système d'équations devient alors :

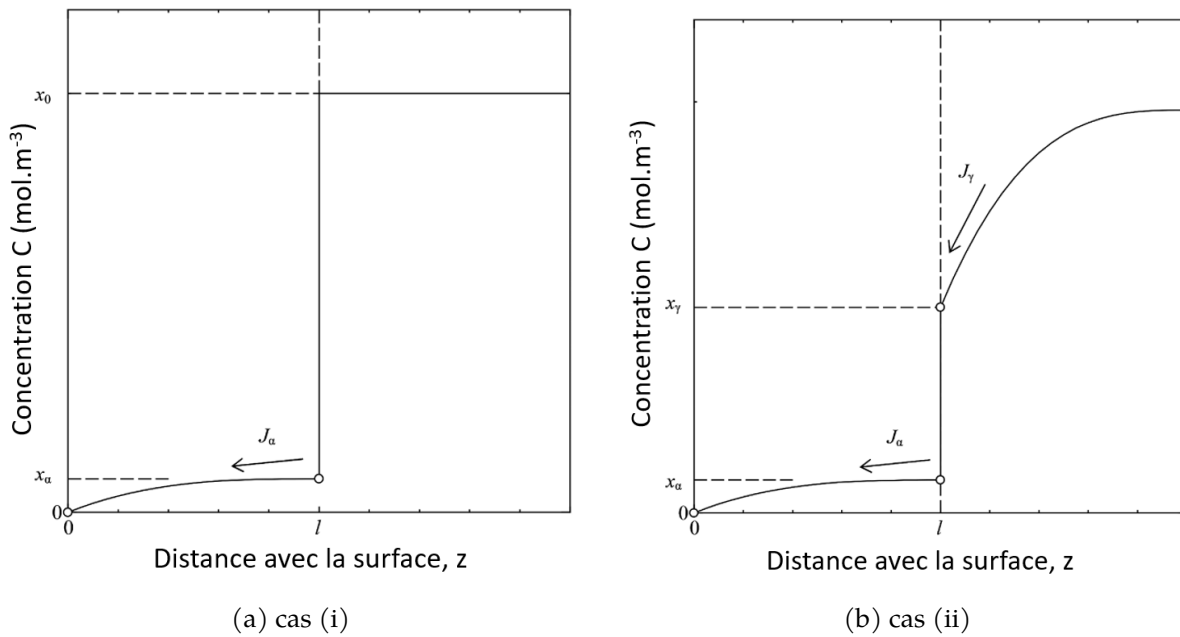


FIGURE 1.16 – Profil du carbone dans le cas d'un matériau biphasique ferrite-austénite, où la ferrite est une couche d'épaisseur l à la surface de l'échantillon [Hayashi and Nishibata, 2018] J_α est le flux de carbone dans la ferrite, J_γ celui dans l'austénite

1.4.4 Diffusivité du carbone dans l'acier

1.4.4.1 Cas des alliages binaires Fe-C

Les études les plus nombreuses et les plus fiables sur les mesures de diffusivité du carbone dans les aciers concernent principalement les alliages binaires Fe-C de structures α et γ . Elles ont été comparées dans plusieurs ouvrages de revue bibliographique comme par exemple [Le Claire \[1990\]](#) ou [Gale and Totemeier \[2004\]](#). Les lois obtenues, ajustées sur l'ensemble des mesures disponibles à la date de la publication, sont reportées dans le tableau 1.4. Pour la diffusivité du C dans $Fe\alpha$, les mesures semblent indiquer que D_α n'est pas décrite par une loi d'Arrhenius classique à haute température. La loi qui prend en compte cette particularité se trouve dans la première ligne du tableau 1.4. À $800\text{ }^\circ\text{C}$, $D_\alpha = 2,4 \times 10^{-10}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$. Pour la diffusivité du C dans $Fe\gamma$, les mesures ont montré que D_γ dépend de la composition en C. Plusieurs lois sont proposées dans la littérature, ajustées chacune sur des jeux de données légèrement différents. La diffusivité de C dans $Fe\gamma$ augmente lorsque la teneur en C augmente.

L'influence de la fraction massique de carbone dans un acier binaire Fe-C est observable, par exemple en utilisant le modèle de [Lee et al. \[2011\]](#) à une température de $800\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 1.17). Le coefficient de diffusion dans l'austénite passe alors de $1,51 \times 10^{-12}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ pour les modèles plus anciens ne prenant pas en compte la concentration du carbone [Le Claire, 1990] à $1,53 \times 10^{-12}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ en utilisant le modèle de [Lee et al. \[2011\]](#) avec $w_C = 0,07\text{ \%}_{\text{mass}}$. La concentration en carbone semble finalement avoir peu d'influence sur le coefficient de diffusion pour une concentration de $0,07\text{ \%}_{\text{mass}}$ en C. Le coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite reste tout de même $100 \times$ plus petit que celui du carbone dans la ferrite. Le carbone diffuse donc plus facilement dans la ferrite que dans l'austénite.

Référence	Loi pour la diffusivité du C, D_α , dans Fe_α et D_γ dans Fe_γ en $m^2.s^{-1}$	Conditions
[Le Claire, 1990] [Gale and Totemeier, 2004]	$\log D_\alpha = -4,9064 - 0,5199X + 1,61 \cdot 10^{-3} X^2$ avec $X = \frac{10^4}{T}$	domaine de stabilité de αFe pour la température
[Le Claire, 1990] [Gale and Totemeier, 2004] [Agren, 1986]	$D_{\gamma,1} = 0,234 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-147810}{RT}\right)$	domaine de stabilité de γFe pour la température et la teneur en C faible
[Le Claire, 1990] [Agren, 1986]	$D_{\gamma,2} = 4,53 \cdot 10^{-7} \left(1 + y_C(1 - y_C) \times \frac{8339,9}{T}\right) \times$ $\exp\left(-\left(\frac{1}{T} - 2,221 \cdot 10^{-4}\right)(17767 - 26436y_C)\right)$ avec $y_C = \frac{x_c}{1-x_c}$ et x_c la fraction molaire de C	domaine de stabilité de γFe pour la température et la teneur en C
[Lee et al., 2011]	$D_\gamma = (0,146 - 0,036w_C) \times 10^{-4} \times$ $\exp\left(-\frac{144,3 - 15w_C + 0,37w_C^2}{RT} \cdot 10^3\right)$ w_C la fraction massique de C en % _{mass}	domaine de stabilité de γFe pour la température et la teneur en C

TABLE 1.4 – Diffusivité du C dans un alliage Fe-C. T en K, R la constante des gaz parfaits telle que $R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

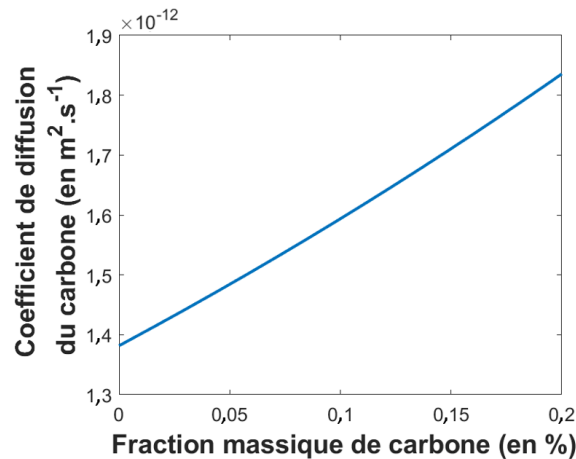


FIGURE 1.17 – Évolution du coefficient de diffusion D_γ exprimé par Lee et al. [2011] du carbone dans l'austénite en fonction de la concentration massique de carbone à 800 °C

1.4.4.2 Influence des éléments d'addition

En ce qui concerne l'austénite, plusieurs études citées dans [Lee et al., 2011] ont montré une influence des éléments d'addition (tels que Mn, Si, Cr, et Al) sur la valeur de D_γ . En ajustant les variables d'un modèle mathématique sur ces mesures expérimentales, Lee et al. [2011] proposent la loi empirique suivante pour les systèmes ternaires Fe-M-C (M étant Mn, Si, Ni, Cr, Mo ou Al) :

$$D_\gamma(\text{en } m^2.s^{-1}) = (0,146 - 0,036w_C(1 - 1,075w_{Cr}) + k_{1,M}.w_M) \times \exp\left(-\frac{144,3 - 15w_C + 0,37w_C^2 + k_{2,M}.w_M}{RT} \times 10^3\right) \times 10^{-4} \quad (1.14)$$

w_C et w_M sont les fractions massiques exprimées en %_{mass} du carbone et des éléments d'addition M autres que C (Mn, Si, Ni, Cr, Mo ou Al). La fraction massique de Cr w_{Cr} en %_{mass} intervient également dans un terme qui prend en compte l'interaction spécifique entre C et Cr. Les paramètres $k_{1,M}$ et $k_{2,M}$ pour chaque élément M sont listés dans le tableau 1.5.

M	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	Al
$k_{1,M}$	-0,0315	0,0509	-0,0085	0,0	0,3031	-0,0520
$k_{2,M}$	-4,3663	4,0507	-1,2407	7,7260	12,1266	-6,7886

TABLE 1.5 – Paramètres de la loi de diffusivité du carbone dans l'austénite ternaire Fe-C-M (équation 1.14) [Lee et al., 2011]

La loi décrite par l'équation 1.14 donne d'excellents résultats pour une température de 1000 à 1 200 °C et des alliages ternaires Fe-C-M avec $w_C = [0,2 \ 0,4 \ 0,7]$ %_{mass} et w_M avec les compositions $w_{Mn} = 1$ %_{mass}, $w_{Si} = 1,66$ et $2,55$ %_{mass}, $w_{Ni} = 4$ %_{mass}, $w_{Cr} = 1$ et $2,5$ %_{mass}, $w_{Mo} = 0,9$ et $1,55$ %_{mass} ou $w_{Al} = 0,7$ et $1,7$ %_{mass}. Mn, Si et Al ont peu d'influence sur D_γ mais l'influence du Cr est notable. Les mêmes auteurs proposent une loi identique pour les aciers multiconstituants en additionnant les contributions individuelles de chaque constituant :

$$D_\gamma(\text{en } m^2 \cdot s^{-1}) = \left(0,146 - 0,036w_C(1 - 1,075w_{Cr}) + \sum_M k_{1,M} \cdot w_M \right) \times \exp\left(-\frac{144,3 - 15w_C + 0,37w_C^2 + \sum_M k_{2,M} \cdot w_M}{RT} \times 10^3\right) \times 10^{-4} \quad (1.15)$$

Cette loi a donné de bons résultats pour des températures de 850 à 1 075 °C dans des aciers au carbone (AISI 1010, 1018, 1045, 4130, 4820, 5120, 8620, 8620H). Les mêmes auteurs ont comparé ce modèle empirique à un modèle thermodynamique qui donne des résultats comparables, ce qui est une autre validation de l'équation 1.15.

1.4.4.3 Choix des expressions de D_α et D_γ pour notre étude

D'après les ordres de grandeur de profondeurs d'oxydation (quelques dizaines de nm) et de décarburation (quelques dizaines de μm), la diffusion du carbone vers la surface de l'acier, liée à la décarburation, a lieu principalement dans la ferrite et dans l'austénite dont la composition en éléments d'addition est voisine à celle de l'acier initial. Seule la teneur en C varie aux cours du temps. D'après les calculs de Thermocalc, nous pouvons supposer que la partie non décarburee est composée de 27 %_{mass} de ferrite et 73 %_{mass} d'austénite à 800 °C.

Les coefficients de diffusion des modèles de la littérature sont représentés entre 700 et 900 °C sur les figures 1.18 et 1.19 en fonction de l'inverse de la température et de la température. Nous pouvons alors comparer la différence entre les modèles qui prennent ou non en compte l'ensemble des éléments d'alliage dans l'acier. La valeur du coefficient de diffusion à 800 °C passe de $1,53 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour Fe-C à $1,99 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ en prenant en compte tous les éléments d'alliage contenus dans l'acier étudié, soit une augmentation d'environ 30 % de D_γ . Nous utiliserons cette dernière valeur de coefficient de diffusion ainsi que la valeur de D_α (§ 1.4.4.1) dans le chapitre 3 afin de mesurer la sensibilité du calcul de la profondeur de décarburation en fonction du coefficient de diffusion choisi.

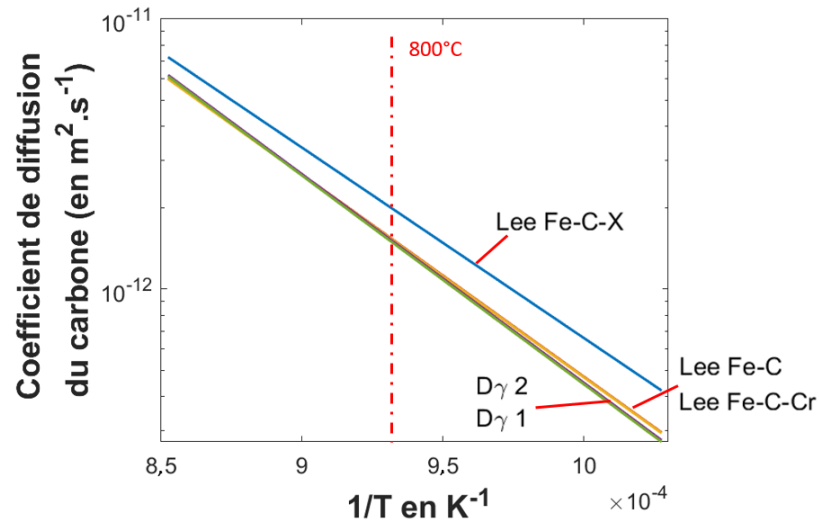


FIGURE 1.18 – Coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite en fonction de l'inverse de la température

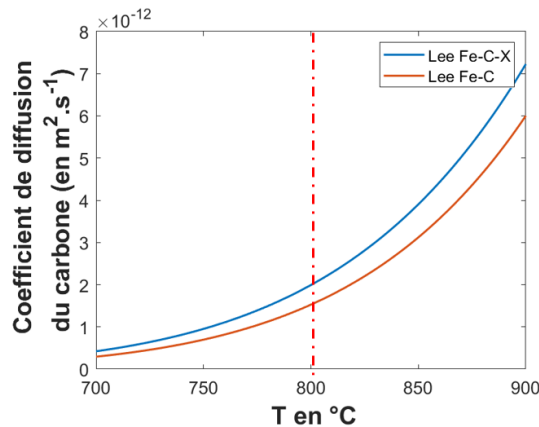


FIGURE 1.19 – Coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite en fonction de la température en prenant en compte ou non les éléments d'alliage dans notre acier (2,5 %_{mass} Mn, 0,3 %_{mass} Si, 0,3 %_{mass} Cr et 0,15 %_{mass} Al). Dans les deux cas $w_C = 0,07$ %_{mass}.

1.4.5 Bilan

Dans le domaine du recuit continu, la modélisation de la décarburation reste souvent limitée à des alliages fer-carbone. L'étude de l'influence des éléments d'alliage est importante dans le cadre des aciers AHSS, souvent fortement alliés. La décarburation est en règle générale observée à l'aide de mesures SDL ou par des images optiques.

Aucun lien n'a encore été identifié dans la littérature entre l'oxydation et la décarburation. Ces phénomènes se passent pourtant durant les mêmes instants et nécessitent les mêmes réactifs : l'eau ou l'oxygène de l'atmosphère réductrice.

1.5 Impact du recuit sur le comportement mécanique

Nous avons décrit les deux principaux phénomènes activés durant le recuit, l'oxydation sélective et la décarburation. Nous allons à présent nous pencher sur l'impact qu'ont ces phénomènes sur le comportement mécanique des tôles d'acier.

1.5.1 Comportement mécanique d'un acier dual phase

La dureté des aciers, et plus particulièrement des aciers dual phase, est fonction de la température et du temps de recuit [Peranio et al., 2010]. Les études montrent que la température du recuit a une influence sur les propriétés mécaniques de l'acier, comme sa limite d'élasticité ou sa contrainte à rupture [Rocha et al., 2005]. Wang et al. [2017] étudient un acier ($w_C=0,16 \text{ \%}_{\text{mass}}$, $w_{Si}=0,3 \text{ \%}_{\text{mass}}$, $w_{Mn}=0,81 \text{ \%}_{\text{mass}}$ et $w_{Ti}=0,03 \text{ \%}_{\text{mass}}$) ayant subi un laminage à froid et un recuit (HA78, HA76 et HA74) à des températures comprises entre 740 et 780 °C, ou ayant subi une trempe à 200, 400 ou 600 °C (T200, T400 et T600). Comme le montre la figure 1.20, la déformation maximale et la contrainte à rupture dépendent de la nuance d'acier dual phase, mais aussi des paramètres du recuit [Wang et al., 2017].

Un acier dual phase est composé de ferrite et de martensite. Les propriétés mécaniques de ces deux phases sont différentes du fait de leur structure cristallographique. La dureté de la ferrite est moins élevée que celle de la martensite (entre 380 et 800Hv pour la martensite et 180Hv pour la ferrite)[Bleck et al., 2001]. En revanche, même si leur module d'Young est équivalent (environ $2,1 \times 10^5 \text{ MPa}$), la ferrite est plus ductile que la martensite. La ductilité d'un matériau lui permet de se déformer plutôt que de rompre.

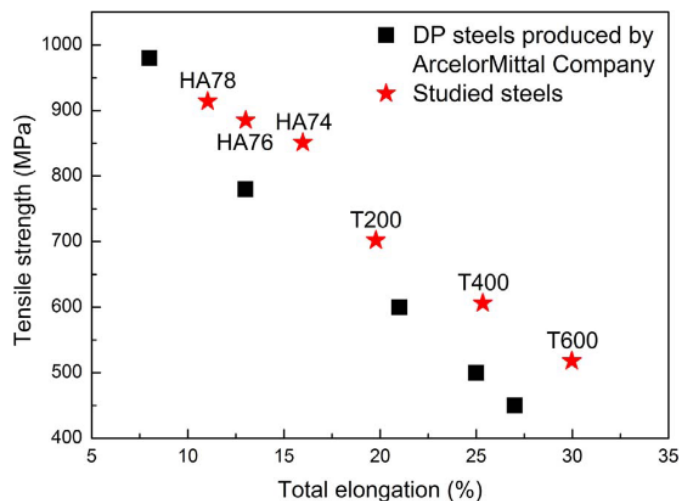


FIGURE 1.20 – Déformation maximale et contrainte à la rupture pour différents aciers dual phase [Wang et al., 2017].

La dureté est impactée par la température du recuit : si la température du recuit augmente, la dureté des grains de ferrite augmente car les grains sont plus petits. En revanche la dureté de la martensite diminue car la concentration en carbone dans cette phase est plus faible. [Jahanara et al., 2019, Miernik and Pytel, 2014]

Les simulations par éléments finis, d'un volume représentatif d'un acier dual phase ferrite/martensite, ont permis d'observer l'impact des paramètres de la microstructure comme la largeur ou la direction des lamelles de martensite sur un chargement mécanique. La morphologie de la martensite impacte donc la ductilité du matériau [Abid et al., 2017, Li et al., 2019, Maeda et al., 2020]

1.5.2 Impact de l'oxydation

L'oxydation a un impact non négligeable sur les aciers. En effet, la formation de particules d'oxyde à la surface d'un échantillon durant le recuit peut initier des fissures dans le matériau. [Jing et al. \[2017\]](#) observent (au MEB) des fissures et des pores sur la surface des tôles d'acier recuit à 800 °C durant plusieurs minutes.

Des mesures réalisées par DRX sur la surface d'un échantillon recuit ont permis d'évaluer des contraintes internes. Cette méthode de mesure non destructive compare les déformations des distances entre les plans de diffraction. La différence est alors liée aux contraintes mécaniques subies par le matériau lors de la formation des oxydes. Les contraintes internes peuvent être la cause de l'initiation de fissures ou d'une décohésion de la zone oxydée [[Birks et al., 2006](#), [Evans, 1995](#)].

1.5.3 Impact de la décarburation

Le gradient de concentration en C (Fig. 1.14) et donc de microstructure, provoqué par la décarburation, peut être la cause d'un gradient de propriétés mécaniques du matériau suivant la profondeur. La couche décarburée en surface de l'échantillon, composée de ferrite, est moins dure que le cœur du matériau composé de martensite.

La couche décarburée est bénéfique aux tôles d'acier pour leur comportement mécanique. En effet, la couche décarburée d'un acier dual phase est composée de ferrite qui se déforme plus facilement sans rompre. La décarburation permet d'améliorer la capacité de flexion des tôles d'acier utile à la mise en forme des structures métalliques, comme celles des applications automobiles [[Kuwata et al., 2021](#)].

Différents essais mécaniques réalisés sur des échantillons recuits ont permis d'observer l'impact de la décarburation sur les propriétés mécaniques des tôles d'acier :

- les essais de traction
- les essais de flexion
- la mesure de microdureté

Les essais de traction ont permis de comparer la limite d'élasticité et la contrainte à rupture en fonction des conditions de recuit ou de la profondeur de décarburation. Les essais suivent le protocole d'essai normalisé [[De Las Cuevas and Gil Sevillano, 2017](#), [Kuwata et al., 2021](#)].

[Jaason et al. \[2016\]](#) utilisent une forme originale d'échantillon de traction permettant d'avoir deux sections utiles de $5 \times 3 \text{ mm}^2$ (Fig. 1.21). Nous retrouvons aussi dans leurs travaux la mesure de microdureté mesurée en fonction de la profondeur, afin de caractériser la décarburation fonctionnelle. Les résultats obtenus montrent que La décarburation est bénéfique pour la ductilité des tôles.

De manière à prendre en compte la capacité de la tôle à se déformer pour des applications d'emboutissage, il est courant de voir des essais dits de flexion sur les tôles. L'angle formé par un morceau de tôle avant la rupture de l'échantillon permet d'observer différents comportements liés à la profondeur de décarburation [[Jaason et al., 2016](#), [Kuwata et al., 2021](#)]. Durant cet essai de flexion sur une tôle décarburée, la fissuration des échantillons est initiée à l'intérieur de l'échantillon, au front de décarburation (Fig. 1.23).

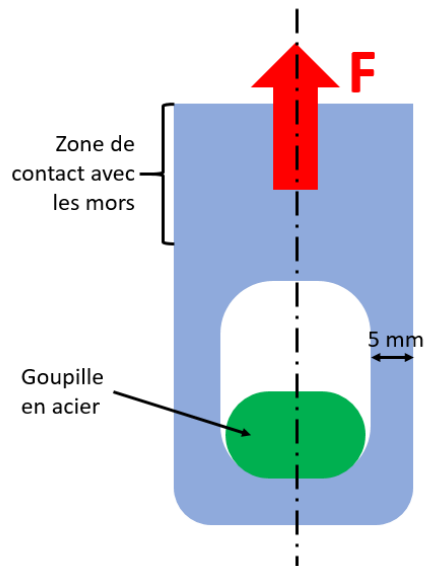


FIGURE 1.21 – Géométrie de l'échantillon de traction utilisé par Jaason et al. [2016]

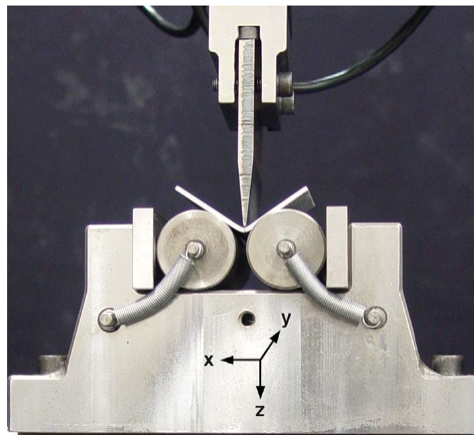


FIGURE 1.22 – Machine de flexion pour un essai macroscopique sur une tôle d'acier [Mishra and Thuillier, 2014]

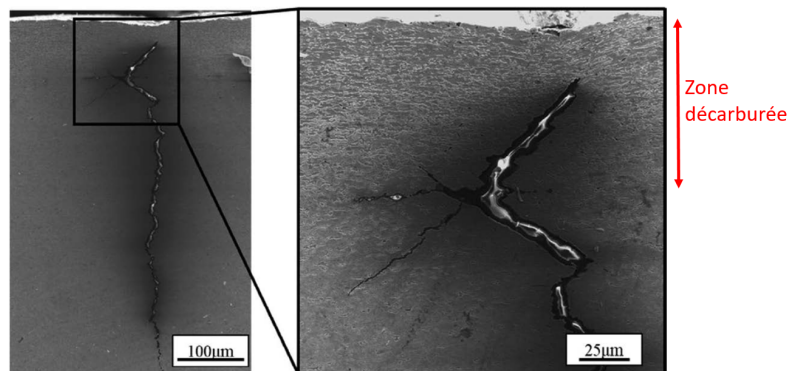


FIGURE 1.23 – Localisation de la fissure durant un essai de flexion d'une tôle d'acier après un recuit [Kuwata et al., 2021]

1.5.4 Bilan

Les performances des aciers dual phase dépendent de leur microstructure, qui résulte des conditions de traitements thermomécaniques, c'est-à-dire du laminage à froid et du recuit continu dans le cas d'une ligne de galvanisation. L'influence de chaque paramètre du recuit est importante sur la formation de la microstructure pour la fabrication des aciers dual phase de haute qualité. Les propriétés de traction, déterminées pour des échantillons soumis à des cycles de recuit complet, sont influencées par les fractions de volume de martensite qui dépendent des paramètres de traitement du recuit. Si cet acier dual phase subit une décarburation à sa surface, les propriétés de la surface et du cœur de l'acier sont bien évidemment différentes. Ces différences peuvent être problématiques lors de l'emboutissage des pièces finies. Ce dernier point mérite d'être étudié en profondeur.

1.6 Proposition d'étude

L'analyse de la littérature a permis d'identifier l'impact des paramètres du recuit sur la décarburation et l'oxydation des aciers dual phase. Ces paramètres ont ensuite une influence sur la galvanisation, car, les oxydes formés peuvent empêcher de réaliser un dépôt de zinc de qualité. Il est essentiel de caractériser ces deux phénomènes pour mieux comprendre leur interaction durant le recuit, mais aussi pour les étapes suivantes de galvanisation où l'acier va être en contact avec un bain de zinc liquide. À notre connaissance, il n'existe aucune étude ayant observé le couplage entre la décarburation et l'oxydation des aciers durant un traitement thermique. Il est pourtant utile de prévoir la formation des oxydes externes ainsi que la décarburation pour optimiser l'étape de galvanisation réalisée après le recuit. Pour cela, il est pertinent de contrôler le point de rosée durant le recuit de manière à favoriser l'oxydation interne et à observer la décarburation. Nous avons choisi un point de rosée de 0 °C.

La première étape du travail consistera à caractériser l'oxydation et la décarburation d'un acier dual phase afin d'identifier le couplage entre les deux. Nous sélectionnerons plusieurs temps de recuit afin de mesurer les profondeurs de décarburation et d'oxydation en fonction du temps. Nous avons choisi un acier dual phase qui est un acier AHSS galvanisé industriellement avec une composition chimique relativement simple (contenant majoritairement du C et du Mn).

L'impact de la décarburation est un élément très important sur le comportement mécanique des tôles d'acier dual phase. Cependant, les échelles de mesure étudiées dans la littérature restent macroscopiques. La profondeur de décarburation étant de plusieurs dizaines de micromètres, il sera intéressant d'observer le comportement mécanique de l'échantillon à des échelles plus fines pour comprendre le comportement mécanique de la zone de transition entre la ferrite en surface et la structure ferrite/martensite du cœur de l'acier.

Caractérisation expérimentale de l'oxydation et de la décarburation

L'un de nos objectifs est de faire le lien entre la décarburation et l'oxydation sélective des aciers dual phase après un recuit à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans une atmosphère réductrice $\text{N}_2 - 5\%_{\text{vol}} \text{H}_2$ de point de rosée égal à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pour ce faire, nous avons mené les expériences de recuit d'un acier dual phase décrites dans la partie 2.1.1. La préparation des échantillons après recuit (section 2.1.2) permet d'extraire les caractéristiques de l'oxydation sélective grâce aux méthodes expérimentales, décrites dans la section 2.1.3. L'analyse de la microstructure de l'acier (section 2.2) permet d'identifier les dimensions des zones d'intérêt pour la représentativité des mesures. Par ailleurs, les observations des oxydes externes et internes permettent de mesurer leur taille, leur distribution et leur nature, ainsi que l'évolution de la profondeur d'oxydation durant le recuit (section 2.3). De même, l'observation de la décarburation permet de déterminer son évolution en fonction du temps (section 2.4).

2.1 Matériaux et méthodes expérimentales

2.1.1 Présentation de l'acier et des recuits étudiés

2.1.1.1 Matériau d'étude

L'ensemble de l'étude a été réalisé sur une même tôle prélevée à la sortie du laminage à froid. La tôle d'acier (BD0382 Dual Phase Steel 980 FullHard), produite par ArcelorMittal a une épaisseur de 1,2 mm, sa composition chimique est détaillée dans le tableau 2.1.

	C	Mn	Si	Al	Cr	Fe
$w\ \%_{\text{mass}}$	0,07	2,5	0,3	0,15	0,3	96,68
$x\ \%_{\text{mol}}$	0,32	2,52	0,59	0,31	0,32	95,94

TABLE 2.1 – Composition chimique élémentaire des échantillons en $\%_{\text{mass}}$

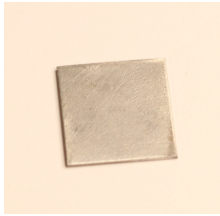
Cet acier a été sélectionné car la fraction massique de manganèse ($2,5\%_{\text{mass}}$) est plus de 8 fois supérieure à celle des autres éléments d'alliage. Cette caractéristique nous permettra de réduire les possibilités d'apparition d'oxydes de différentes natures durant le recuit.

2.1.1.2 Préparation des échantillons

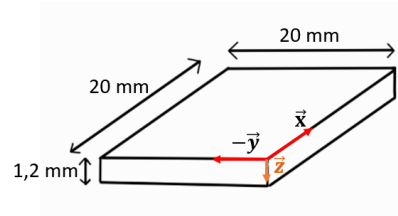
Avant de réaliser le recuit, le morceau de tôle est découpé en plaquettes de $20 \times 20 \text{ mm}^2$ pour être placé dans le four (Fig. 2.1).

Ces échantillons subissent un polissage mécanique (Struers Rotopol-31 Rotoforce-4), suivant le protocole suivant :

- un pré-polissage au papier SiC de granulométrie 220 et 1200.
- un polissage à l'aide des supports MD-Pan (Struers) et en utilisant des suspensions diamantées Dia-Duo-2 de 9 et $3 \mu\text{m}$.
- un polissage de finition en utilisant un drap en velours MD-Nap (Struers) et une suspension diamantée de $1 \mu\text{m}$.



(a) Échantillon brut avant recuit



(b) Dimensions des échantillons

FIGURE 2.1 – Échantillons avec une grande section polie

Les échanges à l'interface gaz-métal et les réactions d'oxydation et de décarburation dépendent de l'état de surface de l'échantillon. Polir l'échantillon avant recuit permet de s'affranchir de la rugosité initiale de l'échantillon sur l'ensemble des observations. Il est ainsi possible de comparer des échantillons différents sans prendre en compte l'état de surface.

2.1.1.3 Four de recuit

Les recuits ont été réalisés dans un four développé par ArcelorMittal à Maizière-lès-Metz [Drouet, 2021, Koltsov et al., 2018]. La chambre du four est équipée de trois lampes infrarouges placées sur le foyer (ou point focal) d'un miroir elliptique. Cela permet de concentrer les rayonnements sur l'échantillon placé sur le second foyer (Fig. 2.2). La température de l'échantillon durant le recuit est réglée à l'aide d'un thermocouple soudé à l'échantillon.

Le four permet de maintenir un flux de gaz $\text{N}_2\text{-}5\%_{\text{vol}}\text{H}_2$ de 10 L min^{-1} avec un point de rosée réglable entre -60°C et 10°C . La pression de la chambre du four est maintenue à 1 atm. Le point de rosée est obtenu en faisant circuler le gaz $\text{N}_2\text{-}5\%_{\text{vol}}\text{H}_2$ à haute pureté (Air Liquide Hyd 103), supposé sec, dans un humidificateur (Cellkraft Humidifier p-10) et est mesuré en sortie d'humidificateur.

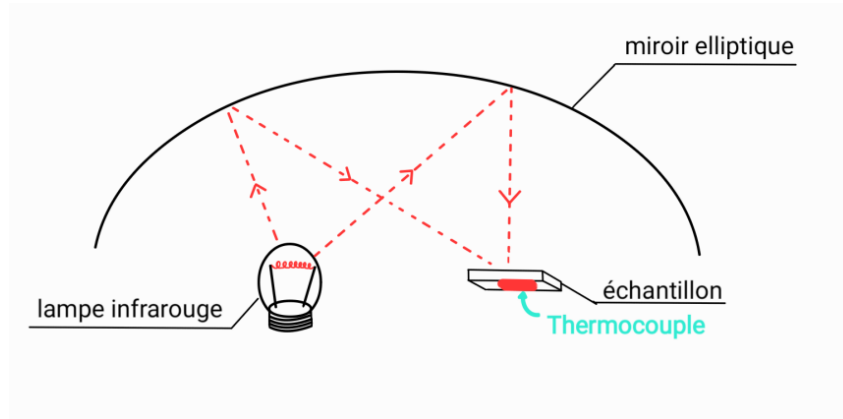


FIGURE 2.2 – Schéma du four à lampe utilisé pour le recuit

2.1.1.4 Paramètres du recuit

Atmosphère du recuit

Un flux de gaz constant, parcourt la chambre du four durant le recuit. Il est composé de 95 %_{vol} de diazote (N_2), de 5 %_{vol} de dihydrogène (H_2) et d'une faible pression partielle d'eau. Ces valeurs permettent de réduire les oxydes de fer natifs qui recouvrent l'acier et d'obtenir du fer métallique, bien mouillé par les alliages de galvanisation. 5 %_{vol} H_2 est une valeur courante dans la littérature [Marder and Goodwin, 2023b].

Point de rosée

Nous cherchons dans ce projet à identifier le couplage entre l'oxydation et la décarburation. Nous allons donc favoriser les deux réactions en restant dans des conditions de recuit que nous pouvons retrouver sur une ligne de galvanisation (section 1.3.4). Pour cela, la valeur du point de rosée est fixée durant l'ensemble de la campagne d'essais à 0 °C. Ce point de rosée correspond à une pression partielle d'eau p_{H_2O} de 610 Pa (Pour le calcul, voir §1.1.2).

Température et durée du recuit

Nous souhaitons observer l'évolution de l'oxydation et de la décarburation durant un recuit de 120 s à 800 °C (Fig. 2.3). Pour cela, le traitement thermique est interrompu avant d'atteindre la température de recuit de 800 °C et à différents temps de recuit entre 0 et 120 s à 800 °C (points rouges, Fig. 2.3). Les vitesses de refroidissement et de chauffe sont de quelques °C s^{-1} .

Le tableau 2.2 permet de résumer l'ensemble des échantillons réalisés et testés durant le projet. Leur dénomination est composée de la température en °C et du temps de recuit à 800 °C en s. Dans le cas où plusieurs échantillons ont les mêmes paramètres de recuit, un exposant permettra de les différencier, par exemple $T_{800}t_0^1$, $T_{800}t_0^2$ et $T_{800}t_0^3$ pour les trois échantillons recuits à 800 °C sans maintien ($t_{recuit} = 0$ s). La figure 2.4 regroupe les profils expérimentaux de la température mesurée par le thermocouple soudé à l'échantillon en fonction du temps de quelques recuits réalisés durant la thèse.

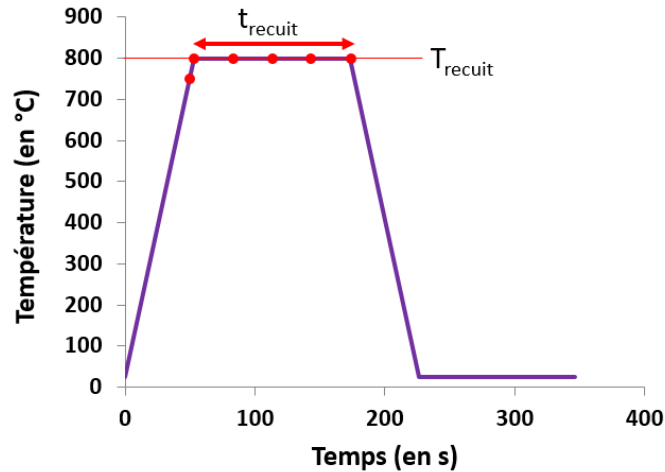


FIGURE 2.3 – Consigne de température en fonction du temps pour un recuit de 120 s à 800 °C. Les points rouges représentent les interruptions réalisées pendant différents recuits.

Dénomination	Nombre	T_{recuit} (°C)	t_{recuit} (s)
T _{750t₀}	1	750	0
T _{800t₀}	3	800	0
T _{800t₃₀}	1	800	30
T _{800t₆₀}	2	800	60
T _{800t₉₀}	1	800	90
T _{800t₁₂₀}	2	800	120

TABLE 2.2 – Paramètres et nombre d'échantillons pour les recuits réalisés

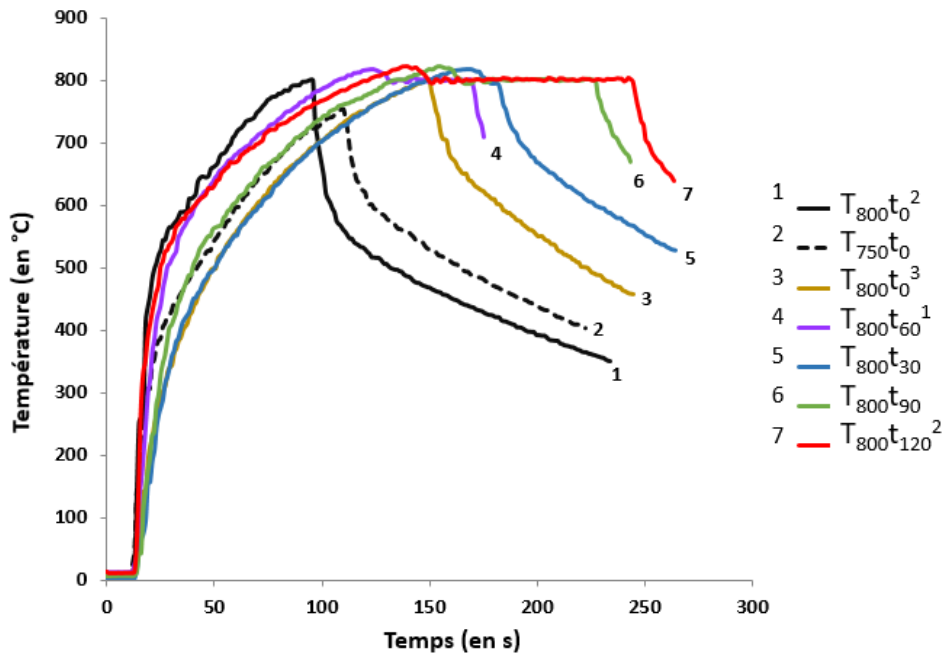


FIGURE 2.4 – Évolution mesurée de la température de sept échantillons durant leur recuit

En observant la figure 2.4, on remarque que les profils de température ne se distinguent pas seulement par les paramètres que l'on a choisis de faire varier pour les

expériences (T_{recuit} et t_{recuit}). Les vitesses de chauffe et de refroidissement varient aussi d'un essai à l'autre. Pour quantifier ces différences, nous avons mesuré les vitesses moyennes de chauffe et de refroidissement durant la période où la température de l'échantillon est comprise entre 750 °C et 800 °C (tableau 2.3). Le domaine de température sélectionné permet de quantifier une vitesse moyenne de chauffe, ou de refroidissement, où les conditions thermiques sont favorables à l'oxydation avant que la température n'atteigne les 800 °C.

échantillon	temps pour passer de 750 °C à 800 °C (en s)		vitesse moyenne (en °Cs ⁻¹)	
	chauffe	refroidissement	chauffe	refroidissement
$T_{800}t_0^1$	27	2	1,9	25
$T_{800}t_0^2$	24,9	1,6	2,0	30,9
$T_{800}t_0^3$	29,4	3	1,7	16,7
$T_{800}t_{30}^1$	29	9	1,7	5,6
$T_{800}t_{60}^1$	23,2	2	2,2	25
$T_{800}t_{90}$	29,5	4,5	1,7	11,1
$T_{800}t_{120}^1$	21,2	9	2,4	5,6
$T_{800}t_{120}^2$	31	3,4	1,6	14,7

TABLE 2.3 – Mesure des temps et des vitesses correspondantes pour la chauffe et le refroidissement entre 750 °C et 800 °C

La vitesse moyenne de chauffe est de $1,9 \pm 0,3$ °Cs⁻¹, tandis que la vitesse de refroidissement est en moyenne de $16,8 \pm 9,4$ °Cs⁻¹. Nous considérons que ce refroidissement est suffisamment rapide pour agir comme une trempe pour arrêter les réactions d'oxydation et de décarburation.

Cette trempe des échantillons est simplement réalisée en éteignant les lampes. Le flux de gaz et l'inertie du support d'échantillon suffisent pour réaliser la trempe d'un échantillon mince. Cependant, nous obtenons des écarts de plus de 50 % sur la mesure de la vitesse de refroidissement.

La vitesse de chauffe varie aussi d'un échantillon à l'autre. Les échantillons ont toujours la même taille, les différences obtenues sur le temps que prennent les échantillons pour atteindre 800 °C sont probablement liées à la position de l'échantillon. En effet, les rayonnements sont concentrés sur l'un des foyers du miroir elliptique, la position de l'échantillon peut légèrement varier entre deux échantillons et donc induire des différences sur la vitesse de chauffe.

Or, nous avons remarqué dans la littérature que des oxydes externes apparaissent déjà à des températures de 700 °C [Gong et al., 2020]. Nous pouvons alors penser que les oxydes vont se former sur notre échantillon avant d'atteindre 800 °C. En sachant que la durée de chauffe n'est pas exactement la même pour tous les échantillons, nous avons décidé de définir un nouveau paramètre de temps de recuit : t'_{recuit} correspondant au temps pendant lequel la température de l'échantillon est supérieure à 727 °C (Fig. 2.5, tableau 2.4). Ce choix de température est un peu arbitraire mais elle correspond à la température de transition de phase faisant apparaître les premiers grains d'austénite (chap. 1). Les graphes traçant l'évolution de l'oxydation ou de la décarburation seront tracés en fonction de t'_{recuit} .

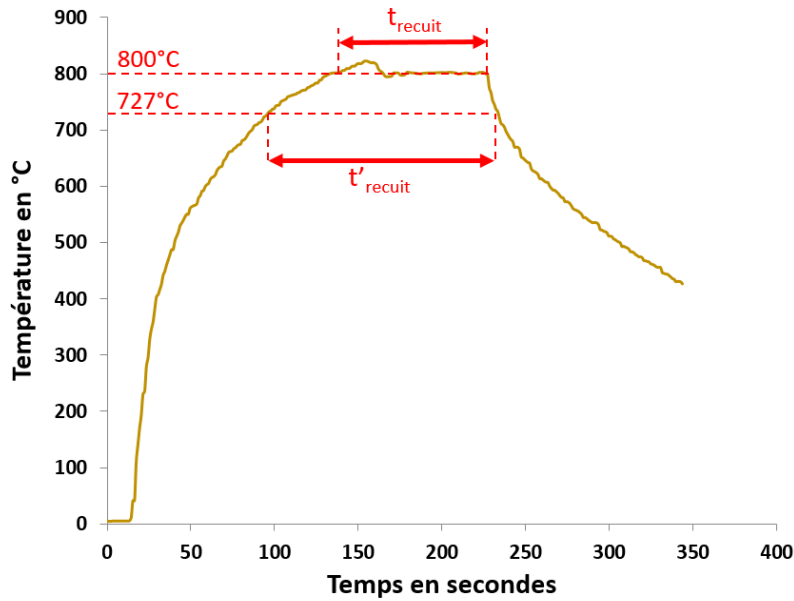


FIGURE 2.5 – Profil de température durant le recuit de l'échantillon T_{800t90} .
 $t_{recuit} = 90$ s alors que $t'_{recuit} = 142$ s

Dénomination	T_{recuit} ($^{\circ}C$)	t_{recuit} (s)	t'_{recuit} (s)
T_{750t0}	750	0	15
T_{800t0}	800	0	46 ; 47
T_{800t30}	800	30	80
T_{800t60}	800	60	100 ; 104
T_{800t90}	800	90	142
$T_{800t120}$	800	120	161 ; 170

TABLE 2.4 – Temps et températures des recuits réalisés

2.1.2 Préparation des échantillons pour les analyses

Nous avons à ce stade :

- un morceau de tôle brute issue du laminage à froid
- une panoplie d'échantillons recuits de 4 cm^2

Il est nécessaire de préparer les échantillons recuits pour les méthodes de caractérisation présentées dans la partie 2.1.3. L'objectif de ces préparations est principalement d'observer le matériau perpendiculairement à sa surface oxydée pour décrire l'oxydation et la décarburation qui dépendent de la profondeur dans l'acier. On notera cette profondeur z telle que $z \geq 0$, la surface oxydée étant située en $z = 0$ (Fig. 2.1b).

2.1.2.1 Différentes échelles des coupes transverses

De manière à observer les différentes transformations de la tôle durant le traitement thermique à des échelles différentes, $0,1$ à $5\ \mu\text{m}$ pour l'oxydation et 10 à $100\ \mu\text{m}$ (chapitre 1), trois coupes transverses à différentes échelles vont être réalisées à partir des échantillons recuits :

- Les grandes sections polies, résultats de la découpe perpendiculaire à la surface oxydée;

- Les petites sections polies, usinées localement à l'échelle microscopique ;
- Les lames minces (ou lame MET).

- **Les grandes sections polies ($20 \times 1,2 \text{ mm}^2$)**

Les échantillons recuits sont découpés perpendiculairement à la surface oxydée à l'aide d'une scie à fil diamanté de précision (well 3500), équipée d'un fil de 0,3 mm de diamètre. La section de l'échantillon est limitée par l'épaisseur de la tôle (1,2 mm) sur une largeur comprise entre 10 et 20 mm. L'utilisation d'une découpe à fil permet de réduire l'impact mécanique et thermique sur l'échantillon. Afin de ne pas subir l'influence des bords de la plaquette sur nos analyses, nous réalisons la découpe au centre de l'échantillon.

L'état de surface après la découpe n'est pas suffisant pour les observations microscopiques. Un polissage mécanique est nécessaire pour obtenir une section polie observable. L'échantillon est placé au préalable dans une résine pour conserver la section perpendiculaire à la surface oxydée. Les opérations de polissage sont les mêmes que celles du § 2.1.1.2.

Deux résines sont utilisées durant le projet :

- Dans le cas général, nous utilisons une résine époxy bi-composant à froid (résine EpoFix de chez Struers) (Fig. 2.6a).
- Dans le cas où nous souhaitons observer l'échantillon au MEB, nous réalisons un enrobage à chaud en utilisant la résine polyfast de chez Struers (chargée en carbone, elle permet d'obtenir un support conducteur électrique) (Fig. 2.6b).



(a) Grande section polie dans la résine époxy à froid



(b) Grande section polie dans la résine conductrice

FIGURE 2.6 – Échantillons avec une grande section polie

- **Les petites sections polies ($80 \times 30 \mu\text{m}^2$)**

Après avoir découpé les échantillons recuits à l'aide d'une scie à fil, l'utilisation d'un FIB (focused ion beam ou faisceau d'ions focalisé à balayage), intégré dans un microscope dual-beam (FEI Helios600), permet de réaliser des micro-usinages pour découper l'échantillon localement, perpendiculairement à la surface oxydée (Fig. 2.7). La section transverse ainsi réalisée est ensuite polie par ce même faisceau d'ions (30 kV, 2,5 nA) pour enlever toutes les rugosités. La section transverse mesure 80 μm de large environ et permet d'analyser une zone allant de la surface oxydée à une profondeur de 30 μm .

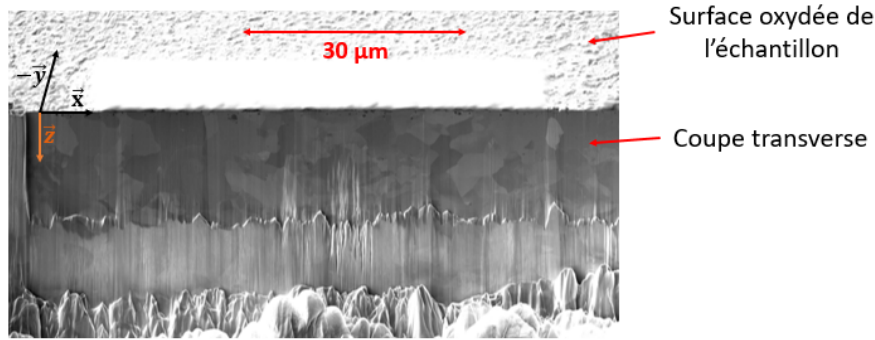


FIGURE 2.7 – Image MEB en électrons secondaires (5 kV, 0,4 nA) d'une petite section usinée au FIB sur l'échantillon $T_{800}t_{60}^2$

• Les lames minces ($14 \times 7 \text{ mm}^2$)

Les lames minces sont réalisées en utilisant le FIB dans le microscope Helios600 (Fig. 2.8). Le faisceau d'ions Ga^+ permet d'enlever de la matière autour de la zone d'intérêt et de découper l'échantillon. La lame est extraite de l'échantillon à l'aide d'un micro-manipulateur (aiguille asservie dans le microscope) et du FIB, qui permet de souder la lame à l'aiguille en réalisant un dépôt de platine. Les dimensions d'une lame sont de $17 \times 10 \text{ µm}^2$. Un polissage ionique permet ensuite d'affiner la lame et d'obtenir une lame de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur que l'on peut observer en transmission avec le MET. La section observable est cependant réduite à une zone de $14 \times 7 \text{ µm}^2$. La partie plus claire de la lame sur l'image MEB de la figure 2.8 est une couche de platine déposée avant la découpe pour protéger les oxydes externes durant les opérations d'usinage.

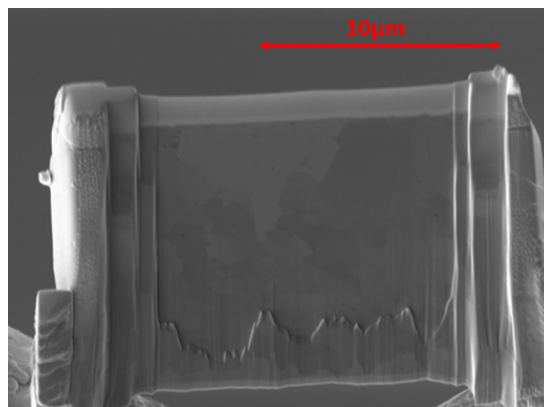


FIGURE 2.8 – Image MEB (5 kV, 0,1 nA) d'une lame mince extraite de l'échantillon $T_{750}t_0$

2.1.2.2 Bilan des préparations et méthodes de caractérisation

Le schéma de la Fig. 2.9 permet de résumer l'ensemble des préparations et analyses pour observer les échantillons recuits. Les méthodes sont présentées dans la partie 2.1.3.

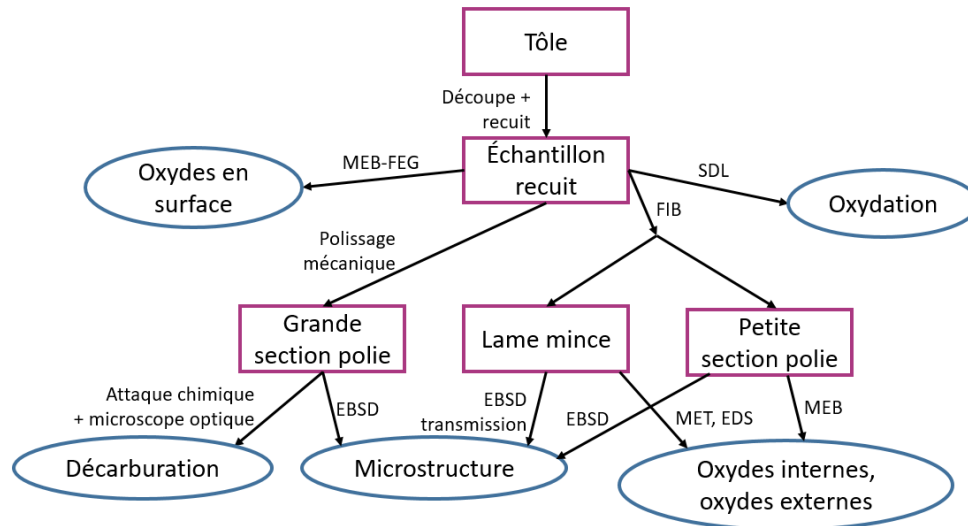


FIGURE 2.9 – Schéma bilan des préparations et analyses effectuées

2.1.3 Méthodes d'analyse pour comprendre l'oxydation et la décarburation

Nous allons dans cette partie présenter l'ensemble des équipements utilisés durant le projet. L'objectif principal est d'identifier les phénomènes d'oxydation et de décarburation présentés dans le chapitre 1, dans le cas particulier d'un acier dual phase. Nous allons également caractériser la microstructure de l'acier pour identifier le lien entre la microstructure, l'oxydation externe, l'oxydation interne et la décarburation.

2.1.3.1 Les oxydes externes

L'observation des oxydes externes est réalisée sur les échantillons sortant du four de recuit à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). Le microscope Leo Gemini 1530 (Zeiss), installé dans les locaux du LMPS, est équipé d'une source FEG (Field Emission Gun). Cette méthode, non destructive, nous permet d'observer des matériaux ferromagnétiques avec une résolution de quelques dizaines de nanomètres. Pour notre étude, nous pourrions analyser la répartition et la taille des oxydes à partir des images obtenues.

2.1.3.2 Les oxydes internes

L'oxydation n'est pas seulement en surface mais aussi sous la surface du matériau. Plusieurs méthodes de mesure nous permettent de caractériser cette oxydation. Nous avons fait le choix d'utiliser trois méthodes différentes, classées ici de la mesure la plus globale à la plus locale.

- **La Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL)**

L'objectif est de caractériser l'évolution de la composition de l'échantillon recuit en fonction de la profondeur. La spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) permet de réaliser une mesure moyenne de la composition chimique élémentaire sur un disque de 4 mm de diamètre en fonction de la profondeur. Ces mesures sont réalisées au centre de recherche de l'UTC et à ArcelorMittal au centre de Maizières-lès-Metz.

La SDL consiste à éroder l'échantillon par un faisceau d'Ar⁺ perpendiculaire à la surface oxydée. Les éléments érodés sont excités dans le plasma d'Ar et, en retournant dans leur état fondamental, émettent des photons qui sont analysés. Le résultat brut est une intensité de signal pour chaque élément en fonction du temps d'érosion (Fig. 2.10).

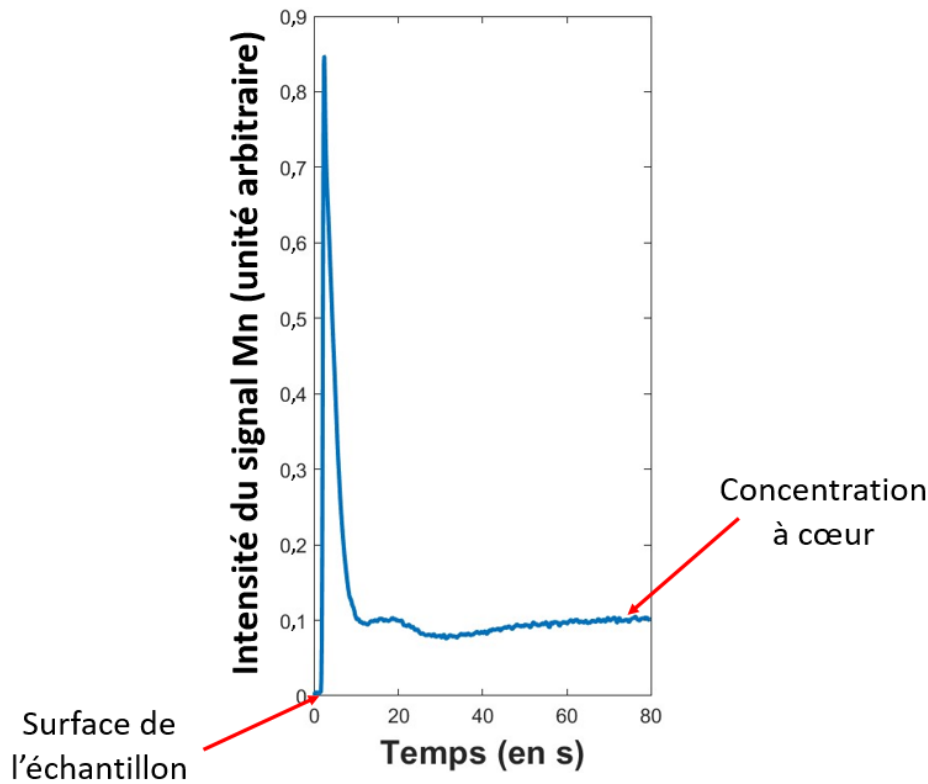


FIGURE 2.10 – Profil brut d'une mesure SDL. Le signal est celui du manganèse pour l'échantillon $T_{800}t_{120}^2$.

Ces profils d'intensité sont ensuite étalonnés pour donner la composition en fraction massique. En effet, l'intensité du signal est proportionnelle à la fraction massique de l'élément dans l'acier. Pour l'étalonnage, on suppose que l'intensité finale correspond à la composition initiale du matériau avant recuit. Nous obtenons ainsi la fraction massique des éléments en fonction du temps d'érosion.

Il faut aussi relier le temps d'érosion à la profondeur dans l'acier. Même si le matériau est hétérogène, supposons que la vitesse d'érosion est constante. Avec cette hypothèse, la mesure de la profondeur p_c du cratère formé à la fin de l'essai à $t = t_e$, permet d'obtenir la vitesse d'érosion moyenne v_e , telle que :

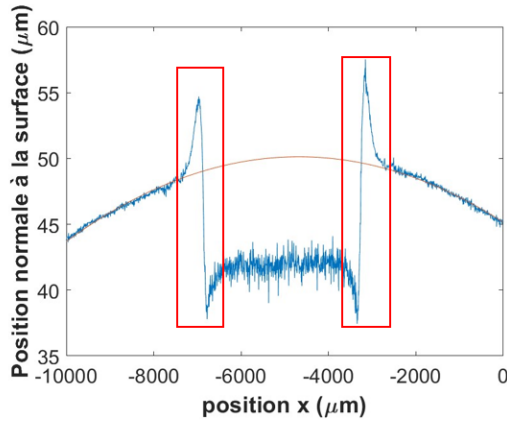
$$v_e = \frac{p_c}{t_e} \quad (2.1)$$

La profondeur du cratère est mesurée à l'aide d'un microtopographe (STIL CHR 150). Le profil du trou créé par la SDL est représenté sur la figure 2.11a. La surface supérieure de l'échantillon n'est pas parfaitement plane car le polissage induit une légère courbure de la surface de l'échantillon. Par la méthode des moindres carrés, nous identifions les coefficients d'un polynôme du second degré pour décrire la surface initiale par une parabole (courbe rouge, Fig. 2.11a). Après avoir mesuré la distance moyenne entre le profil réel du trou et la parabole, nous obtenons une profondeur de trou d'environ $8,04 \pm 0,65 \mu\text{m}$ dans le cas de l'échantillon $T_{800}t_0^2$ où $t_e = 180$ s, et un trou de $13,6 \pm 0,8 \mu\text{m}$ dans le cas de l'échantillon $T_{750}t_0$ où $t_e = 300$ s. La vitesse d'érosion est

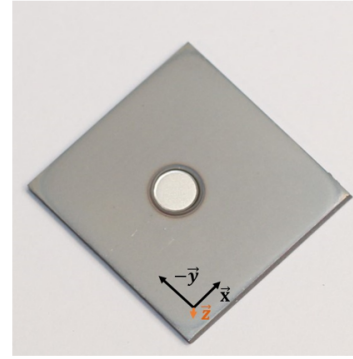
similaire dans les 2 cas et nous supposons qu'elle est identique aux autres mesures SDL réalisées dans les mêmes conditions, d'où $v_e = 44 \pm 4 \text{ nm s}^{-1}$ (équation 2.1). Nous pouvons aussi écrire :

$$z = v \times t_e \quad (2.2)$$

Avec t_e le temps d'érosion et z la profondeur. Cette procédure permet d'obtenir la fraction massique des éléments d'alliage en fonction de la profondeur.



(a) Profil du cratère de la SDL mesuré par le microtopographe



(b) Échantillon recuit avec le cratère laissé par l'analyse SDL.

FIGURE 2.11 – Mesure de la profondeur du trou après l'analyse SDL. La parabole rouge est associée à la surface initiale de l'échantillon oxydé. Les zones encadrées en rouge ne sont pas prises en compte durant la mesure de la profondeur du trou.

Le signal proche des parois du trou n'est pas pris en compte lors de la mesure de profondeur. Il peut y avoir plusieurs raisons expliquant ce signal :

- L'utilisation du plasma peut créer de la redéposition, la matière expulsée par le plasma se dépose sur la surface proche du trou. Il est aussi possible d'observer de l'oxydation dans la zone de redéposition. Cela crée une surélévation de la surface initiale.
- Le laser du microtopographe est impacté par la pente verticale du trou. Cela crée alors des artefacts de mesure.
- Le plasma peut avoir une efficacité augmentée quand celui-ci est parallèle à la paroi du trou. Cela peut provoquer une érosion plus importante sur les bords du trou.

Le 3^{ème} point a un impact sur la précision de la mesure par SDL car la surface érodée au bout d'un certain temps n'est probablement plus plane.

• Observation par imagerie BSE

La SDL est une méthode permettant d'obtenir des moyennes de la fraction massique de chaque élément d'un échantillon en fonction de la profondeur. Pour mieux comprendre la formation des oxydes durant le recuit, nous voulons des mesures plus locales. Pour cela, les échantillons à petite section polie (§ 2.1.2.1) sont observés à l'aide du MEB-FIB (ThermoFisher Helios 660). Le détecteur d'électrons rétrodiffusés du microscope permet d'identifier facilement les oxydes car le numéro atomique de l'oxygène est plus faible que le numéro atomique du fer : les oxydes apparaissent plus foncés que la matrice de l'acier. Cette technique d'imagerie permet d'observer la distribution des

oxydes mais aussi leur forme comme illustré sur la figure 2.12. Les oxydes en noir se retrouvent en surface de l'acier dont on voit les grains. Il est également possible de réaliser plusieurs images successives du front d'oxydation en alternant polissage de plusieurs nanomètres et imagerie BSE. Cette méthode, utilisée pour des reconstructions 3D de microstructures d'échantillons, est décrite en annexe A.

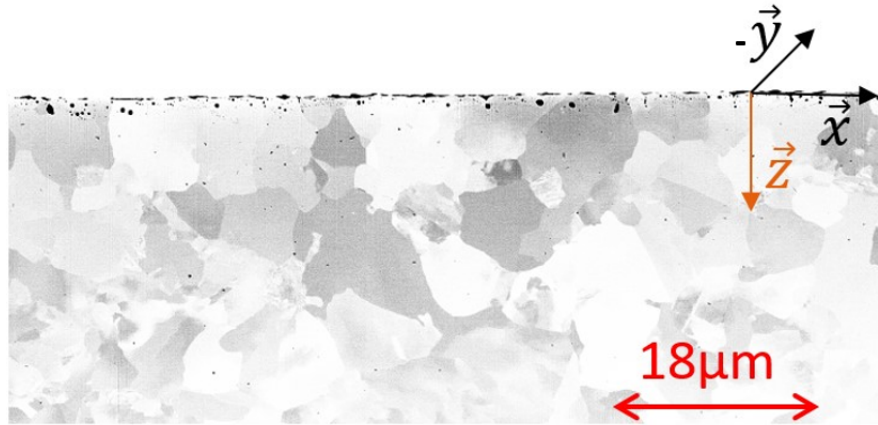


FIGURE 2.12 – Image MEB(BSE) d'une section perpendiculaire à la surface oxydée après un polissage ionique.

• Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) sur une lame MET

L'utilisation d'un microscope électronique en transmission (MET) permet d'obtenir des résolutions inférieures au nanomètre, nécessaires pour détecter les plus petites particules d'oxyde. Nous utilisons le MET TITAN³ G2 (ThermoFisher), un équipement de l'EquipEx MatMeca, disponible au laboratoire LMPS. Ce microscope est équipé d'un détecteur EDS Super-X (4 détecteurs SDD) permettant de quantifier localement la composition des oxydes et de réaliser des cartographies chimiques des échantillons recuits. Ces cartographies vont nous permettre d'identifier la nature des oxydes et leurs positions après le traitement thermique. Pour obtenir une image, le faisceau d'électrons du MET doit pouvoir être capable de traverser l'échantillon, d'où l'utilisation des lames minces.

2.1.3.3 La décarburation

À présent, nous sommes capables d'observer et d'identifier l'oxydation durant le recuit. Il est donc intéressant de se pencher sur la décarburation pour identifier d'éventuels couplages entre les deux phénomènes activés à haute température. La profondeur de décarburation peut être estimée en observant la fraction de martensite en fonction de la profondeur dans l'échantillon.

Dans le cas général, nous réalisons une attaque chimique des échantillons à grande section polie par une solution de nital à 4 %_{vol} d'acide nitrique dans l'éthanol ou de picral (mélange 1:1 d'une solution de 1 %_{mass} de métabisulfite de sodium dans l'eau et d'une solution d'acide picrique à 4 %_{mass} dans l'éthanol) [Lepera, 1980]. Les attaques chimiques ont la particularité de réagir avec certaines phases de l'acier. La solution de nital va principalement attaquer la martensite et les joints de grains alors que la solution de picral va favoriser l'attaque de la ferrite. Les phases ayant subi une attaque chimique créent un contraste, observable au microscope optique (ZEISS axioscope 7 équipé d'une caméra DeltaPix). Ce contraste permet de différencier les phases sur la section polie des échantillons.

2.1.3.4 La microstructure

Pour être représentatifs du cas industriel, nous avons choisi de travailler sur un acier provenant du laminage à froid. Durant le recuit, cet acier est recristallisé. Nous voulons savoir s'il existe un lien entre les caractéristiques microstructurales du matériau, comme la position des joints de grains, la taille de grains ou l'orientation des grains avec l'oxydation ou la décarburation. Le lien sera difficile à établir puisque l'oxydation et la décarburation se produisent en même temps que les changements de microstructure. Pour cette analyse, nous avons choisi un échantillon recuit durant 120 s (§ 2.2).

La microstructure est analysée sur une lame mince ou sur une grande section polie (§2.1.2.1) avec la caméra EBSD (EDAX Hikari XP) qui équipe le MEB-FIB Helios660. Les informations collectées permettront de comparer directement les résultats avec les résultats des EDS qui donnent l'analyse chimique des oxydes.

Une étape de polissage est ajoutée durant la préparation de l'échantillon à grande section polie en utilisant une polisseuse par vibrations (Buehler VibroMet) avec une solution de silice colloïdale pendant une durée de 2 h. Cette étape supplémentaire permet de réduire les déformations induites par le polissage mécanique.

2.2 Microstructure de l'acier dual phase

Le recuit à 800 °C permet de recristalliser le matériau qui a subi de grandes déformations durant le laminage à froid. Le refroidissement rapide de l'acier après le recuit permet de former deux phases : la martensite et la ferrite. L'identification de la microstructure des échantillons recuits en laboratoire est une étape importante afin de vérifier que le recuit s'est déroulé correctement et que l'acier est bien recristallisé. Nous avons alors étudié la microstructure de l'acier après le recuit à 800 °C pendant 120 s (échantillons $T_{800}t_{120}^1$ et $T_{800}t_{120}^2$). Le matériau, qui est alors recristallisé, peut être analysé par EBSD.

2.2.1 Microstructure du matériau recuit

L'analyse par EBSD (§ 2.1.3.4) permet de tracer les cartographies de la microstructure (Fig. 2.13) d'une des grandes surfaces polies (§ 2.1.2.1).

Nous avons dans notre cas la microstructure d'une zone de $120 \times 120 \mu\text{m}^2$ avec un pas d'échantillonnage pour l'analyse EBSD de $0,1 \mu\text{m}$. Certains grains semblent présenter une multitude de sous-grains, ces éléments sont probablement des artefacts liés à une mauvaise préparation de l'échantillon. Nous avons observé que l'acier dual phase est sensible au polissage, des particules de plusieurs micromètres se forment pendant un polissage par vibration de deux heures.

La microstructure au cœur du matériau est composée de grains allant de 10 à 18 μm en moyenne, la taille de grain correspond au diamètre du cercle correspondant au mieux avec le grain, elle est mesurée par le logiciel OIM. Ces estimations ont été réalisées en mesurant la taille d'une dizaine de grains présents au cœur du matériau. Il est possible, à l'aide de l'analyse EBSD, de distinguer des grains dont la structure sous forme de lamelles peut être attribuée à de la martensite comme celui entouré sur figure 2.13. La martensite et la ferrite possèdent toutes deux une structure cubique centrée avec de paramètres de maille voisins. Même si, la structure de la martensite est déformée par l'insertion d'un atome de carbone, la similitude de structure cristallographique complique la séparation des deux phases par les analyses EBSD. Cependant, nous savons que la martensite se présente sous forme de lamelles durant un refroidissement

rapide après le recuit (§ 1.5). Ces lamelles peuvent être observées et permettent d'identifier des grains de martensite au cœur de l'échantillon. Près de la surface du matériau, les lamelles de martensite ne sont pas présentes. Les grains sont probablement ferritiques en raison de la décarburation pendant le recuit.

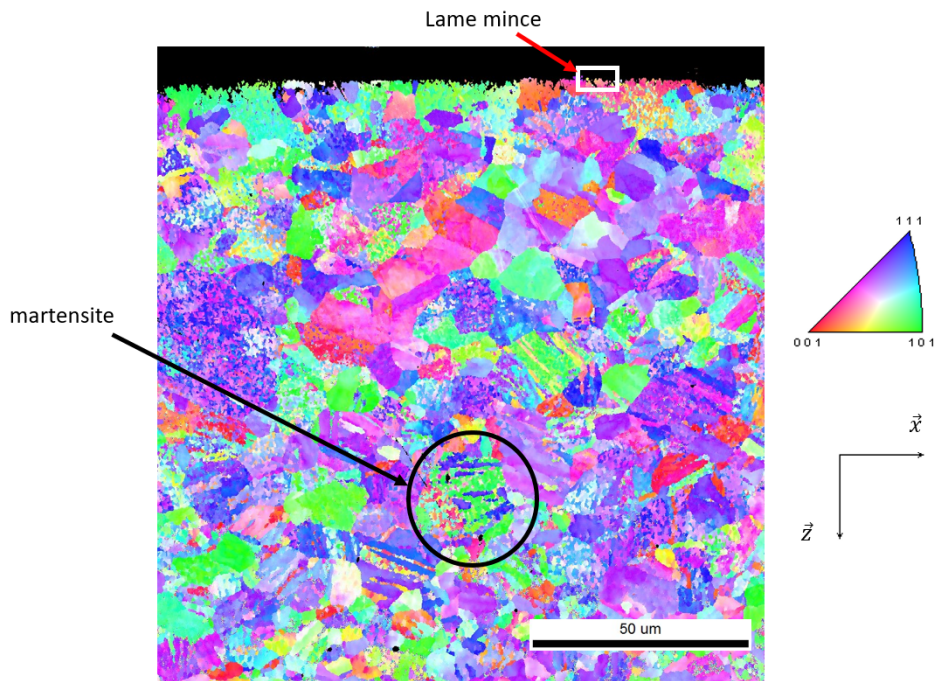


FIGURE 2.13 – Cartographie EBSD de l'échantillon $T_{800}t_{120}^1$, représentant la normale aux plans cristallins parallèle à la direction \vec{z} , correspondant à la normale de la surface oxydée. La couleur étant légendée dans le triangle standard. La bande noire en haut de l'image représente le coté de la surface oxydée. Une seconde cartographie, pour l'axe \vec{y} est présentée en annexe E.

L'analyse statistique sur la coupe transverse de la figure 2.13 montre que le matériau est texturé. La texture cristalline de type cubique centré est représentée sur les figures de pôles de la figure 2.14. Ce phénomène est courant dans le cas des matériaux laminés, même après avoir réalisé un recuit (Humphreys and Hatherly [2012]).

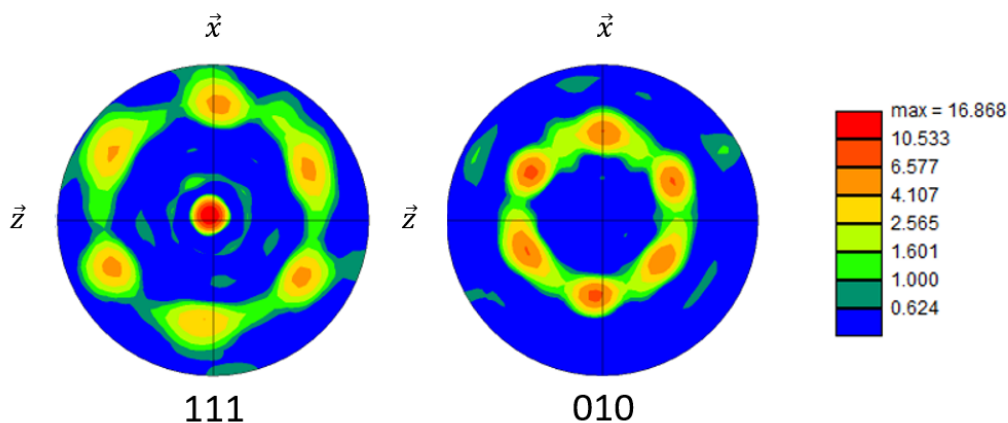


FIGURE 2.14 – Figures de pôles associées à la surface représentée sur la figure 2.13 dans le repère $(\vec{x} \vec{y} \vec{z})$

2.2.2 Microstructure de la zone oxydée

Des analyses EBSD en transmission ont été réalisées sur des lames minces extraites près de la surface du matériau (Fig. 2.13, rectangle blanc). La taille de la zone analysée est beaucoup plus petite, $10 \times 3 \mu\text{m}^2$, et non représentative de la microstructure au cœur du matériau (Fig. 2.15). Ces cartographies sont utilisées pour observer la microstructure de l'acier dans la zone oxydée. En effet, les lames minces sont moins endommagées par le polissage ionique que ne l'étaient les grandes sections polies par le polissage mécanique. Cette méthode permet d'observer les microstructures en contact avec l'atmosphère gazeuse du recuit. La taille des grains proches de la surface oxydée est plus faible que celle des grains au cœur de l'échantillon, avec des tailles variant de 2 à $8 \mu\text{m}$.

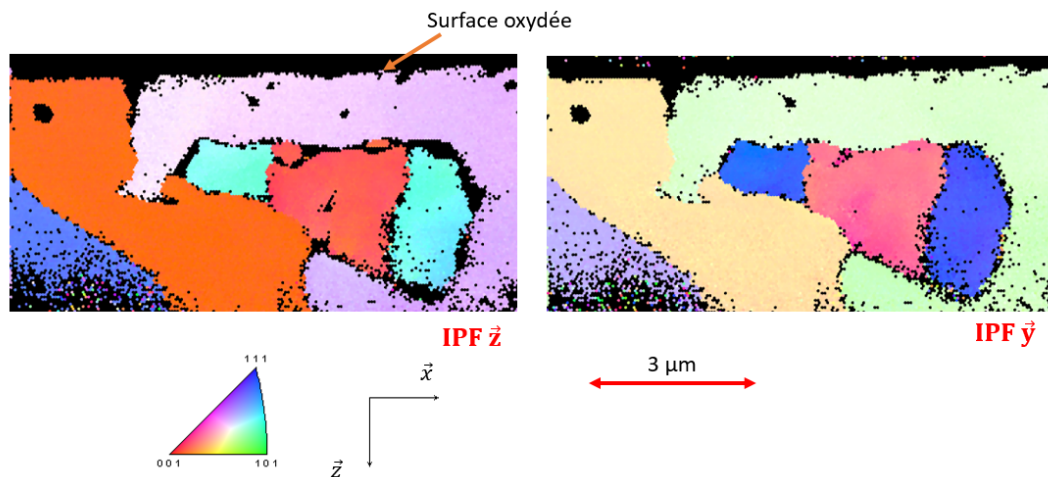


FIGURE 2.15 – EBSD d'une lame mince de l'échantillon $T_{800}t_{120}^1$. L'axe noté en rouge sous chaque image est l'orientation utilisée pour réaliser la figure de pôle inverse (IPF).

2.2.3 Conclusion intermédiaire

L'acier recuit à 800°C dans le four de laboratoire est bien recristallisé. Même si la ferrite et la martensite sont difficiles à distinguer avec l'EBSD, nous avons mis en évidence une structure lamellaire dans le cœur du matériau qui est en bon accord avec la structure de la martensite. En surface, en revanche, les grains semblent ferritiques uniquement.

2.3 Oxydation sélective

Nous allons, dans cette partie, présenter l'ensemble des observations réalisées sur l'évolution de l'oxydation des échantillons recuits.

2.3.1 Analyse qualitative de l'oxydation

Nous voulons mieux connaître la couche d'oxyde qui s'est formée à la surface de la tôle durant le recuit. Le but est d'obtenir des données quantitatives que nous pourrions comparer aux résultats d'un modèle des réactions d'oxydation de l'acier dual phase durant le recuit. Pour cela, nous allons tout d'abord chercher à définir des grandeurs caractéristiques des oxydes externes et internes à l'aide des résultats expérimentaux.

2.3.1.1 Analyse en surface

Les premières observations sont effectuées de manière non-destructive sur les surfaces des échantillons recuits à l'aide d'un MEB-FEG. Quelques-unes de ces images, prises en électrons secondaires, sont regroupées dans la figure 2.16 (a et b : 0 s ; c : 60 s ; d : 120 s) pour une température de recuit de 800 °C. Les oxydes formés durant le recuit à 800 °C sont répartis sur la surface. Ce sont les formes géométriques cerclées de blanc ou de gris clair, la partie plus sombre de l'image représentent la matrice de l'acier.

Nous remarquons que les images sont très similaires pour tous les temps de recuit de l'échantillon. En effet, les tailles et formes des oxydes observées à la surface sont semblables pour des recuits à 800 °C allant de 0 à 120 s.

Nous pouvons distinguer deux groupes d'oxydes en fonction de leur taille :

- Les plus grands sont répartis de manière aléatoire sur la surface de l'échantillon, et peuvent atteindre des tailles de plusieurs centaines de nanomètres au micromètre.
- Les plus petits, de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres, sont situés dans les creux formés par les facettes de l'acier [Gong et al., 2020]. Ces facettes sont le résultat de la recristallisation du fer durant le recuit et de la minimisation de l'énergie de surface du système. L'orientation de ces facettes correspond aux plans cristallins de la maille de la ferrite de plus faible énergie de surface. La taille des marches formées dépend de l'orientation des grains. La figure 2.17a est une image MEB, où le grandissement plus élevé que les images de la figure 2.16 permet d'observer la position des petits oxydes sur les marches des facettes.

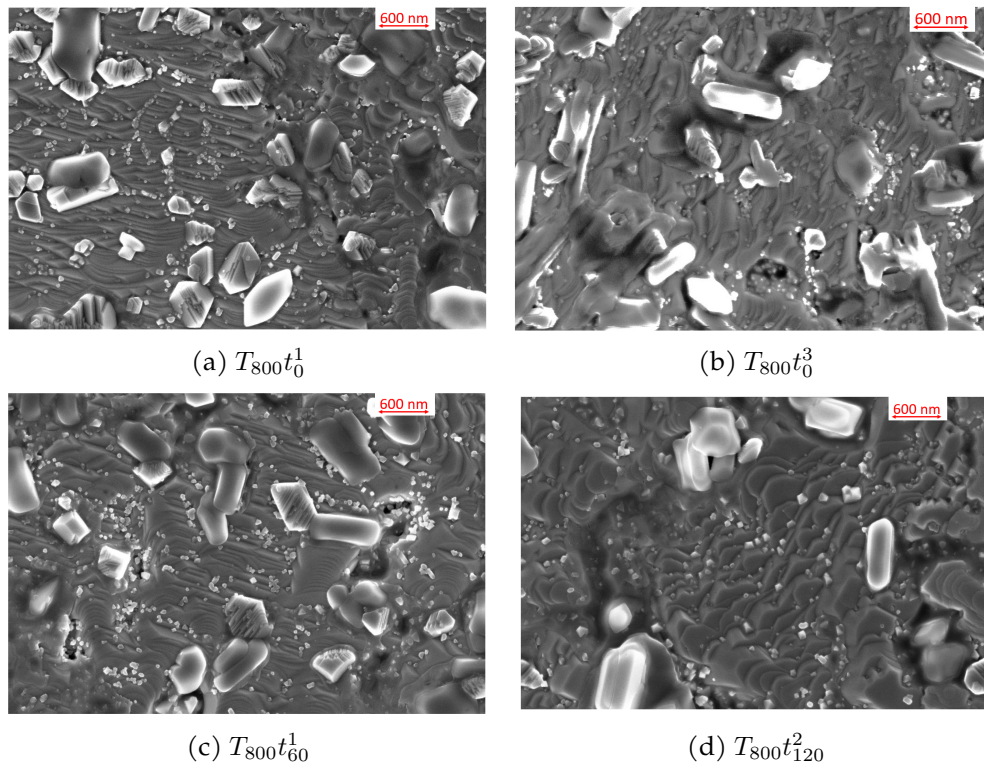


FIGURE 2.16 – Images en électrons secondaires (5 kV) de la surface oxydée de quatre échantillons recuits à 800 °C sans maintien (a et b), pendant 60 s (c) et 120 s (d). Les tailles et formes des oxydes sont semblables pour les quatre conditions.

La figure 2.17b montre une image prise à un grandissement plus faible. D'après les mesures de taille de grains (environ 2 à 8 μm, § 2.2.2), plusieurs dizaines de grains d'acier doivent être présent sur l'image. Cependant, nous n'observons aucune modification des oxydes en surface (petits points blancs uniformément répartis, 2.17b). La

répartition des oxydes en surface semble donc ne pas être dépendante de l'orientation des grains. Ce n'est pas le cas pour les aciers faiblement alliés, restant ferritiques pendant tout le recuit [Ollivier Leduc, 2009].

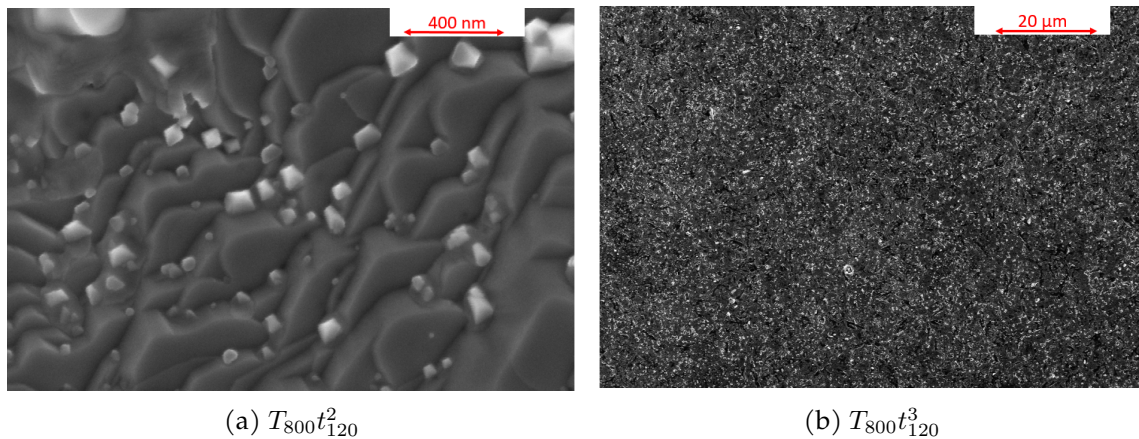


FIGURE 2.17 – Images en électrons secondaires (5 kV) de la surface oxydée de deux échantillons recuits à 800 °C pendant 120 s. (a) Fort grandissement qui montre les oxydes qui ont germé sur les facettes de l'acier ; (b) Faible grandissement qui montre que les oxydes sont répartis uniformément sur tous les grains.

En réalisant un recuit à une température inférieure à 800 °C et plus particulièrement à 750 °C, nous pouvons observer une surface oxydée (figure 2.18) qui ne ressemble pas à celles obtenues à 800 °C (Fig. 2.16). Les petits oxydes sont en quantité inférieure. Les grands oxydes sont plus petits que précédemment (entre 100 et 500 nm) et sont plus difficiles à distinguer. Les bords des oxydes sont moins clairs, ce qui pourrait vouloir dire que la hauteur des oxydes est plus faible que pour les oxydes des échantillons recuits à 800 °C.

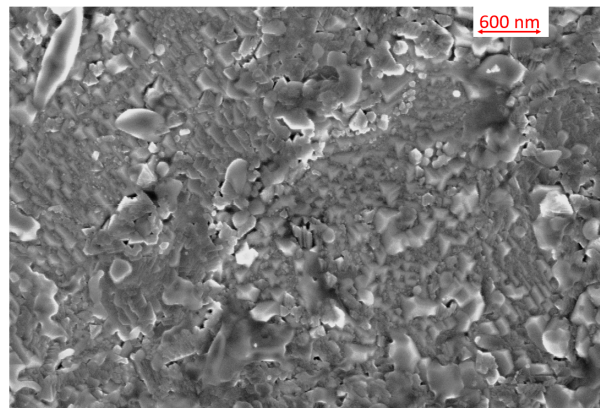


FIGURE 2.18 – Image en électrons secondaires (5 kV) de la surface oxydée de $T_{750}t_0$. La surface est couverte d'oxydes d'une taille de 100 à 500 nm.

2.3.1.2 Analyse en coupe transverse

Dans les conditions du recuit utilisées ici, l'oxydation se produit également à l'intérieur de l'acier (particules noires de petite taille dans la matrice d'acier, Fig. 2.19, image HAADF).

Prenons l'exemple de l'échantillon recuit à 800 °C pendant 30 s. La figure 2.19 présente la localisation (image du haut) et l'analyse EDS de la composition des oxydes en surface. Le dépôt de platine, en haut des images EDS, provient de la préparation de

la lame MET. Il permet de protéger et de délimiter la surface de l'échantillon. Sous la platine, nous localisons les zones oxydées à l'aide de la cartographie de l'oxygène. Les zones riches en O correspondent aux particules noires de l'image HAADF. Les oxydes contiennent principalement du Mn et dans une moindre mesure du Cr et du Si.

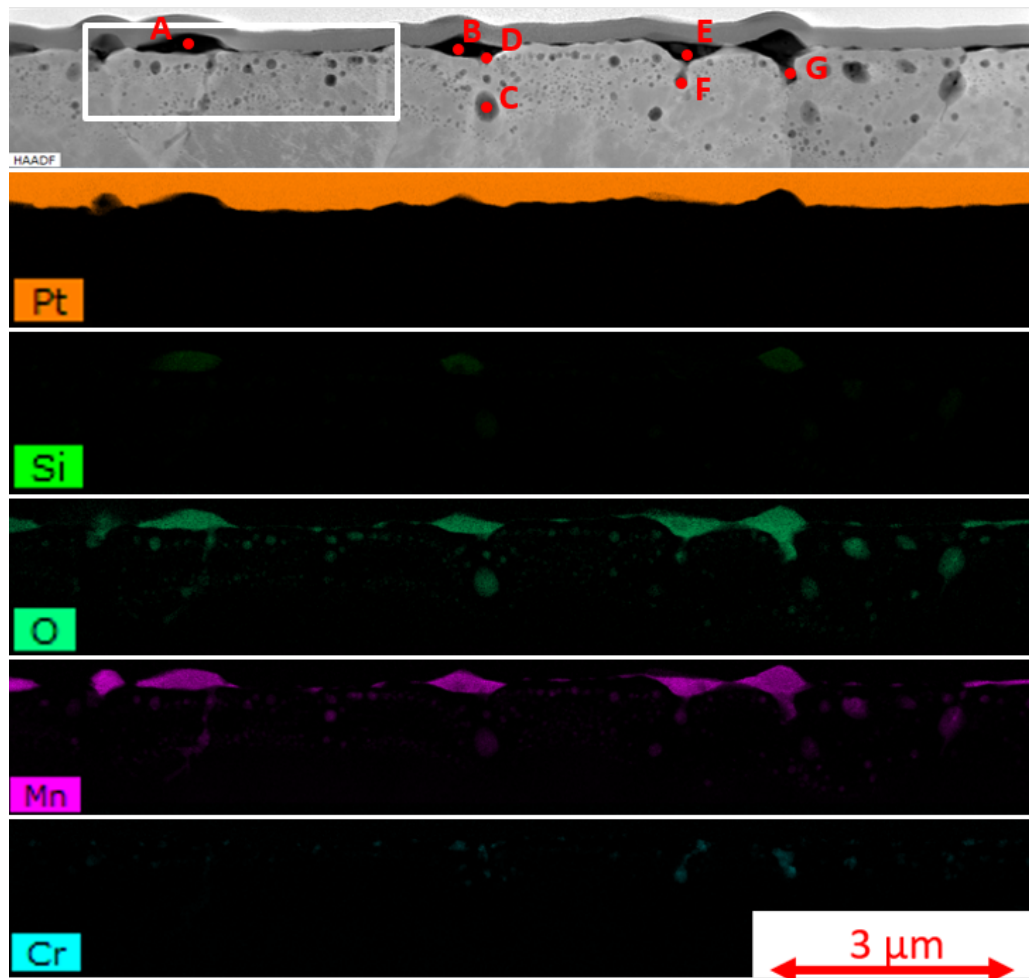


FIGURE 2.19 – Image STEM HAADF et cartographie EDS (de haut en bas : Pt, Si, O, Mn et Cr) de la surface oxydée de l'échantillon $T_{800t_{30}}$. Les oxydes externes contiennent principalement du Mn et de l'O et parfois du Cr ou du Si.

Comme pour les observations réalisées au MEB de la surface de l'échantillon recuit (2.3.1.1), nous identifions deux tailles d'oxydes en surface. Les oxydes, localisés dans la zone 1 de la figure 2.20, ont une hauteur comprise entre 30 et 300 nm. Les oxydes, situés dans la zone 2, plus petits, sont présents sur les marches des facettes. Ils mesurent une vingtaine de nm en moyenne.

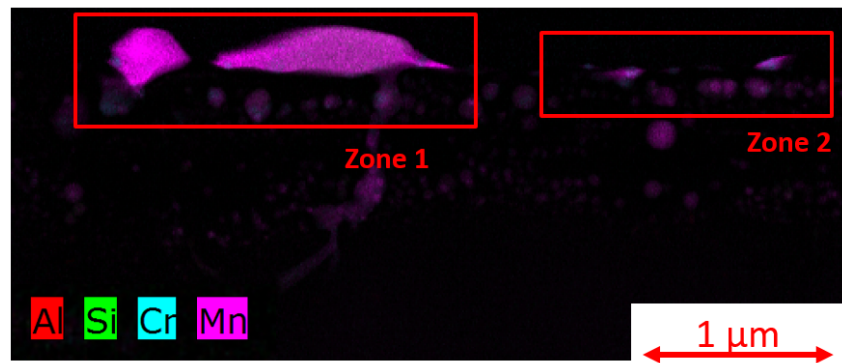


FIGURE 2.20 – Cartographie EDS de l'échantillon T_{800t30} (rectangle blanc de l'image 2.19)

Les cartographies EDS de l'oxygène et les images HAADF (Fig. 2.19) permettent aussi de décrire la répartition des oxydes entre la surface et le front d'oxydation, en dehors des oxydes externes :

- Les plus grands oxydes, entre 100 et 300 nm de diamètre, sont répartis aléatoirement dans la zone oxydée de l'échantillon ;
- Dans la zone oxydée proche de la surface, le diamètre des oxydes est compris entre 40 et 70 nm ;
- Dans la zone oxydée proche du front d'oxydation, le diamètre des oxydes est compris entre 5 et 40 nm.

2.3.1.3 Influence des joints de grains et de l'orientation des grains

Contrairement aux études présentés dans la littérature, nous n'avons pas observé de localisation préférentielle des oxydes dans les joints de grains pour les échantillons recuits à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Wu and Zhang, 2020]. La figure 2.21 montre l'exemple de trois grains de ferrite de l'échantillon T_{800t90} (Les joints de grains, peu visibles, sont mis en évidence par les traits pointillés rouges). Les oxydes internes et externes sont, en général, répartis aléatoirement dans chaque grain de ferrite et les joints de grains n'ont pas d'influence sur la position des oxydes. D'autre part, la couche oxydée n'est pas uniforme le long d'un même grain. Nous observons une zone très oxydée sur la droite du grain central et une zone moins oxydée à gauche du même grain (Fig. 2.21).

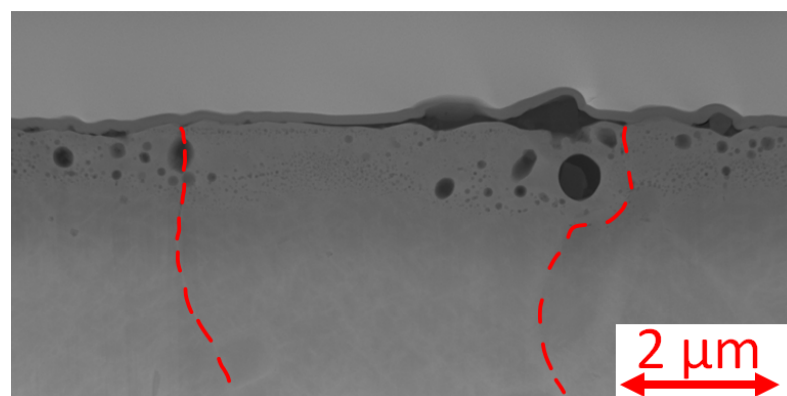


FIGURE 2.21 – Image HAADF d'une lame extraite de T_{800t90} . Un grain de ferrite d'environ $5\text{ }\mu\text{m}$ de large est au centre de l'image (compris entre les pointillés rouges). Les particules noires sont les oxydes.

La réalisation de cartographies EBSD sur les lames minces permet de positionner les oxydes au sein de la microstructure. La figure 2.22, associée à l'image HAADF de la

figure 2.23, permet d'identifier deux grains possédant la même orientation cristalline à gauche et à droite de l'image. Pourtant, les observations locales de l'oxydation sont différentes. Les oxydes internes sont présents sur une couche d'épaisseur supérieure à $1\ \mu\text{m}$ dans le grain de droite alors que les oxydes du grain de gauche sont présents jusqu'à une profondeur inférieure à $0,6\ \mu\text{m}$ (Fig. 2.23). Nous pouvons donc supposer que l'oxydation des échantillons recuits à $800\ ^\circ\text{C}$ n'est pas influencée par l'orientation des grains.

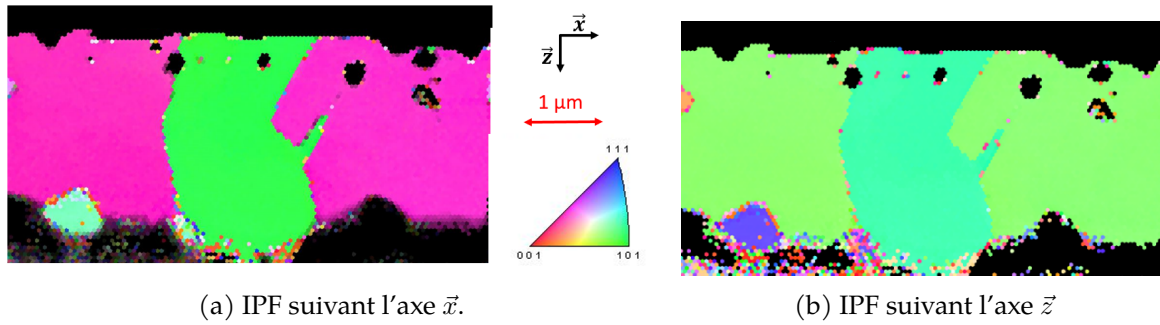


FIGURE 2.22 – Cartographies EBSD associées à la figure 2.23

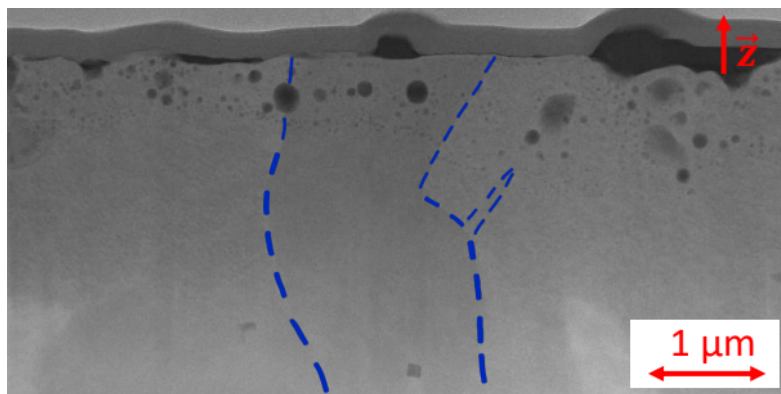


FIGURE 2.23 – Image STEM d'une lame extraite de l'échantillon recuit $T_{800}t_{60}^1$
Les pointillés bleus surlignent les joints de grains

Le comportement à l'oxydation est différent pour les échantillons recuits à une température inférieure à $800\ ^\circ\text{C}$ (par exemple, l'échantillon $T_{750}t_0$, Fig. 2.24). Des oxydes externes et internes sont toujours présents, proches de la surface, comme pour les échantillons recuits à $800\ ^\circ\text{C}$. Cependant, les plus grands oxydes sont localisés dans les joints de grains et se trouvent à des profondeurs plus élevées que la zone oxydée proche de la surface (Fig. 2.24).

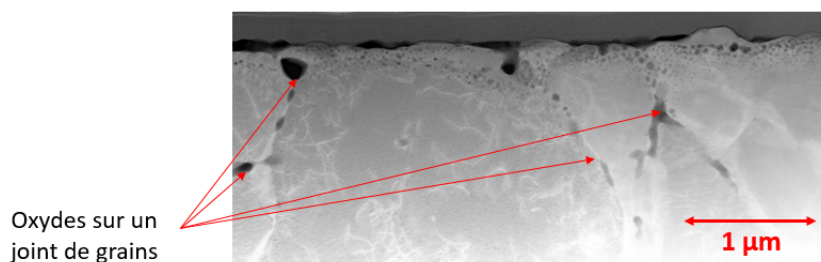


FIGURE 2.24 – Image HAADF d'une lame extraite de $T_{750}t_0$

2.3.1.4 Morphologie générale de la couche oxydée

Au cours du recuit, les éléments d'addition de l'acier (Mn, Cr et Si) s'oxydent préférentiellement pour former des oxydes externes et internes. Ces oxydes ont des tailles variant entre 5 et 300 nm. Sur l'ensemble des échantillons, la répartition des oxydes internes n'est pas uniforme. À 800 °C, leur position ne dépend pas de l'orientation des grains. Ils ne sont pas localisés préférentiellement aux joints de grains. À 750 °C, en revanche, certains oxydes sont positionnés dans les joints de grains sous le front d'oxydation. Nous nous sommes cependant seulement intéressés aux formes et à la répartition des oxydes, sans prendre en compte leur nature, que nous allons maintenant détailler.

2.3.2 Analyse chimique des oxydes

2.3.2.1 Mesures des concentrations moyennes par SDL

La mesure SDL, effectuée sur un échantillon recuit, permet d'obtenir le profil des fractions massiques des éléments d'alliage en fonction de la profondeur d'érosion (§ 2.1.3.2).

Le profil de la figure 2.25 en bleu représente la forme générale de la mesure de la fraction massique d'un élément d'alliage d'un échantillon oxydé dans nos conditions de recuit. Nous observons deux pics de concentration :

- Un premier pic correspondant aux oxydes externes,
- Un second, correspondant aux oxydes internes.

La forme de la courbe dans la zone non oxydée correspond à l'appauvrissement de l'élément près du front d'oxydation, c'est à dire à la diffusion de l'élément d'alliage dans l'acier jusqu'au front d'oxydation. Il est possible de comparer ce profil à des modèles simples de diffusion dans un mur semi-infini [Rapp, 1965, Wagner, 1959] afin d'identifier les coefficients de diffusion. Nous verrons ces calculs dans le chapitre 3.

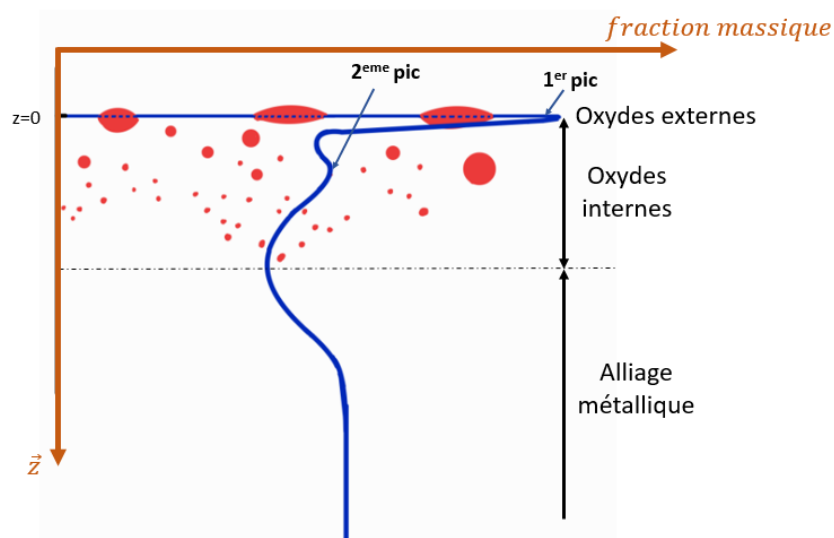


FIGURE 2.25 – Profil typique d'une mesure SDL. Le profil de concentration en fonction de la distance à la surface est ici en bleu. Les particules rouges représentent les oxydes dans une section perpendiculaire à la surface oxydée.

Le manganèse, qui est l'élément le plus concentré dans notre acier s'oxyde le plus au cours du recuit, comme nous le montrent les profils de concentration de Mn, Si, Al et Cr obtenus pour 120 s à 800 °C dans N_2-H_2 (5 %_{vol}) et un point de rosée de 0 °C

(Fig. 2.26). Le silicium et le chrome s'oxydent aussi notablement à 800 °C. La variation de la concentration en aluminium est faible devant celle du chrome, du silicium ou du manganèse. L'oxydation de l'aluminium existe mais est mineure pour les conditions de recuit sélectionnées. Les trois éléments d'alliage (Mn, Si et Cr) sont les principaux éléments qui s'oxydent. Les profils de concentration sont en bon accord avec le profil type de la figure 2.25, avec un pic en surface correspondant à l'oxydation externe et un pic sous la surface correspondant à l'oxydation interne pour Mn, Si et Al. Pour Cr, on ne mesure pas de pic pour l'oxydation interne mais le pic de surface est plus large que pour les autres éléments. L'appauvrissement en Mn de l'acier près du front d'oxydation est très marqué. Cet appauvrissement est également présent, pour Si, Cr et Al mais beaucoup moins marqué puisque ces trois éléments s'oxydent moins que Mn.

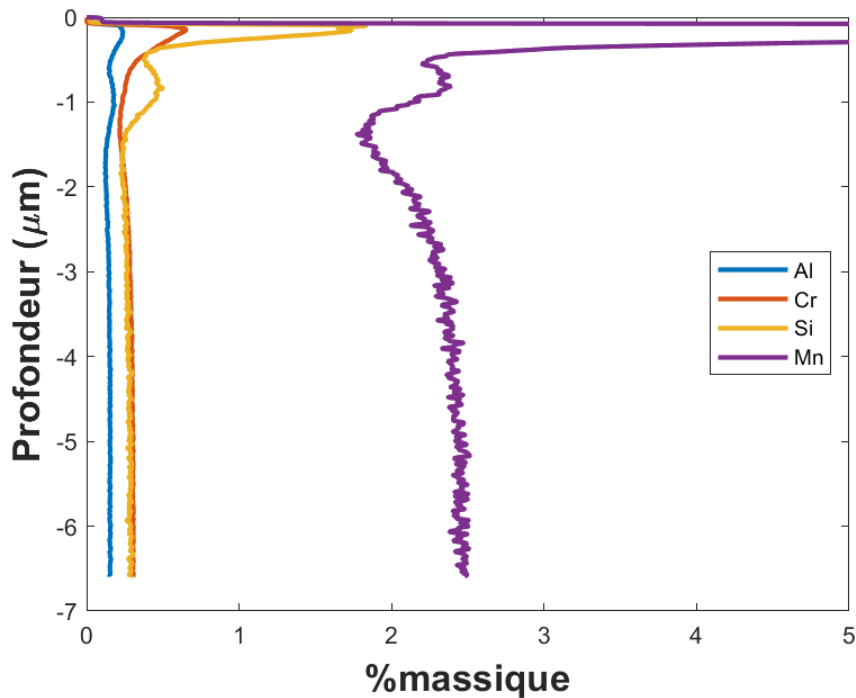


FIGURE 2.26 – Mesure SDL de la fraction massique des éléments d'alliage de l'échantillon $T_{800}t_{120}^2$.

La figure 2.27 présente les profils de concentration de Cr, Mn et Si au cours du recuit (750 °C, 800 °C pendant 0, 60, 120 s). La forme des profils est similaire à toutes les températures pour chaque élément : pic d'oxydation externe, pic d'oxydation interne et zone d'appauvrissement. Les profils de concentration des éléments d'alliage ne varient plus pour les échantillons recuits à 800 °C durant 60 s et 120 s. Cela indique que l'oxydation est principalement active pour des durées de recuit inférieures à 60 s à 800 °C.

La concentration de manganèse dans la zone non oxydée proche de la profondeur d'oxydation ne fait que diminuer quand le temps de recuit augmente (Fig. 2.27b). Cela met en évidence la consommation de l'élément d'alliage au cours du temps pour alimenter l'oxydation dans la zone proche de la surface. Il est important de noter que nous ne pouvons plus faire la même remarque sur le silicium et le chrome, car leur concentration est plus faible que celle du manganèse. La hauteur des pics correspondant à l'oxydation externe de Si montre que plus le temps de recuit est long, plus il y a d'oxydation. Il semblerait aussi que les pics s'élargissent dans le cas général.

Les mesures par SDL ont montré un enrichissement de l'acier en surface en Mn, Si et Cr. Mais, il est impossible d'identifier la nature exacte des oxydes formés ainsi que leur

répartition à la surface de la tôle par cette technique. Il est donc nécessaire de réaliser des mesures plus locales.

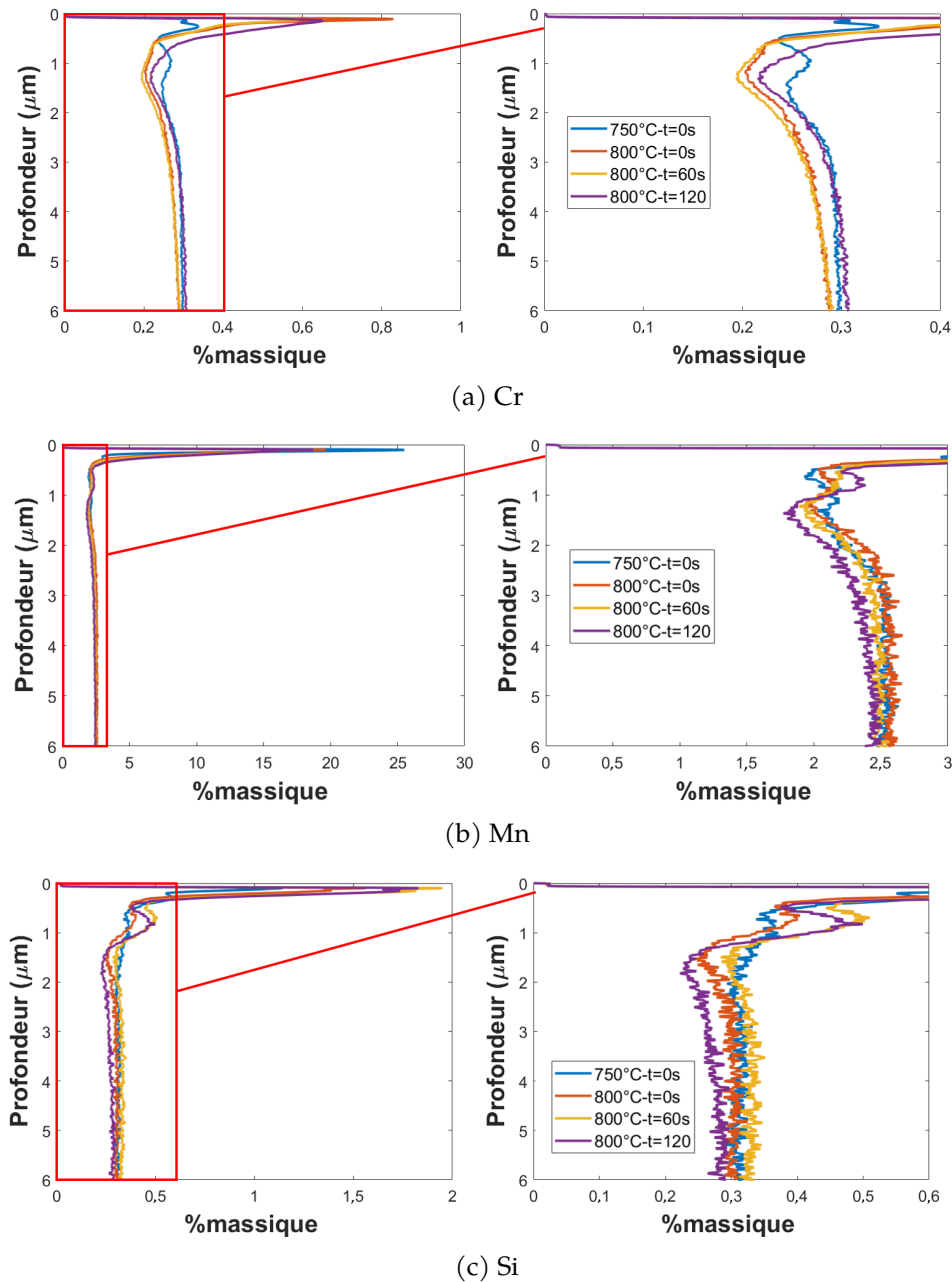


FIGURE 2.27 – Mesure SDL de la fraction massique de Cr (a), Mn (b) et Si (c) pour des températures de recuit allant de 750 °C et 800 °C. Les figures de droite sont des zooms des figures de gauche mettant en évidence les variations de concentration autour des minima de la fraction massique correspondant à la profondeur d’oxydation.

2.3.2.2 Mesures locales

Les analyses EDS réalisées au MET permettent de tracer des cartographies comme celles de la figure 2.19, mais elle permettent surtout de mesurer la concentration atomique des éléments chimiques présents.

La quantification des données EDS est obtenue par la méthode de Cliff-Lorimer [Cliff and Lorimer, 1975]. Cette méthode permet de quantifier les compositions atomiques des éléments à partir des spectres d’émission X comme celui de la figure 2.28. Dans nos analyses, la raie associée à l’oxygène ($K\alpha$) est confondue avec les émissions X

du chrome et du manganèse ($L\alpha$). Du fait de ce problème récurrent pour les éléments légers en EDS, la quantification de O ne sera pas possible, mais nous pourrions tout de même localiser les oxydes et caractériser leur forme dans un repère orthogonal à la surface oxydée.

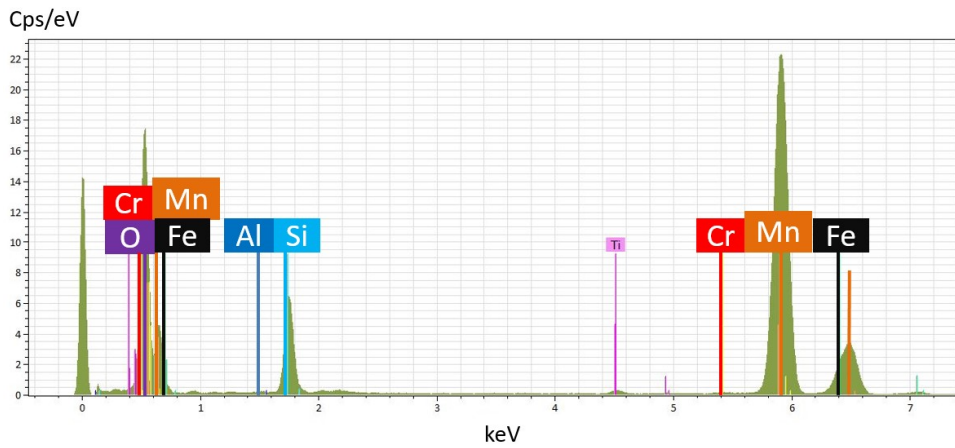


FIGURE 2.28 – Spectre EDS de la partie haute (rose) de l'oxyde présenté à la figure 2.30a

Les résultats des recuits présentés dans l'étude bibliographique pour des conditions de recuit similaires aux nôtres permettent de prévoir la nature des oxydes qui pourraient se former sur nos aciers (tableau 1.2). Les oxydes simples tels que MnO , SiO_2 et Cr_2O_3 sont généralement formés sur les échantillons [Cvijović et al., 2006, Ollivier Leduc, 2009, Vanden Eynde et al., 2001]. Il est aussi possible d'observer des oxydes plus complexes comme Mn_2SiO_4 [Drillet et al., 2001], [Ollivier Leduc, 2009] ou $MnCr_2O_4$ dans le cadre de recuits plus longs [Mao et al., 2018]. En utilisant ces résultats de la littérature, les rapports stœchiométriques des éléments oxydés, estimés par nos mesures EDS, peuvent permettre d'identifier les oxydes présents dans la section d'un échantillon recuit.

Prenons l'exemple d'une lame mince d'un échantillon recuit à $800\text{ }^\circ\text{C}$ durant 120 s. Les cartographies EDS sont reportées sur la figure 2.29 ainsi que des analyses ponctuelles (1, 2, 3 et 4) dans le tableau 2.5. Les oxydes externes sont composés majoritairement de Mn et contiennent des petites inclusions riches en Cr.

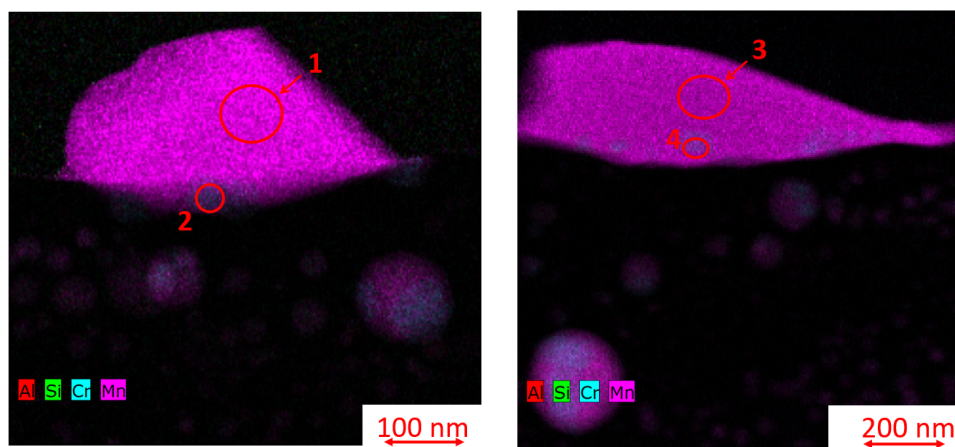


FIGURE 2.29 – Cartographie EDS de deux oxydes externes sur une lame de l'échantillon $T_{800}t_{120}$. Ces oxydes contiennent majoritairement du Mn et sont probablement constitués de MnO .

Les zones 1 et 3 de la figure 2.29 sont principalement composées de manganèse, d'oxygène et de fer. La présence du fer peut provenir de la matrice ferritique. Il pourrait

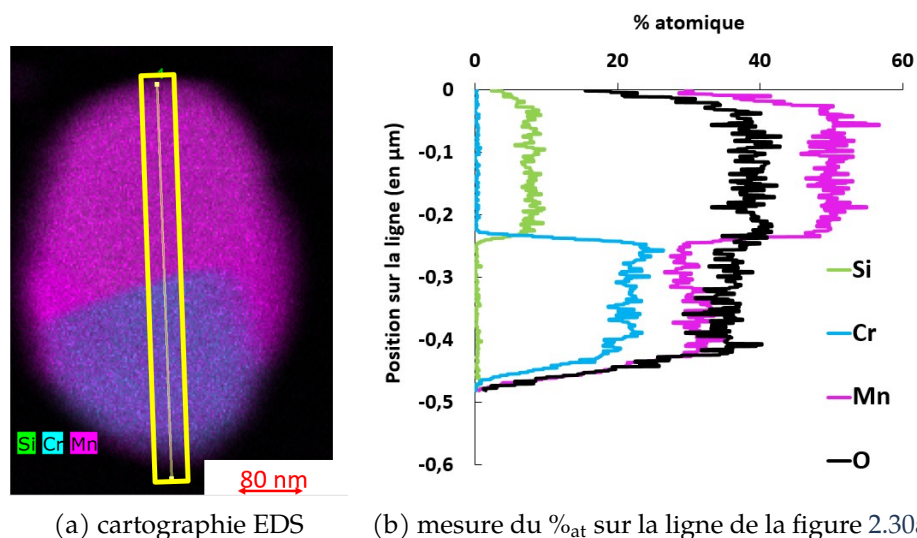
zone	Mn	Cr	O	Fe
1	80,7	-	12,5	6,8
2	28,5	10,4	13	42,1
3	46,5	-	52,2	1,3
4	36,7	9,5	50,9	2,9

TABLE 2.5 – Composition chimique en %_{at} des zones définies sur la figure 2.29

aussi s'agir de FeO. La solution MnO-FeO est en effet une solution solide très proche de l'idéalité [Wu et al., 1993]. Étant donnée la faible quantité de fer, ces oxydes sont probablement des oxydes de manganèse MnO.

Les zones 2 et 4, correspondant aux petites inclusions, sont composées de manganèse, d'oxygène, de fer et de chrome. La fraction élevée de fer de la zone 2 est probablement due à la contribution de la matrice ferritique du fait de la petite taille de l'oxyde, situé près de l'interface entre MnO et la matrice. En effet, la lame mince mesure entre 80 et 100 nm d'épaisseur et les particules d'oxydes de chrome mesurent entre 20 et 40 nm. Le ratio $\frac{Mn}{Cr}$ est respectivement égal à 2,7 et 3,9 pour les zones 2 et 4. Dans l'oxyde mixte $MnCr_2O_4$ le ratio des stœchiométries est égal à 0,5. Le signal du Mn peut provenir de la particule d'oxyde mais aussi de l'oxyde MnO environnant. Dans notre cas, nous ne pouvons pas savoir s'il s'agit d'un oxyde mixte $MnCr_2O_4$ ou de Cr_2O_3 qui cohabite avec MnO.

La nature des oxydes internes est similaire à la nature des oxydes externes (fig. 2.30a) : Ils sont constitués majoritairement d'un oxyde de Mn et avec des inclusions ou des parties riches en Cr (Fig. 2.5). Dans le cas de l'oxyde interne de la figure 2.30, dans la partie inférieure, la quantité de Mn (33 ± 3 %_{at}) mesurée à l'EDS est supérieure à la quantité de Cr (21 ± 3 %_{at}). Ce résultat est similaire aux mesures sur les oxydes externes (Fig. 2.29 et tableau 2.5). Il s'agit ici aussi d'un oxyde de manganèse MnO avec un oxyde de chrome $MnCr_2O_4$ ou Cr_2O_3 . La partie supérieure de l'oxyde contient des quantités comparables de Mn et de O ce qui est compatible avec MnO. Parfois, on détecte aussi du Si, comme dans le cas de la figure 2.30, avec une concentration de 10 %_{at}. Dans ce cas, il peut s'agir de MnO avec un oxyde de silicium, Mn_2SiO_4 ou SiO_2 .

FIGURE 2.30 – Cartographie EDS d'un oxyde interne d'un échantillon recuit à 800 °C pendant 120 s, $T_{800}t_{120}^1$.

Trois conditions de recuit à 800 °C ont été explorées en détail : 0 s (Fig. 2.32), 30 s

(Fig. 2.19) et 90 s (Fig. 2.31). Dans tous les cas, on observe une oxydation externe et interne, avec un enrichissement vers la surface en O et Mn de façon prépondérante et en Cr et Si dans une moindre mesure. Des analyses quantitatives ont été réalisées dans plusieurs oxydes (A à G pour 30 s, figure 2.19; H à N pour 90 s, figure 2.31; O à S pour 0 s, figure 2.32). Les résultats sont résumés dans le tableau 2.6. Ils confirment les résultats précédents et permettent de dégager les cas les plus courants :

- L'oxyde simple de MnO seul n'est présent qu'en externe (oxydes E, H, N et O).
- Les oxydes qui contiennent des traces d'aluminium ne sont généralement présents qu'en interne (G,J,R). Ils contiennent aussi du manganèse et du chrome. L'aluminium reste tout de même minoritaire et les analyses ne permettent pas de déterminer la nature des oxydes qui contiennent Al.
- Les oxydes F, G et K sont composés de manganèse et de chrome. Ils sont similaires aux oxydes de la zone 2 et 4 de la figure 2.29 et à l'oxyde de la figure 2.30. Ce sont des oxydes de manganèse MnO combinés à des oxydes de chrome, Cr₂O₃ ou MnCr₂O₄. Le rapport Mn/Cr de l'oxyde K correspond à l'oxyde mixte MnCr₂O₄.
- Les oxydes A, B, C, I, L, M, P, Q et S sont composés de manganèse et d'une quantité 3 à 4 fois inférieure de silicium. Dans ce cas, il peut s'agir d'un oxyde de manganèse MnO combiné à des oxydes de silicium, SiO₂ ou Mn₂SiO₄.
- L'oxyde D contient du manganèse, du chrome et du silicium. La nature exacte des oxydes présents ne peut pas être déterminée à partir des analyses.

échantillon	zone	Mn % _{at}	Cr % _{at}	Si % _{at}	Al % _{at}	type d'oxyde
$T_{800}t_{30}$	A	46	-	11	-	externe
	B	44	-	9	-	externe
	C	12	-	4	-	interne
	D	33	13	5	-	externe
	E	57	-	-	-	externe
	F	16	16	-	-	interne
	G	21	14	-	2	interne
$T_{800}t_{90}$	H	47	1	-	-	externe
	I	33	-	12	-	externe
	J	17	20	-	6	interne
	K	11	26	-	1	externe
	L	30	-	13	-	externe
	M	33	-	12	-	interne
	N	59	-	1	-	externe
$T_{800}t_0^3$	O	64	-	-	-	externe
	P	37	-	13	-	externe
	Q	35	-	7	-	interne
	R	27	15	-	4	interne
	S	32	-	8	-	interne

TABLE 2.6 – Composition chimique en %_{at} des zones définies sur les figures 2.31 ($T_{800}t_{90}$), 2.19 ($T_{800}t_{30}$) et 2.32 ($T_{800}t_0^3$). Les pourcentages atomiques complémentaires sont ceux du fer et de l'oxygène, qui n'apportent pas de précision sur l'interprétation de la nature des oxydes.

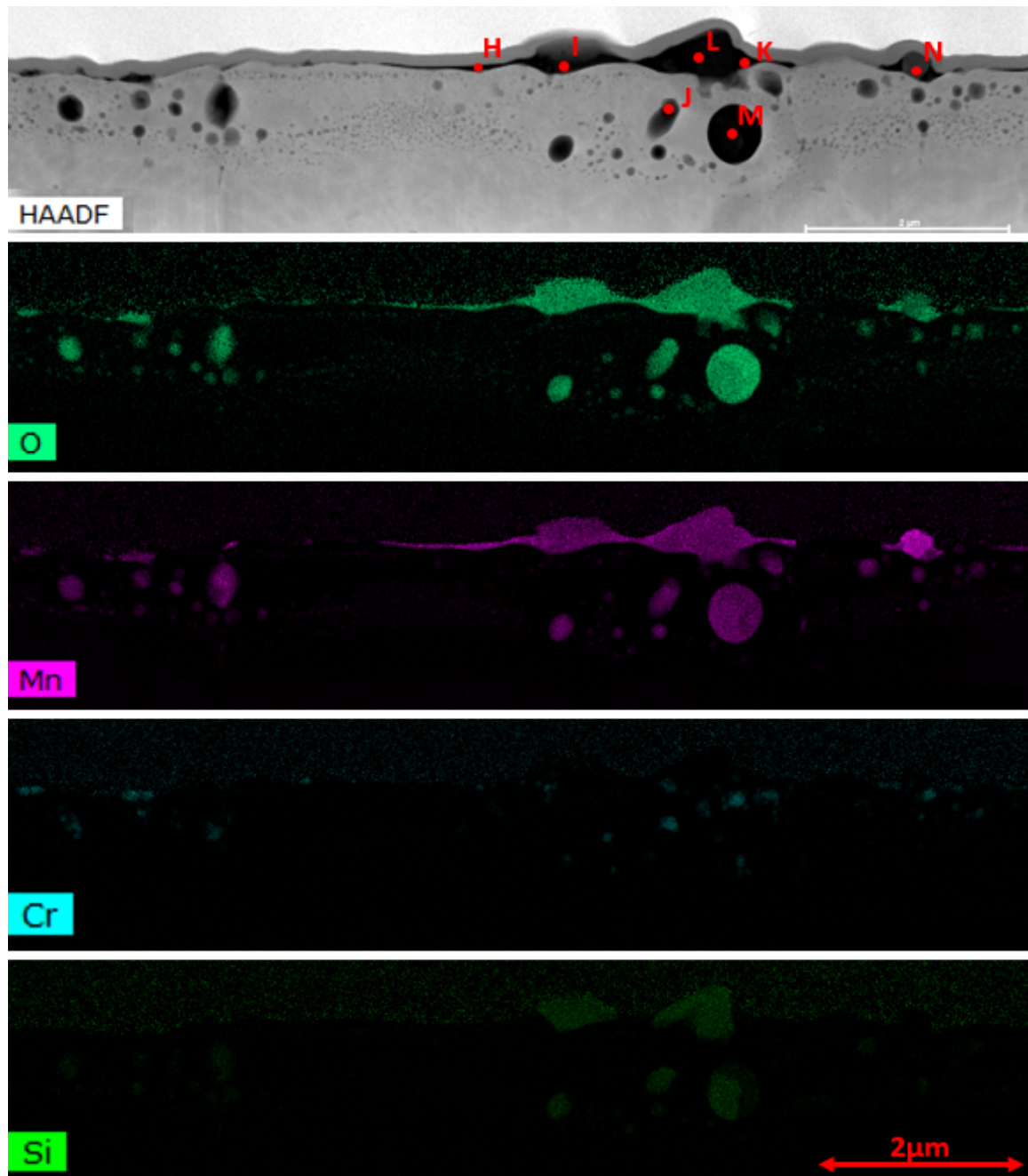


FIGURE 2.31 – Image STEM HAADF et cartographie EDS (de haut en bas : O, Mn, Cr et Si) de la surface oxydée de l'échantillon $T_{800t_{90}}$.

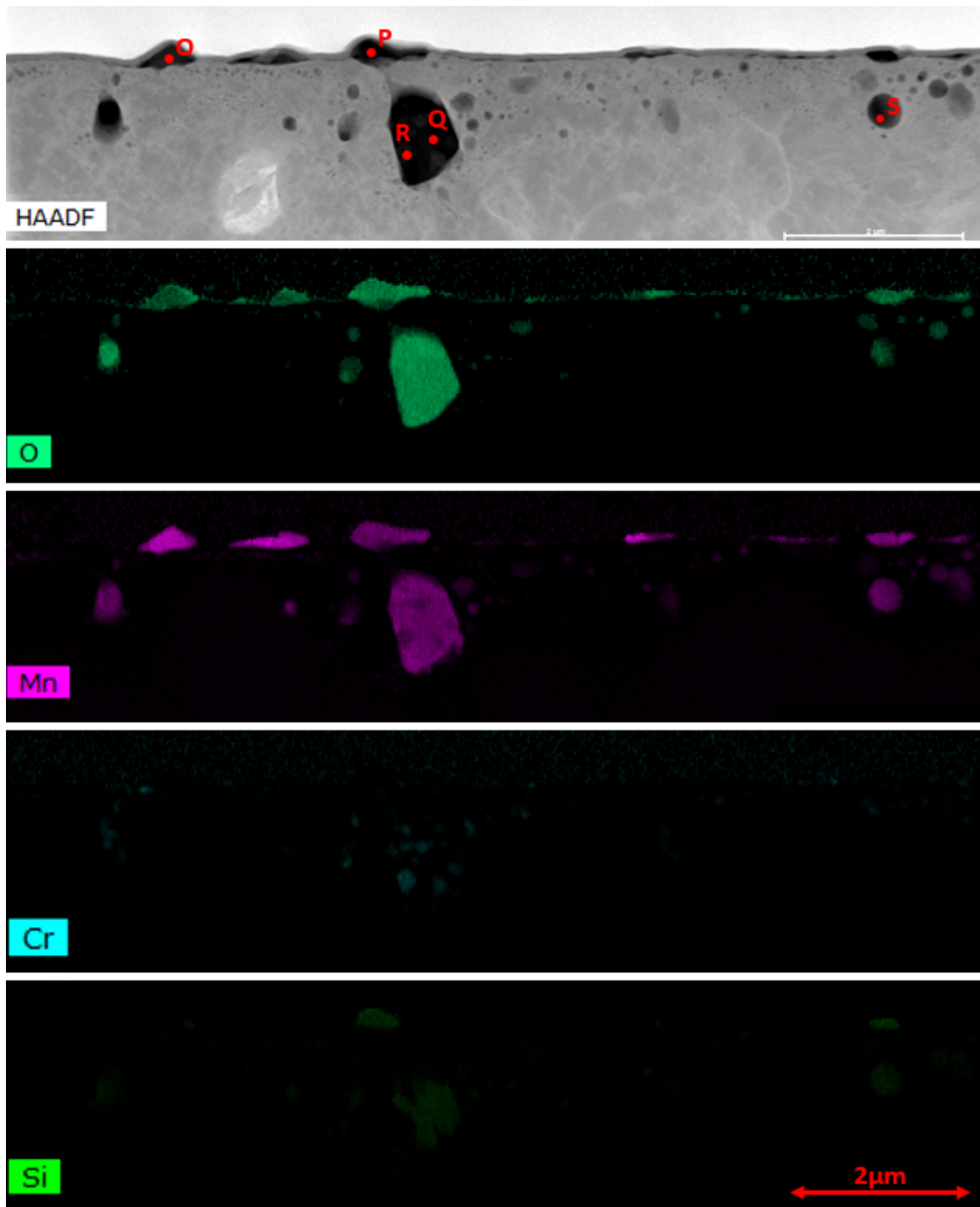


FIGURE 2.32 – Image STEM HAADF et cartographie EDS (de haut en bas : O, Mn, Cr et Si) de la surface oxydée de l'échantillon $T_{800}t_0^3$.

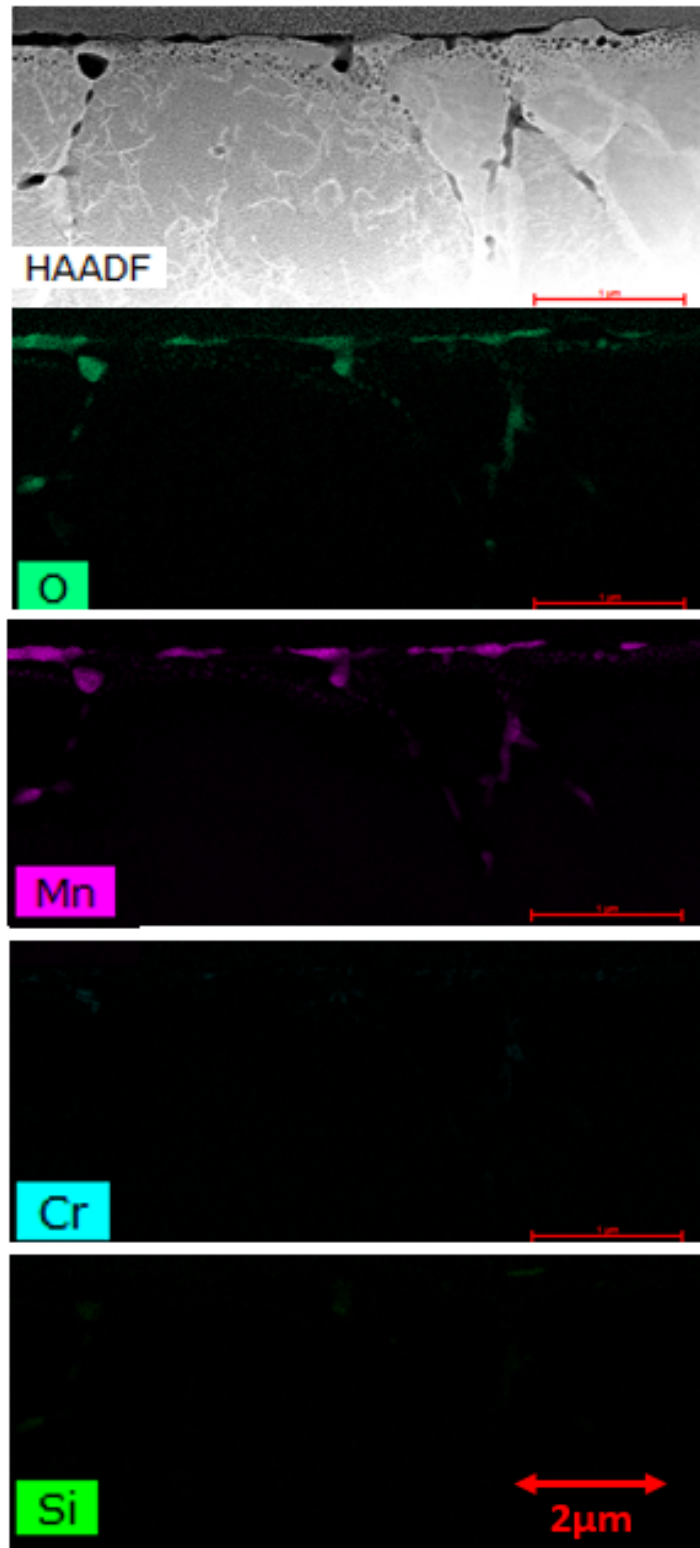


FIGURE 2.33 – Image STEM HAADF et cartographie EDS (de haut en bas : O, Mn, Cr et Si) de la surface oxydée de l'échantillon T_{750t_0} .

En comparant l'ensemble des données EDS, nous pouvons dire que l'oxyde de manganèse MnO est le principal oxyde sur les échantillons recuits. En effet, les zones riches en oxygène et manganèse sont identiques et superposables hormis quelques cas particuliers. Nous retrouvons également régulièrement des zones riches en chrome et en silicium à l'intérieur des oxydes de manganèse MnO. Comme pour les résultats de la SDL, les oxydes d'aluminium sont très minoritaires.

Les calculs des phases stables à l'équilibre thermodynamique réalisés dans la section 3.1 nous permettront de valider la nature des oxydes. Afin d'identifier expérimentalement la nature exacte des oxydes, il faudrait compléter l'étude par des analyses supplémentaires, telles que la diffraction des électrons sur les lames minces.

2.3.3 Évolution de l'oxydation au cours du temps

Nous allons dans le chapitre 3 développer des modèles simples à une dimension pour prévoir l'oxydation sélective et la décarburation dans notre acier. Le modèle 1D d'oxydation interne de Wagner [Rapp, 1965, Wagner, 1959] calcule la profondeur d'oxydation en fonction du temps. Or, nous avons vu précédemment que la profondeur d'oxydation n'était pas uniforme dans une section perpendiculaire à la surface oxydée (Fig. 2.21). Le modèle de Wagner ne prend pas en compte l'oxydation externe. Or, dans nos expériences, il se forme des particules d'oxyde externe dont le volume est élevé (Fig. 2.32 et 2.19). Pour pouvoir comparer les résultats d'un modèle simple de Wagner avec nos mesures, il faut déterminer des données quantitatives pour les oxydes externes et internes. C'est l'objet de ce paragraphe.

Dans la suite de cette partie, la nature des oxydes n'est pas prise en compte. Seules la morphologie globale des oxydes externes et leur position sont utilisées pour décrire la barrière d'oxydes formée en surface durant le recuit (§ 2.3.3.1). Nous calculerons ensuite une profondeur d'oxydation moyenne (§ 2.3.3.2).

2.3.3.1 Les oxydes externes

Les oxydes apparaissent avec une couleur plus sombre que la matrice sur les images HAADF (Fig. 2.34). Cela permet de les identifier par leur niveau de gris et de binariser l'image (image de la figure 2.35a mesurant environ 10 μm de large et une résolution d'environ 7 nm). Les oxydes externes et internes sont ainsi repérés et séparés du dépôt de Pt et de la matrice. Il faut ensuite réaliser un tri supplémentaire manuellement pour séparer les oxydes externes des oxydes internes présents sous la surface oxydée ou sous les oxydes externes (exemple fléché sur la figure 2.34).

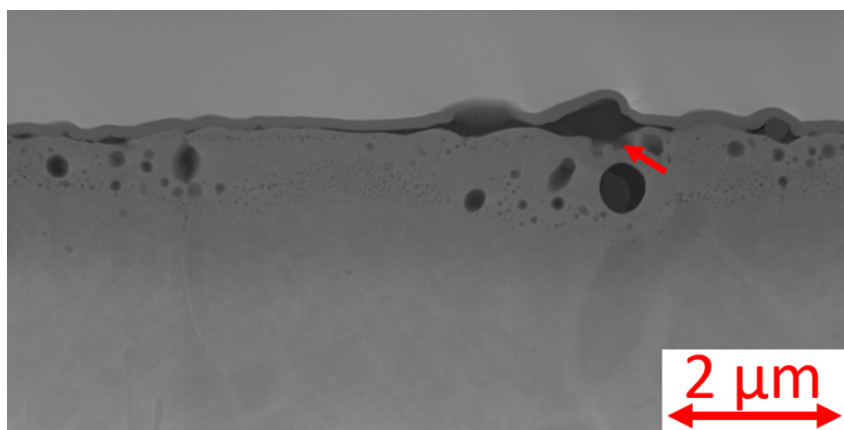


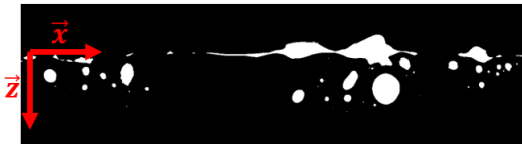
FIGURE 2.34 – Image HAADF d'une lame extraite sur l'échantillon $T_{800}t_{90}$. Les oxydes apparaissent en gris foncé, le dépôt protecteur de Pt en gris et la matrice de l'acier en gris clair. La flèche rouge représente une zone particulière où un oxyde interne et externe peuvent être confondus sur l'image.

L'image binarisée obtenue à la figure 2.35b nous permet de calculer deux grandeurs scalaires :

- Le taux de recouvrement, correspondant à la fraction de la surface de l'acier couverte d'oxydes. Il est mesuré en calculant le rapport entre la largeur où la hauteur des oxydes est non nulle et la largeur totale de la lame.
- La hauteur moyenne des oxydes externes. Il est possible de mesurer la hauteur des oxydes suivant la direction \vec{z} en fonction de la position sur l'axe \vec{x} de la lame mince en mesurant le nombre de pixels blancs sur chaque colonne de la matrice formée par l'image.

Le profil de l'oxydation externe obtenu à la figure 2.35 montre que la hauteur des oxydes n'est pas homogène sur la lame, c'est-à-dire que les oxydes ont des dimensions différentes suivant la direction \vec{z} .

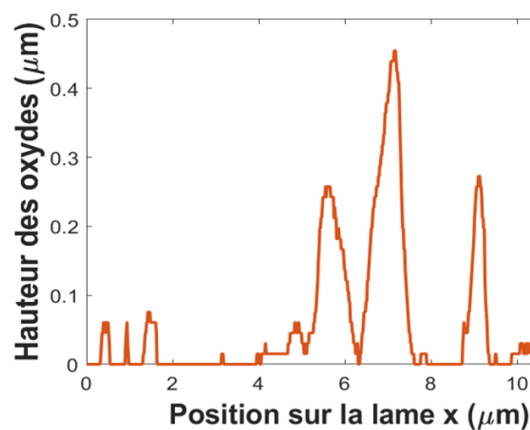
Dans le cas de la lame issue de l'échantillon $T_{800}t_{90}$, le taux de recouvrement est de 38.6 %_{at}, la taille des oxydes mesure entre 20 nm et 400 nm environ, pour une valeur moyenne de la hauteur des oxydes externes de 60 nm sur la surface. Ces deux valeurs sont des grandeurs scalaires permettant de décrire la surface oxydée d'un échantillon dans le cas d'un modèle 1D par exemple. Le taux de recouvrement peut être pris en compte comme une barrière physique qui limite le flux total d'atomes de O qui diffusent à l'intérieur de l'acier .



(a) Image binarisée de la figure 2.34 faisant apparaître les oxydes en blanc



(b) Sélection des oxydes externes sur l'image de la figure 2.35a



(c) Mesure de la hauteur des oxydes externes

FIGURE 2.35 – Hauteur des oxydes externes en fonction de la position suivant \vec{x} sur la lame issue de l'échantillon $T_{800}t_{90}$

La hauteur moyenne et le taux de recouvrement des oxydes externes ont été mesurés pour plusieurs lames, extraites sur des échantillons recuits à différents temps. Les

figures 2.36 et 2.37 regroupent les résultats obtenus sur l'ensemble des lames.

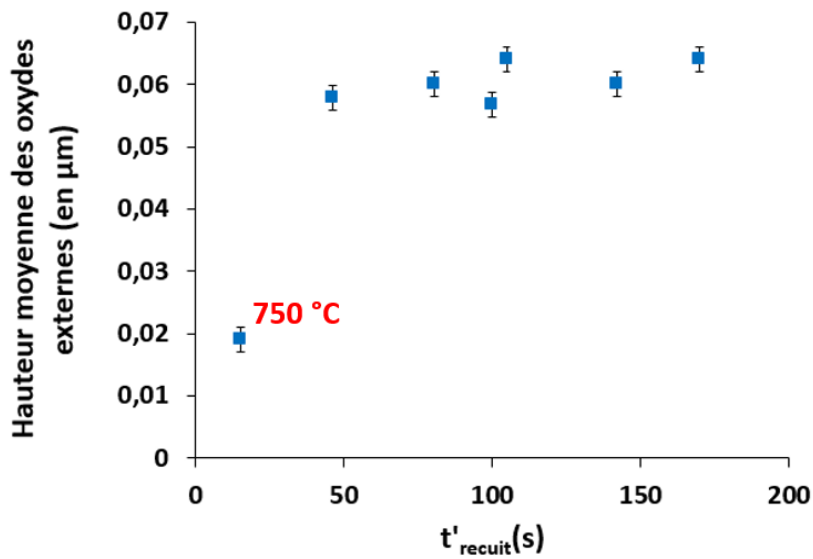


FIGURE 2.36 – Hauteur moyenne des oxydes externes en fonction du temps

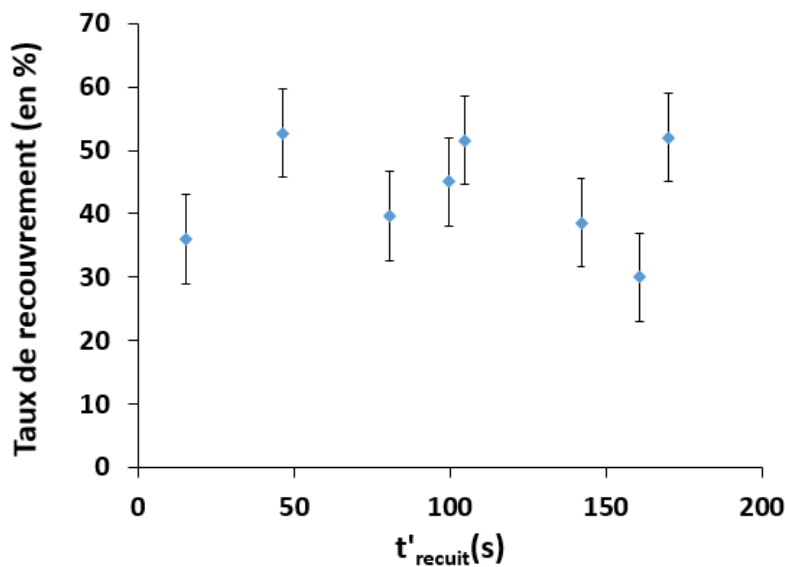


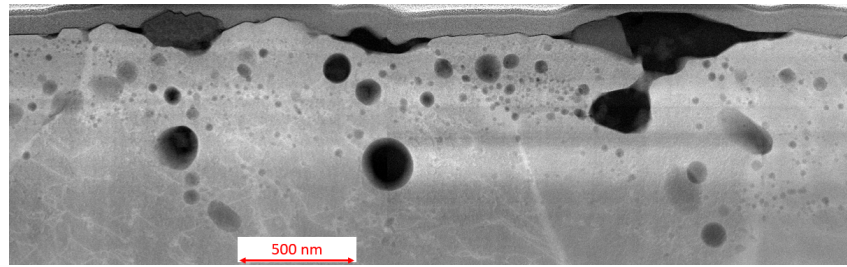
FIGURE 2.37 – Recouvrement des oxydes externes en fonction du temps

Le taux de recouvrement n'évolue pas en fonction du temps de recuit. Cependant, la hauteur moyenne des oxydes externes augmente durant les premières secondes avant de se stabiliser quand $t'_{recuit} > 50$ s.

2.3.3.2 La profondeur d'oxydation

Pour estimer la profondeur d'oxydation, on utilise les images HAADF couplées aux données collectées dans les cartographies EDS des lames minces. La zone oxydée est identifiée sur les images HAADF par comparaison avec les cartographies de l'oxygène pour trouver l'ensemble des oxydes. Il est très difficile d'appliquer des méthodes automatiques de traitement d'images sur les données obtenues avec le MET. Pour cette

raison, les zones oxydées ont été délimitées par un tracé manuel (inkscape) permettant de définir une bande oxydée partant de la surface de l'échantillon et englobant l'ensemble des oxydes. La zone oxydée ainsi délimitée apparaît en blanc sur la figure 2.38b.



(a) Image HAADF



(b) Identification de la zone oxydée sur l'échantillon

FIGURE 2.38 – Lame de l'échantillon recuit $T_{800}t_{60}^2$. (a) est une image HAADF réalisée au MET et (b) représente la zone comprenant l'ensemble des oxydes internes.

Avec cette méthode, il est possible de comptabiliser les oxydes internes et externes de manière indépendante. L'image 2.38b a ainsi été réalisée en ne prenant en compte que les oxydes internes. La ligne supérieure est tracée à l'interface oxydes externes / acier. Une fois que la couche oxydée est identifiée, on peut mesurer la profondeur d'oxydation locale, nommée p , comme sur la figure 2.38b en fonction de la position sur la lame suivant l'axe \vec{x} .

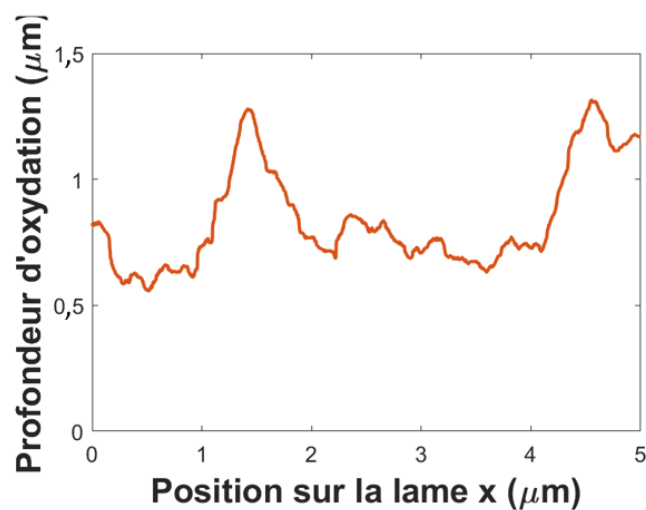


FIGURE 2.39 – Profil de la profondeur d'oxydation en fonction de la position x sur la lame mince (échantillon $T_{800}t_{60}^2$)

La valeur et la variation de la profondeur d'oxydation sur une lame mince extraite de l'échantillon recuit $T_{800}t_{60}^2$ est tracée sur la figure 2.39. La moyenne et l'écart-type de la profondeur d'oxydation sur la lame sont :

- Sans inclure les oxydes externes, $p = 0,89 \pm 0,29 \mu\text{m}$.
- En incluant les oxydes externes, $p = 0,95 \pm 0,32 \mu\text{m}$.

Trois autres méthodes ont été testées pour mesurer la profondeur d'oxydation à partir de mesures BSE et SDL (annexe A). Ces méthodes permettent des mesures sur des zones plus étendues que les lames MET mais ne permettent pas de dissocier les oxydes externes et internes. Pour cette raison, nous avons choisi d'exploiter les cartographies MET-EDS.

Nous allons donc, dans cette partie, nous appuyer uniquement sur la mesure de la profondeur d'oxydation obtenue avec les cartographies MET-EDS. Les résultats affichés sur les figures 2.40 et 2.41 montrent l'évolution de la profondeur d'oxydation en fonction du temps de recuit t'_{recuit} , sans et avec la contribution des oxydes externes.

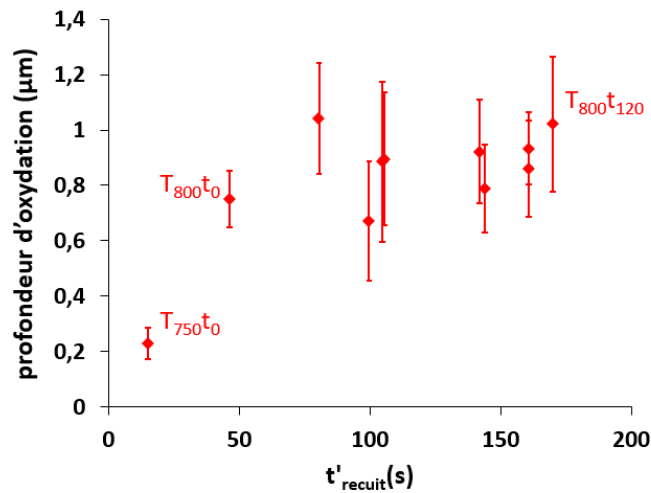


FIGURE 2.40 – Profondeur d'oxydation en fonction du temps de recuit sans prendre en compte les oxydes externes

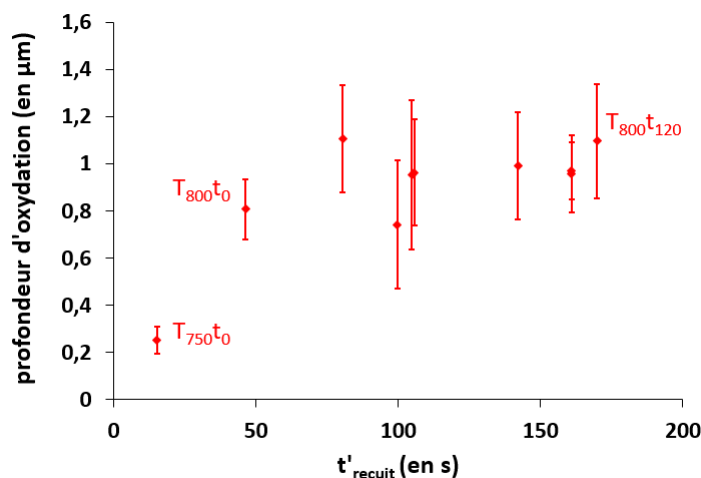


FIGURE 2.41 – Profondeur d'oxydation en fonction du temps de recuit en prenant en compte les oxydes externes

La profondeur d'oxydation augmente rapidement durant les premiers instants du recuit pour des temps, comptés à partir de $727\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig. 2.5), inférieurs à 80 s. La profondeur d'oxydation atteint ensuite un plateau. La limite de la profondeur d'oxydation mesurée est d'environ $1\text{ }\mu\text{m}$. Les mesures SDL avait montré la même tendance avec des profils identique pour $t_{\text{recuit}} > 60\text{ s}$ c'est-à-dire $t'_{\text{recuit}} > 100\text{ s}$ (§ 2.3.2.1). Le front d'oxydation atteint cependant une valeur de $1,4\text{ }\mu\text{m}$, l'écart de mesure correspondant aux différences entre les deux méthodes de caractérisation.

Ces résultats sont du même ordre de grandeur que ceux de la littérature. Par exemple, [Wu and Zhang, 2020] obtiennent des profondeurs d'oxydation de $2,5\text{ }\mu\text{m}$ pour un échantillon similaire. [Seyed Mousavi et al., 2019] observent une profondeur d'environ $1,2\text{ }\mu\text{m}$ pour un échantillon recuit à $840\text{ }^{\circ}\text{C}$ durant 120 s. Cependant, aucun plateau n'est observé sur l'évolution de la profondeur d'oxydation en fonction du temps de recuit, la profondeur d'oxydation continue à augmenter.

L'échantillon $T_{750}t_0$ est oxydé sur une profondeur d'environ $0,23\text{ }\mu\text{m}$, la profondeur d'oxydation atteint alors 23 % de l'évolution maximale d'un échantillon recuit durant 120 s à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cette remarque montre l'importance d'observer le phénomène d'oxydation avant d'atteindre l'isotherme du recuit à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. L'utilisation du paramètre t'_{recuit} permet d'observer l'évolution temporelle de la profondeur d'oxydation tout en prenant en compte les échantillons recuits à des températures inférieures à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.3.4 Bilan de l'oxydation sélective

La figure 2.42 synthétise les observations réalisées sur les échantillons recuits à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les oxydes de manganèse constituent majoritairement les oxydes internes et externes. Nous avons trouvé également de faibles quantités de chrome et de silicium. La couche oxydée est un ensemble de particules sphériques, concentrées sur une épaisseur d'environ $1\text{ }\mu\text{m}$, pour des échantillons ayant un temps de recuit, compté à partir de $727\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t'_{\text{recuit}} > 60\text{ s}$. Les oxydes internes peuvent atteindre des dimensions de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres et sont répartis de manière aléatoire dans la couche d'acier oxydée. Les oxydes externes sont répartis uniformément sur l'ensemble de la surface de l'échantillon. Les plus grands ont un diamètre compris entre 100 nm et $1\text{ }\mu\text{m}$. Les plus petits oxydes externes, de plusieurs dizaines de nanomètres de diamètre, se trouvent préférentiellement dans les creux des facettes. Le front d'oxydation n'est pas parallèle à la surface. La profondeur d'oxydation varie en fonction de la position sur l'échantillon sans qu'il ait été possible de la relier à des orientations de grains particulières.

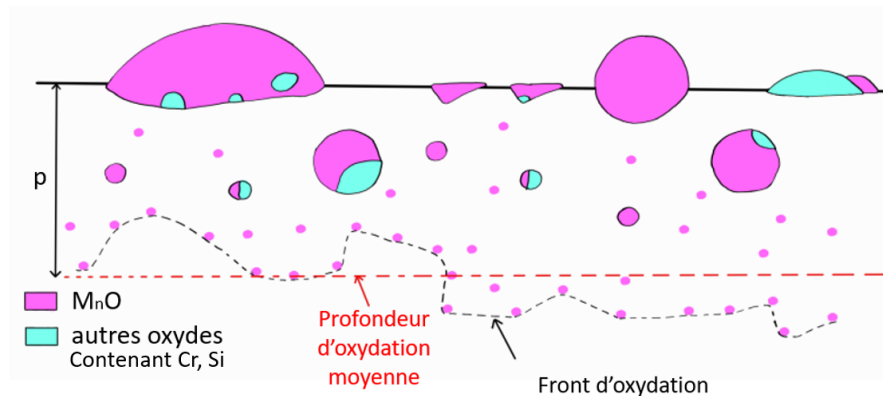


FIGURE 2.42 – Schéma bilan de la couche oxydée

L'évolution de la profondeur d'oxydation et de la taille des oxydes externes semble fortement ralentie à partir du moment où le recuit atteint le plateau à 800 °C.

Les oxydes ont des propriétés différentes de la matrice ferritique. Pour ces raisons, le matériau va se comporter différemment durant l'évolution de l'oxydation. En particulier, la diffusion de l'oxygène vers le cœur du matériau ou la diffusion du carbone vers la surface peuvent d'être ralenties par le taux d'occupation des oxydes qui sont des barrières physiques à la diffusion. Les variations de la profondeur d'oxydation risquent donc d'impacter les phénomènes de diffusion en favorisant des chemins préférentiels dans les zones où la profondeur d'oxydation est la plus faible, ou où la densité volumique des oxydes est la plus faible.

2.4 La décarburation

2.4.1 Mesures de la profondeur de décarburation

Nous savons que la martensite ne se forme que si [Tasan et al. \[2015\]](#) :

- la plage de températures permet de former suffisamment d'austénite ;
- la trempe est assez rapide pour former la phase martensitique, métastable ;
- la concentration de carbone dans la phase austénitique est suffisante pour former la martensite.

Les deux premiers points sont assurés par les conditions de recuit à 800 °C. L'absence de martensite sur la section polie sera donc justifiée par un manque de carbone dû à la décarburation. La couche décarburée (zone claire) est observable en haut de l'image de la figure 2.43. Cette zone est composée de ferrite (§ 2.2). L'objectif de la mesure de la profondeur de décarburation est d'identifier la position où nous observons des grains de martensite.

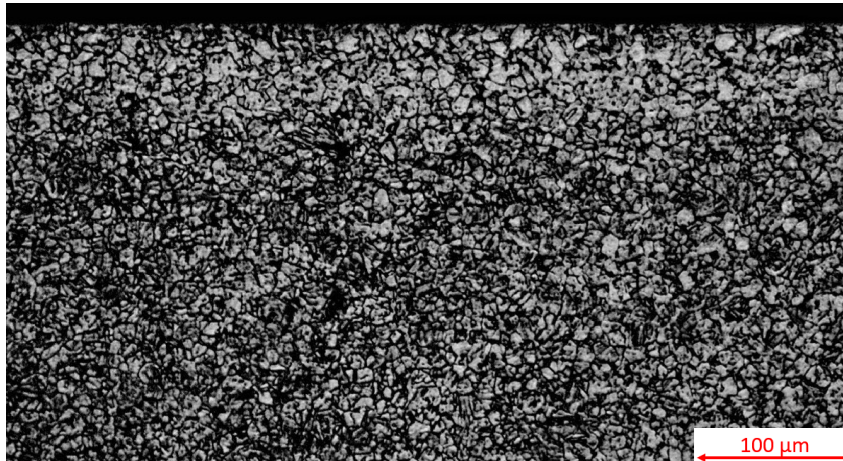


FIGURE 2.43 – Image optique d'une grande section polie de l'échantillon $T_{800}t_{120}^1$. Une attaque Nital fait apparaître en noir les joints de grains et la phase martensitique de l'acier dual phase.

Nous pouvons tracer la valeur moyenne du niveau de gris associée à chaque ligne de pixels de l'image optique, de $600\ \mu\text{m}$ de large et d'une résolution de $0,25\ \mu\text{m}$, correspondant à une profondeur dans l'échantillon (figure 2.44). Dans notre cas, la valeur moyenne du niveau de gris au cœur du matériau (zone martensitique) est de $71,7 \pm 10,0$ sur 255. Cette valeur est notée ng_∞ . La zone décarburrée, plus claire, proche de la surface oxydée (profondeur = 0), a un niveau de gris moyen supérieur à cette valeur. Pour une estimation de la profondeur de décarburation, nous avons choisi la profondeur où le niveau de gris atteint la valeur médiane entre ng_∞ et le niveau maximal atteint dans la zone décarburrée.

Nous obtenons dans le cas de l'échantillon $T_{800}t_{120}^1$, une profondeur de $61,4\ \mu\text{m}$ pour la profondeur de décarburation.

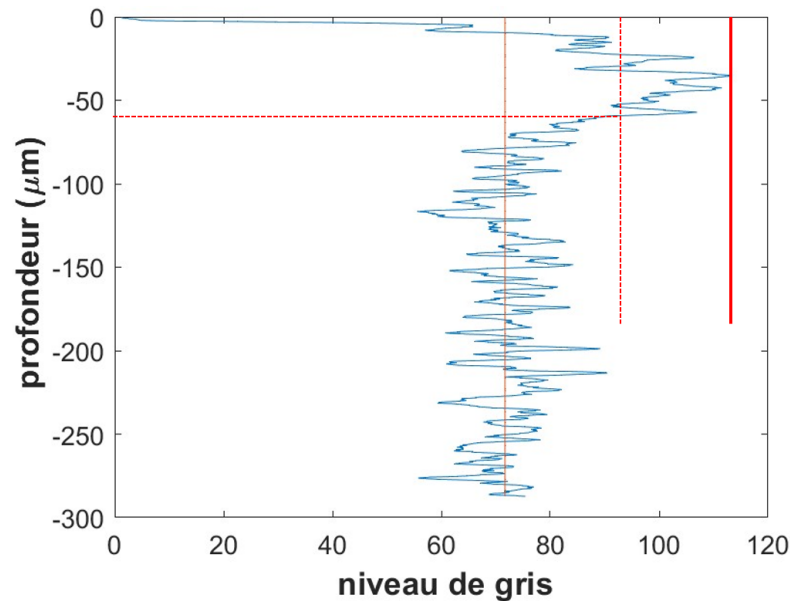


FIGURE 2.44 – Évolution du niveau de gris moyen en fonction de la profondeur sur l'image 2.43
La ligne horizontale en pointillés rouges représente la valeur de la profondeur d'oxydation mesurée (échantillon $T_{800}t_{120}^1$).

2.4.2 Évolution de la profondeur de décarburation en fonction du temps

La figure 2.45 présente la profondeur de décarburation en fonction du temps de recuit, t'_{recuit} . La profondeur de décarburation augmente avec la durée du recuit. Sans recuit, l'échantillon n'est pas décarburré. Cela veut dire que la profondeur de décarburation évolue rapidement sur la phase de chauffe de l'échantillon, entre 0 et $40\ \mu\text{m}$ (Fig. 2.45). Nous pouvons aussi remarquer que la profondeur de décarburation d'un échantillon recuit durant 120 s a en réalité atteint 67 % de sa valeur avant même que l'échantillon n'atteigne les $800\ ^\circ\text{C}$.

Contrairement à l'acier présenté par [Tasan et al. \[2015\]](#) contenant initialement 40 %_{vol} de perlite et 60 %_{vol} de ferrite, notre acier est presque complètement ferritique. Lors de l'étape de chauffe puis de maintien à $800\ ^\circ\text{C}$, la transformation de $\alpha \rightarrow \gamma$ se produit principalement aux joints de grains ferrite/ferrite. La croissance de γ est limitée par la diffusion du C dans la ferrite tant que $T < A_{C3}$ et est donc probablement très lente.

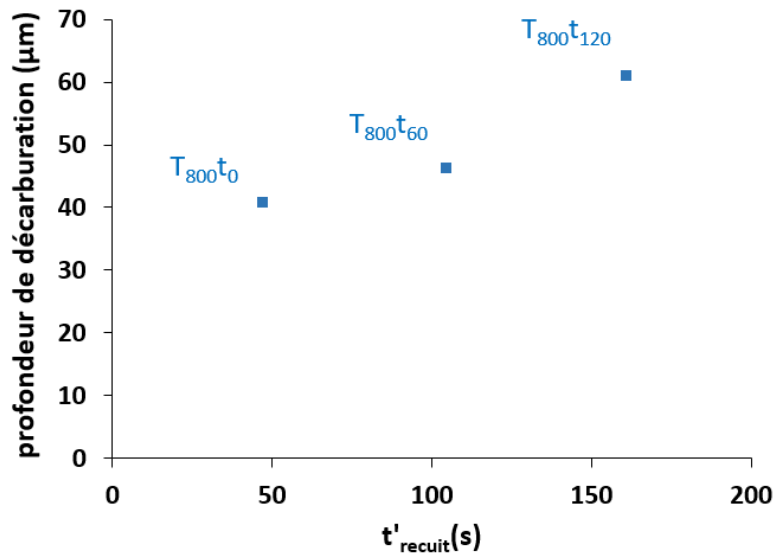


FIGURE 2.45 – Profondeur de décarburation en fonction du temps de recuit t'_{recuit}

2.5 Bilan général

La figure 2.46 superpose les résultats de profondeur de décarburation (axe bleu à gauche) et de profondeur d'oxydation (axe rouge à droite) présentés précédemment. La barrière d'oxyde formée à la surface est caractérisée par sa profondeur d'oxydation moyenne. Elle évolue durant le recuit et semble atteindre une limite d'environ $1 \mu\text{m}$ dans les premiers instants où l'échantillon atteint la température de $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

La mesure de la décarburation montre une évolution ralentie après avoir atteint plusieurs dizaines de micromètres la première minute. Cependant, contrairement à l'oxydation, plus le temps de recuit est élevé, plus la profondeur de décarburation augmente (figure 2.46).

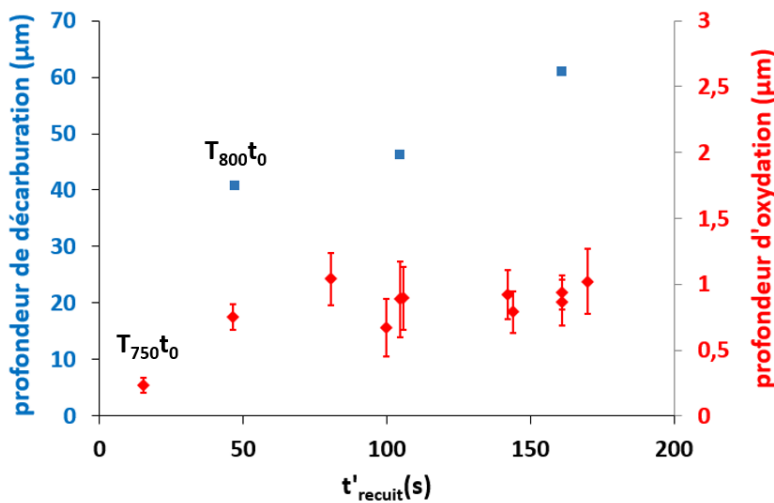


FIGURE 2.46 – Bilan de la profondeur d'oxydation et de décarburation en fonction du temps

Finalement, la décarburation et l'oxydation semblent se passer rapidement durant la montée en température de l'échantillon avant même d'atteindre le plateau à $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Cependant tandis que le front d'oxydation semble stagner, le front de décarburation continue à progresser.

Il sera donc intéressant de savoir si les modèles de diffusion et d'oxydation pourraient prédire ce comportement. Avons-nous ici un couplage entre les deux phénomènes? Ce sera l'objet du chapitre 3.

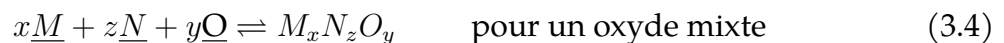
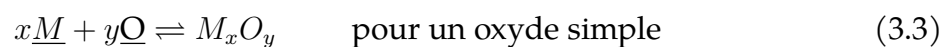
Modélisation de l'oxydation sélective et de la décarburation durant le recuit

Le chapitre 2 nous a permis de mesurer la variation de la profondeur d'oxydation et de décarburation au cours du temps pendant un recuit à 800 °C. L'objectif est à présent de comparer nos résultats aux modèles de la littérature afin de comprendre les mécanisme d'oxydation et de diffusion des éléments d'alliage.

3.1 Équilibres thermodynamiques

De manière à justifier les résultats des caractérisations chimiques obtenues à l'aide des cartographies EDX, il faut tout d'abord étudier les équilibres thermodynamiques dans le système acier dual phase/atmosphère gazeuse choisi.

Nous avons vu dans le sous chapitre 1.3 que l'on suppose en général qu'un équilibre thermodynamique s'installe sur la surface de l'acier avec l'atmosphère gazeuse, à savoir :



Nous avons déjà décrit les lois thermodynamiques qui réagissent l'équilibre 3.1 (§ 1.3.3.2). Nous allons ici donner les lois de la littérature pour la concentration de l'oxygène dissous dans l'acier (§ 3.1.1), pour les produits de solubilité des oxydes simples et mixtes (§ 3.1.2) et pour la consommation du C (§ 3.1.3).

3.1.1 Estimation de la concentration d'oxygène dissous dans l'acier

Nous avons vu dans le chapitre 2 que l'oxydation sélective se produit dans la zone ferritique de surface qui se forme suite à la décarburation. De ce fait, nous ne détaillerons que les données de loi de solubilité de l'oxygène dans la ferrite α .

À notre connaissance, les mesures de la concentration de O dissous n'existent que pour le fer pur et sont estimées dans ce cas avec l'équation suivante [Huin et al., 2005, Onishi et al., 2010, Swisher and Turkdogan, 1967] :

$$\log \left(\frac{1}{[\text{O}]_{ppm}^{eq}} \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \right)^{\frac{1}{2}} \right) = A + \frac{B}{T} \quad (3.7)$$

avec $[\text{O}]_{ppm}^{eq}$ la concentration d'oxygène dissous dans le fer pur α exprimée en ppm, A et B sont des constantes thermodynamiques, p° est la pression standard (1 atm), T la température en K.

Les constantes A et B sont obtenues expérimentalement dans la littérature. Trois exemples sont énumérés dans le tableau 3.1.

référence	[Swisher and Turkdogan, 1967]	[Huin et al., 2005]	[Onishi et al., 2010]
A	-1.78	-1	-1.44
B (en K^{-1})	-8127	-9398	-8460

TABLE 3.1 – Valeurs des constantes de l'équation d'équilibre 3.7 pour estimer la solubilité de l'oxygène dans le fer pur α en fonction de la température.

L'équation 3.7 permet d'estimer la valeur de la concentration d'oxygène dissous dans le fer pur α en fonction des paramètres de recuit, T , p_{H_2} et $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}$ en supposant que le gaz est à l'équilibre thermodynamique. En effet, connaissant le point de rosée et la température, on peut déterminer $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}$ avec l'équation 1.1 puis P_{O_2} pour P_{H_2} choisie avec l'équation 1.9. La figure 3.1 permet de comparer les résultats des trois équipes [Huin et al., 2005, Onishi et al., 2010, Swisher and Turkdogan, 1967] dans notre cas (N_2 -5 %_{vol} H_2 , DP = 0 °C c'est-à-dire $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0060$ atm et $p_{\text{H}_2} = 0,0497$ atm).

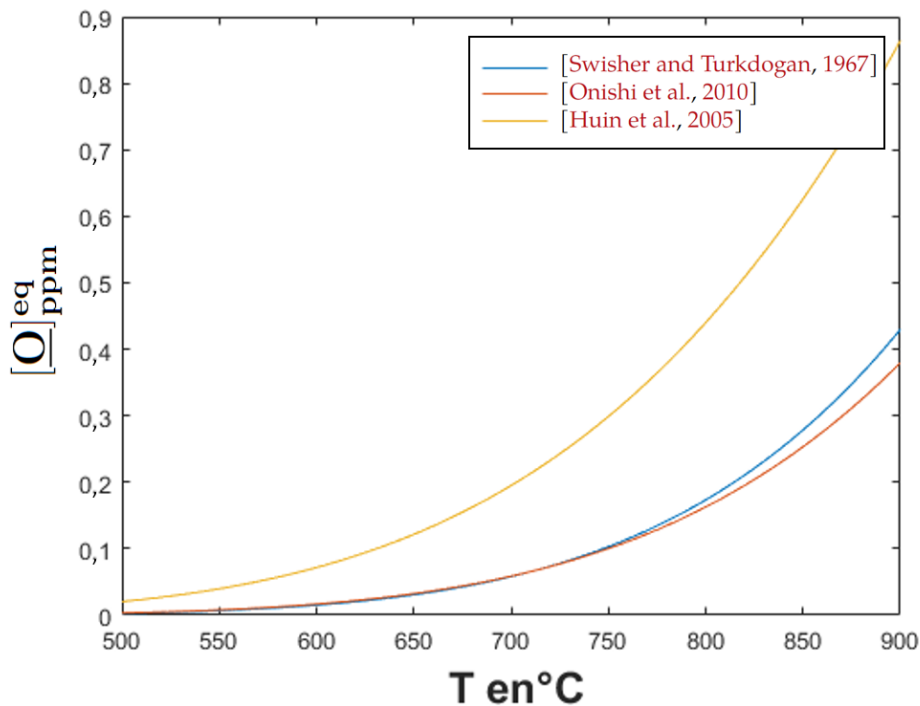
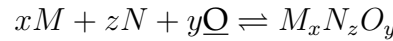


FIGURE 3.1 – Concentration d'oxygène dissous à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température dans le cas d'une atmosphère N_2 -5 %_{vol} H_2 et DP = 0 °C.

Pour une température de recuit de 800 °C et un point de rosée de 0 °C dans N₂-5 %_{vol}H₂, on estime une quantité de 0,44 ppm d'oxygène dissous à la surface du fer α pur dans le cas de [Huin et al. \[2005\]](#) et de 0,16 ppm dans le cas de [Onishi et al. \[2010\]](#) et [Swisher and Turkdogan \[1967\]](#). Ces valeurs sont très faibles, difficiles à mesurer, ce qui explique les différences entre les sources. Pour nos calculs, nous utiliserons la loi proposée par [Huin et al. \[2005\]](#) qui donne des estimations des profondeurs d'oxydation plus en accord avec nos mesures du fait d'une source d'O dissous plus importante (§ 3.2).

3.1.2 Oxydes solides en équilibre

Dans le cas de la formation d'un oxyde mixte, nous pouvons écrire :



où M et N sont deux éléments de l'acier, \underline{O} l'oxygène dissous et $M_xN_zO_y$ l'oxyde formé. Cette écriture générale prend également en compte les oxydes simples si l'un des coefficients stœchiométriques est égal à 0 ($y=0$).

Il est alors possible de prévoir si l'oxydation se produit en calculant l'enthalpie libre de réaction, $\Delta_r G_{M_xN_zO_y}$, à l'aide de la loi d'action de masse.

$$\Delta_r G_{M_xN_zO_y} = \Delta_r G_{M_xN_zO_y}^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{M_xN_zO_y}}{a_M^x \cdot a_N^z \cdot a_O^y} \right) \quad (3.8)$$

a_M , a_N , a_O et $a_{M_xN_zO_y}$ sont respectivement les activités des éléments d'alliage M et N, de l'oxygène et de l'oxyde formé $M_xN_zO_y$. R est la constante des gaz parfaits et T la température en K. $\Delta_r G_{M_xN_zO_y}^\circ$ est l'énergie de Gibbs standard de l'oxyde $M_xN_zO_y$. $a_{M_xN_zO_y} = 1$, car on considère que l'oxyde formé est pur.

L'oxydation se produit si $\Delta_r G \leq 0$, c'est-à-dire d'après l'équation 3.8, si :

$$\Delta_r G_{M_xN_zO_y}^\circ - RT \ln(a_M^x \cdot a_N^z \cdot a_O^y) \leq 0 \quad (3.9)$$

L'activité des éléments dissous dans la ferrite s'écrit $a_M = \gamma_M x_M$ avec γ_M le coefficient d'activité de M (qui peut aussi être N ou O) et x_M la fraction molaire de M. Finalement, on obtient que l'oxyde est thermodynamiquement stable si :

$$\ln(x_M^x x_N^z x_O^y) \geq \frac{\Delta_r G_{M_xN_zO_y}^\circ}{RT} - x \ln \gamma_M - z \ln \gamma_N - y \ln \gamma_O \quad (3.10)$$

Le produit $x_M^x x_N^z x_O^y$ doit être comparé au produit de solubilité de l'oxyde, estimé à partir du membre de droite de cette inégalité. Dans le domaine du recuit continu, les produits de solubilité trouvés dans la littérature sont plutôt exprimés en utilisant les fractions massiques des éléments dissous dans l'acier, w_M , w_N et w_O . Le lien entre les fractions molaires et massiques est :

$$x_M = \frac{\frac{w_M}{M_M}}{\sum_i \frac{w_i}{M_i}} \quad (3.11)$$

avec M_M la masse molaire de l'élément M. Si, comme dans notre acier, les éléments d'addition sont peu concentrés, on peut écrire en première approximation :

$$x_M \approx \frac{M_{Fe}}{M_M} w_M \quad (3.12)$$

Dans ce cas, l'oxyde est thermodynamiquement stable si :

$$w_M^x w_N^z w_O^y \geq K_{M_x N_z O_y} \quad (3.13)$$

avec

$$\ln(K_{M_x N_z O_y}) = \frac{\Delta G_{M_x N_z O_y}^\circ}{RT} - x \ln \gamma_M - z \ln \gamma_N - y \ln \gamma_O - \ln \left(\frac{M_{Fe}^{x+y+z}}{M_M^x M_N^z M_O^y} \right) \quad (3.14)$$

Pour obtenir la valeur des produits de solubilité $K_{M_x N_z O_y}$, il faut connaître les coefficients d'activité des éléments dissous dans l'acier. Comme pour l'oxygène dissous (§ 3.1.1), nous ne devons connaître ces coefficients d'activité que dans la ferrite α puisque les oxydes se forment dans la zone ferritique décarburee. Les produits de solubilité rapportés dans la littérature [Gaye, 1995, Huin et al., 2005] sont fondés sur des calculs de coefficients d'activité à partir de modèles de solutions binaires Fe–M dans l'approximation de Henry, c'est-à-dire pour des solutions diluées. Dans ce cas, les coefficients d'activité sont fonction de la température seule. Nous adopterons ces hypothèses pour nos calculs également. Pour aller plus loin et augmenter la précision de ces calculs, il faudrait recalculer les coefficients d'activité en fonction de la composition des éléments d'addition pour prendre en compte leurs éventuelles interactions.

Nous avons vu dans le chapitre 2 que l'oxyde de manganèse MnO est majoritairement observé au sein de nos échantillons. Le produit de solubilité de MnO, exprimé en ppm², est donné par :

$$\log(K_{MnO}) = 10,95 - \frac{10830}{T} \quad [\text{Huin et al., 2005}] \quad (3.15)$$

En reprenant l'équation 3.13, le manganèse s'oxyde si :

$$\log([M_n]) + \log([O]) \geq \log(K_{MnO}) \quad (3.16)$$

$[M_n]$ et $[O]$ sont exprimées en ppm.

La concentration de manganèse dans l'acier étudiée est de 2,5 %_{mass}. On peut déterminer la concentration minimale d'oxygène dissous dans l'acier pour former un oxyde de manganèse à une température donnée.

Pour une température de 800°C, la concentration minimale d'oxygène dissous pour former des oxydes de manganèse MnO est de $2,89 \times 10^{-4}$ ppm.

Cette valeur est inférieure aux 0,44 ppm de la solubilité de l'oxygène dans Fe α calculée au § 3.1.1. Cela veut donc dire que les conditions de recuit favorisent la formation de MnO. Mn diffuse vers la surface de l'acier et s'y oxyde.

Le produit de solubilité de Cr₂O₃ est donnée par [Gaye, 1995] :

$$\log(K_{Cr_2O_3}) = -\frac{33100}{T} + 29,97 \quad (3.17)$$

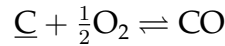
$$2\log([C_r]) + 3\log([O]) \geq \log(K_{Cr_2O_3}) \quad (3.18)$$

$[C_r]$ et $[O]$ sont exprimées en ppm. Pour la teneur de 0,3 %_{mass} de Cr, Cr₂O₃ est stable si la teneur en O dissous dans la ferrite est supérieure à $2,46 \times 10^{-3}$ ppm, ce qui est bien le cas dans nos conditions de recuit.

Finalement, d'après les données thermodynamiques trouvées dans la littérature, les oxydes MnO et Cr₂O₃ sont stables dans les conditions de recuit utilisées. Ils peuvent donc se former à la surface de l'acier.

3.1.3 Formation de CO

Considérons la réaction de formation du CO à partir du C dissous en surface de l'acier.



La variation d'enthalpie libre de cette réaction est :

$$\Delta_r G = \Delta_r G_{CO}^\circ + RT \ln \left(\frac{p_{CO}}{a_C p_{O_2}^{\frac{1}{2}} p^\circ^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (3.19)$$

L'enthalpie libre standard de cette réaction $\Delta_r G_{CO}^\circ$ se trouve dans le § 1.4.1. L'activité du C s'écrit $a_C = \gamma_C x_C$ avec γ_C le coefficient d'activité du C et x_C la fraction molaire du C dans la ferrite ou l'austénite. Il se forme du CO si $\Delta_r G \leq 0$ c'est-à-dire si :

$$\ln \left(\frac{p_{CO}}{p^\circ} \right) \leq \ln \left(\gamma_C x_C \left(\frac{p_{O_2}}{p^\circ} \right)^{\frac{1}{2}} \right) - \frac{\Delta_r G_{CO}^\circ}{RT} \quad (3.20)$$

On trouve γ_C dans la ferrite α et dans l'austénite γ d'alliage binaire Fe-C dans la littérature [Ban-Ya et al., 1970, Lobo and Geiger, 1976] avec le C graphite comme état de référence (Tableau 3.2)

Référence	Phase	Coefficient d'activité du C (référence C graphite)	Température
[Lobo and Geiger, 1976]	Fe α	$\log \gamma_C^{Fe\alpha} = \frac{5846}{T} - 2,687$	[680 ; 845 °C]
[Ban-Ya et al., 1970]	Fe γ	$\log \gamma_C^{Fe\gamma} = \frac{3770}{T} + 2,72 \log(T) - 10,525 + \frac{3860}{T} \frac{x_C}{1-x_C} + \log \left(\frac{x_C}{1-2x_C} \right)$ avec x_C la fraction molaire de C	[900 ; 1 400 °C]

TABLE 3.2 – Coefficient d'activité du carbone dans la ferrite et dans l'austénite en fonction de la température

Dans nos conditions de recuit, $p_{O_2} = 6 \times 10^{-21}$ atm à 800 °C et $x_C = 0,0032$. D'après le paragraphe 1.2.1, l'acier est composé de ferrite et d'austénite de composition respective 27 et 73 %_{mass}. Nous calculons le coefficient d'activité $\gamma_C^{Fe\alpha} = 576$ dans la ferrite. Pour l'austénite, en supposant qu'elle contient une fraction molaire de C de l'ordre de 0,0032 (composition de l'acier), $\gamma_C^{Fe\gamma} \approx 0,0563$. À 800 °C, la ferrite α se décarbure si $p_{CO} \leq 1,48$ atm et l'austénite γ si $p_{CO} \leq 1,43 \times 10^{-4}$ atm.

3.2 Évolution de la profondeur d'oxydation

Nous avons vu avec les mesures du chapitre 2 que l'oxydation sélective a lieu sous la surface de l'acier (en interne). La prise en compte de la diffusion de l'oxygène et des éléments d'addition qui s'oxydent permet d'estimer l'évolution de la profondeur d'oxydation en fonction du temps de recuit.

3.2.1 Diffusion des éléments dans un milieu solide

La problématique de l'oxydation sélective des tôles d'acier est basée sur deux principes :

- la diffusion des éléments d'alliage du cœur de l'acier vers la surface et de l'oxygène de la surface vers le cœur de l'acier ;
- l'équilibre chimique qui régit la formation des oxydes (§ 3.1).

La loi de Fick permet de modéliser la diffusion d'un élément chimique en fonction de son coefficient de diffusion dans l'hypothèse d'une solution solide peu concentrée. La densité de flux de l'élément en question est proportionnelle au gradient de sa concentration C :

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}C \quad (3.21)$$

En régime instationnaire, l'équation de continuité donne :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0 \quad (3.22)$$

Pour notre étude, nous allons nous placer en géométrie plane en une dimension z perpendiculaire à la surface de l'acier. Nous supposons également que la diffusivité des éléments ne dépend pas de z . Dans ce cas, nous pouvons écrire à l'aide des équations 3.22 et 3.21

$$\frac{\partial C(z, t)}{\partial t} - D \frac{\partial^2 C(z, t)}{\partial z^2} = 0 \quad (3.23)$$

avec z la profondeur telle que $z=0$ est la surface de l'échantillon, C est la concentration en mol m⁻³. On utilisera la même équation en remplaçant C par w la fraction massique en ppm de l'élément considéré. L'équation 3.23 fait intervenir la fraction massique en ppm, n'est valable que si la concentration en cet élément est suffisamment faible pour pouvoir faire l'approximation suivante $C_M \approx \frac{w_M}{M_M} \rho$ où ρ est la masse volumique de l'acier supposé constante, M_M est la masse molaire de M et w_M est la fraction massique de M.

3.2.2 Solution analytique de Wagner

[Rapp, 1965, Wagner, 1959]

Nous avons rappelé Le modèle de Wagner au chapitre 1. Ce modèle repose sur la résolution de l'équation 3.23 pour l'oxygène et l'élément M qui s'oxyde avec les conditions initiales et aux limites rappelées au paragraphe 1.3.2.

La solution analytique repose sur les hypothèses suivantes :

- L'alliage est binaire et seul M s'oxyde avec O.
- La réaction est totale car le produit de solubilité de l'oxyde formé est très faible ($K_{MO_r} = w_M w_O^r$). Le front d'oxydation définit une profondeur $\xi(t)$ séparant le matériau en deux parties : pour $z < \xi(t)$, M est présent uniquement sous forme d'oxyde. Pour $z > \xi(t)$, la concentration de O est nulle.
- La diffusion se passe dans des conditions isothermes.

Nous avons vu que, dans nos expériences, le manganèse est l'élément qui s'oxyde majoritairement (chapitre 2). Pour cette raison, nous allons modéliser l'oxydation sélective du manganèse à 800 °C. De plus, la profondeur d'oxydation est petite devant la profondeur de décarburation. D'après nos observations, l'oxydation sélective se produit donc dans la zone ferritique décarburee en surface (Fig. 2.46). D'après les calculs thermodynamiques du § 1.2.1, cette zone ferritique contient très peu de C à 800 °C (moins de 0,018 %_{mass}). Même s'il peut rester des éléments d'addition en solution dans la ferrite (comme le Cr), nous allons simplifier notre système à un alliage binaire Fe-Mn (2,5 %_{mass}). Dans un premier temps, nous allons résoudre le problème de diffusion

dans des conditions isothermes à 800 °C. Dans ce cas, la solution du modèle de Wagner est analytique.

Le modèle de Wagner définit le front d'oxydation à la profondeur $\xi(t)$, telle que :

$$\xi(t) = 2\beta(D_O t)^{\frac{1}{2}} \quad (3.24)$$

β est un paramètre sans dimension à calculer.

L'équation 3.23 appliquée à l'oxygène et à Mn permet d'exprimer la concentration des éléments en fonction de la profondeur dans l'échantillon.

$$\begin{cases} \frac{w_O(z, t)}{[O]^{eq}} = 1 - \frac{erf(\frac{z}{2\sqrt{D_O t}})}{erf(\beta)} & \text{si } 0 \leq z \leq \xi(t) \\ \frac{w_{Mn}(z, t)}{w_{Mn}^0} = 1 - \frac{erfc(\frac{z}{2\sqrt{D_{Mn} t}})}{erfc(\beta\sqrt{\frac{D_O}{D_{Mn}}})} & \text{si } z \geq \xi(t) \end{cases} \quad (3.25)$$

avec $[O]^{eq}$ la concentration d'oxygène dissous, w_{Mn}^0 la concentration à cœur de l'élément oxydé, D_{Mn} le coefficient de diffusion du Mn dans le fer α , $erf()$ est la fonction d'erreur et $erfc()$ la fonction d'erreur complémentaire telle que $erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ et $erfc(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt$

Il est alors possible de déterminer la variation de la profondeur d'oxydation en fonction du temps dans le cas d'une isotherme en résolvant l'équation suivante d'inconnue β :

$$\frac{[O]^{eq}}{x_m^{(0)}} - \frac{r \exp(\beta^2) erf(\beta)}{\sqrt{\frac{D_O}{D_m}} \exp(\beta^2 \frac{D_O}{D_m}) erfc(\sqrt{\frac{D_O}{D_m}} \beta)} = 0 \quad (3.26)$$

$r=1$ est le coefficient stœchiométrique de l'oxygène dans l'oxyde MOr, ici MnO.

$[O]^{eq}$ est calculé à 800 °C par l'équation 3.7 avec les paramètres de [Huin et al. \[2005\]](#) pour N₂-5 %_{vol} H₂ et DP = 0 °C (=0,44 ppm). À 800 °C, $D_O = 75 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ [[Bester and Lange, 1972](#)] et $D_{Mn} = 6,4 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ [[Nohara and Hirano, 1971](#)].

L'équation est résolue numériquement avec Matlab par l'algorithme de Newton-Raphson.

Nous obtenons les fractions massiques en ppm de l'oxygène sur l'axe de gauche en noir et du manganèse sur l'axe de droite en rouge en fonction de la profondeur à partir de $z = 0$ qui correspond à la surface de l'alliage Fe-Mn pour 120 s de temps de maintien. Les deux échelles de fraction massique sont très différentes (0,5 ppm pour O et 25000 ppm pour Mn). Les conditions de recuit sont N₂-5 %_{vol} H₂, DP = 0 °C et T=800 °C (Fig. 3.2).

On retrouve les profils de Wagner présentés sur la figure 1.8 (Fig. 3.2a). La profondeur d'oxydation est égale à 0,47 μm dans ces conditions. La fraction massique d'oxygène décroît de sa concentration d'équilibre avec l'atmosphère gazeuse (0,44 ppm) à 0 ppm au front d'oxydation. La fraction massique de Mn augmente de 0 ppm au front d'oxydation à 2,5 %_{mass} dans le cœur de l'alliage. À partir de ces calculs, on peut obtenir l'évolution de la profondeur d'oxydation en fonction de la température (Fig. 3.2b)

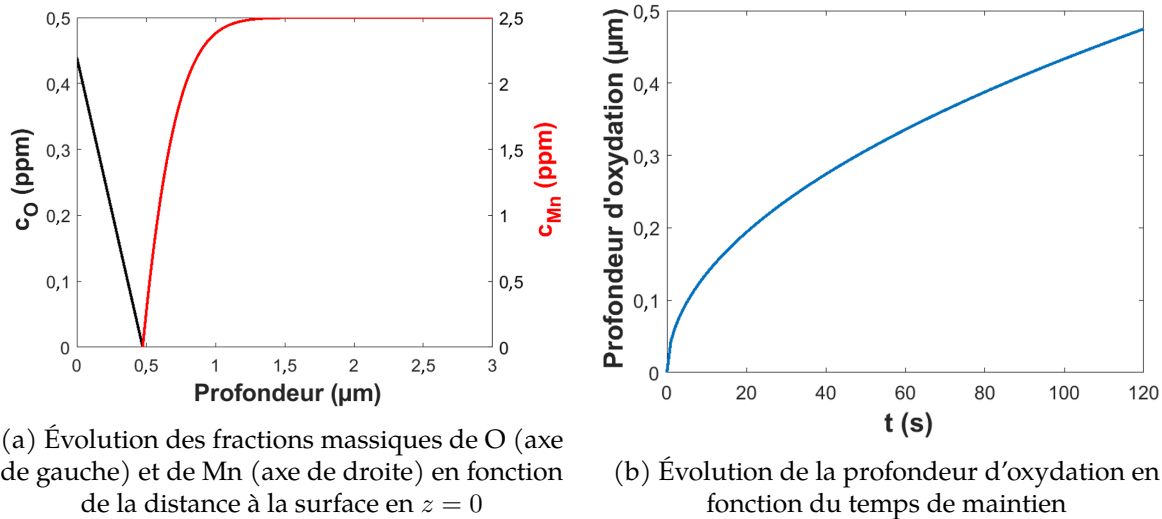


FIGURE 3.2 – Solution analytique de Wagner pour un recuit à 800 °C durant 120 s (DP=0 °C, Fe- 2,5 %_{mass} Mn, N₂-5 %_{vol}H₂).

Nous obtenons alors les profils de concentration en O et Mn en fonction de la profondeur, ou la profondeur d'oxydation en fonction du temps comme sur les figures 3.5, 3.3 et 3.4.

Les calculs donnent un bon ordre de grandeur de la profondeur d'oxydation mesurée dans le chapitre 2. Elle est cependant surestimée, 2 fois supérieure dans le cas de la mesure à l'aide des images EDS et 5 fois supérieure dans le cas de la mesure SDL.

Les différences sont probablement liées à une incertitude sur les paramètres physiques du modèle. Ainsi, nous avons décidé de réaliser différents calculs en prenant en compte une variation des coefficients de diffusion de l'oxygène ou du manganèse (fig. 3.3) et de la concentration d'oxygène dissous en surface (fig. 3.4). L'ensemble de ces paramètres dépend de la température. Nous avons également fait varier la température (Fig. 3.5). Dans tous les cas, nous avons tracé l'évolution des fractions massiques de O et de Mn en fonction de la distance à la surface de l'alliage à gauche et de la profondeur d'oxydation en fonction du temps à droite.

Le cas de référence est en traits plein et les résultats avec une variation d'un des paramètres en traits pointillés. Les conditions qui restent identiques pour tous les graphes sont la composition du gaz en N₂ et H₂ (5 %_{vol}), la composition de l'alliage binaire Fe-Mn (2,5 %_{mass}) et le temps de maintien de 120 s pour l'évolution des concentrations.

Sur la figure 3.3, nous avons choisi de multiplier par deux la diffusivité de Mn ou la diffusivité de O par rapport au cas de référence (incertitude de mesures de 100 %). La profondeur d'oxydation augmente de 0,47 μm à 0,72 μm à 120 s. Lorsque D_O est multipliée par 2. L'influence de la diffusivité de Mn est faible. Ce résultat est logique puisque $D_O \gg D_{Mn}$.

La profondeur d'oxydation est également très sensible à la concentration d'oxygène dissous dans la ferrite en équilibre avec l'atmosphère gazeuse (Fig. 3.4). Après 120 s à 800 °C, la profondeur d'oxydation augmente de 0,47 μm à 0,75 μm lorsque $[O]^{eq}$ est multipliée par 2.

Dans ces premiers calculs de sensibilité, nous avons fait varier l'un après l'autre D_O , D_{Mn} et $[O]^{eq}$. Si on introduit une variation de température, ces trois paramètres varient en même temps de 55 à 100 $\mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ pour D_O , de $3e-4$ à $13 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ pour D_{Mn} et de 0,35 à 0,54 ppm pour $[O]^{eq}$ si la température varie de ± 30 °C. La profondeur d'oxydation varie alors de 0,37 à 0,6 μm . Une augmentation de 30 °C revient à multiplier par 2 le coefficient de diffusion mais aussi de multiplier D_O par 1,3 et $[O]^{eq}$ par 1,22 en

même temps. L'ensemble de ces modifications a autant d'influence que de multiplier par 2 le coefficient de diffusion de l'oxygène.

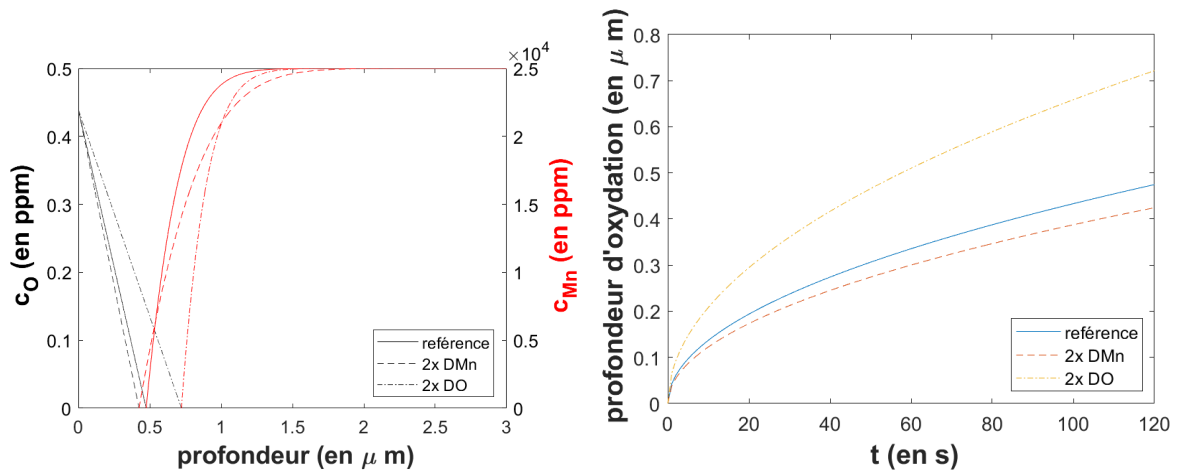


FIGURE 3.3 – Influence du coefficient de diffusion du manganèse ou de l'oxygène sur le profil d'oxydation suivant le modèle de Wagner

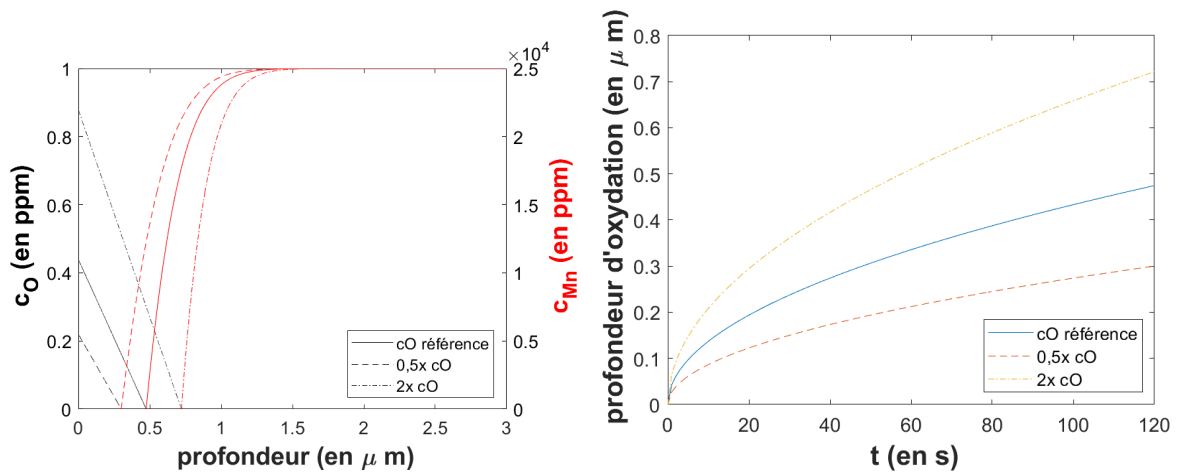


FIGURE 3.4 – Influence de la concentration d'oxygène dissous sur le profil d'oxydation suivant le modèle de Wagner

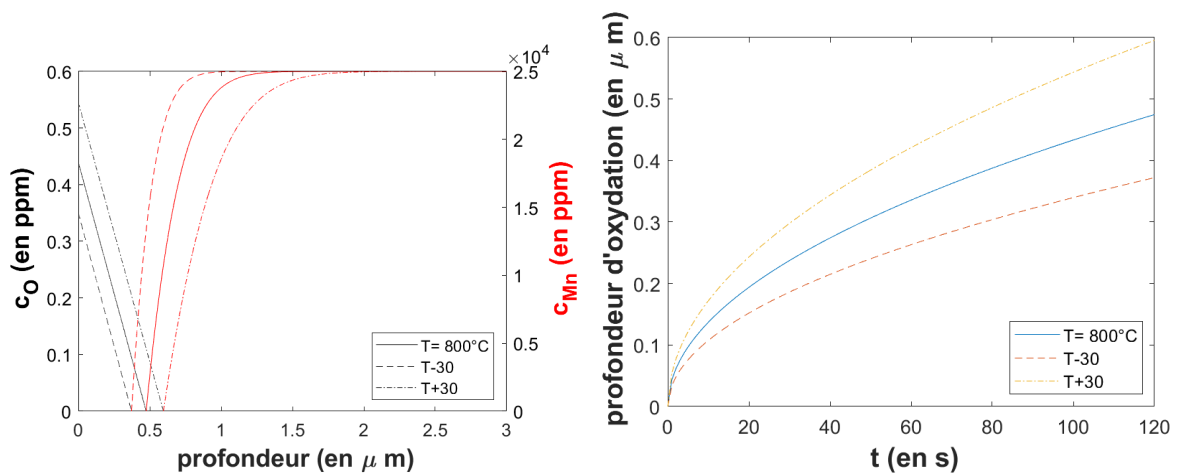


FIGURE 3.5 – Influence de la température du recuit sur le profil d'oxydation suivant le modèle de Wagner

En conclusion, les résultats du modèle d'oxydation interne de Wagner sont très sensibles dans notre cas à la diffusivité de l'oxygène dans la ferrite et à la concentration de l'oxygène dissous en surface. Pour ces deux grandeurs, on peut penser que l'incertitude expérimentales lors des mesures est grande. En effet, $[O]^{eq}$ est très faible (moins de 1 ppm) et probablement très difficile à mesurer sans pollution. La diffusivité de O est aussi très sensible aux défauts de structure, comme les dislocations, les joints et sous-joints de grains. Il ne faut pas oublier que l'acier que nous étudions recristallise lors du recuit. Toutes ses incertitudes peuvent être sources de différences entre le modèle de Wagner et nos points expérimentaux. Cependant, ces incertitudes ne sont pas suffisantes pour expliquer complètement les écarts entre le modèle et les expériences. En effet, les profils d'oxydation que l'on obtient avec le modèle de Wagner restent très éloignés des profils obtenus par SDL (Fig. 2.26 par exemple). Un temps de recuit de 0 s correspond à une profondeur d'oxydation nulle pour le modèle de Wagner, car nous ne prenons en compte que l'isotherme à 800 °C. Durant les recuits réels, nous ne passons pas de 20 °C à 800 °C instantanément. Nous pouvons alors supposer que l'augmentation de la température en début de recuit peut avoir une influence sur le profil d'oxydation.

De plus Wagner suppose que le produit de solubilité de l'oxyde formé est très faible. Ce n'est pas le cas du produit de solubilité de MnO. La concentration de Mn au front d'oxydation (et dans la zone d'oxydation interne) n'est pas nulle. Les mesures SDL le montrent clairement, la concentration mesurée à la profondeur d'oxydation correspond à environ 80 % de la concentration au cœur du matériau. L'hypothèse de la concentration nulle à la profondeur d'oxydation notée $\xi(t)$ n'est donc pas justifiée. Il est alors intéressant d'une part de se pencher sur des modèles prenant en compte la chauffe du matériau avant d'atteindre l'isotherme ; et d'autre part, de calculer la solution sans supposer que la concentration en manganèse est nulle pour une profondeur correspondant à la profondeur d'oxydation. La solution du système d'équations n'est plus analytique et nécessite une résolution numérique. Ce sera l'objet du paragraphe 3.2.3.

3.2.3 Modèle d'oxydation non linéaire

Le système d'équations décrivant l'oxydation interne présenté au paragraphe 1.3.2 est maintenant résolu numériquement comme proposé par [Huin et al. \[2005\]](#). Cela permet de s'affranchir des hypothèses proposées par Wagner. On peut ainsi faire évoluer la température au cours du temps et utiliser le produit de solubilité K_{MnO} pour estimer les concentrations de Mn et O à l'équilibre avec MnO. Le profil de température choisi est présenté sur la figure 3.6. Il est schématique pour faciliter les calculs tout en restant représentatif des recuits de laboratoire (Fig. 2.4).

La résolution du problème de diffusion est réalisée avec Matlab, par un schéma d'Euler explicite détaillé en annexe B.

La résolution permet de tracer la fraction massique de manganèse et d'oxydes de manganèse en fonction de la profondeur dans l'échantillon de manière indépendante (fig. 3.8 a et b). La fraction massique d'oxydes de manganèse est calculée en sommant la quantité d'oxyde formée en fonction de z à chaque itération de temps.

Chaque graphe comporte cinq courbes qui correspondent à différents moments du profil thermique (Fig. 3.7) :

- t_i : instant initial
- t_0 : après la montée de $20\text{ }^\circ\text{C}$ à $800\text{ }^\circ\text{C}$
- $t_{1/2}$: milieu du plateau
- t_1 : fin du plateau avant le refroidissement
- t_{fin} : après le refroidissement de $20\text{ }^\circ\text{C/s}$

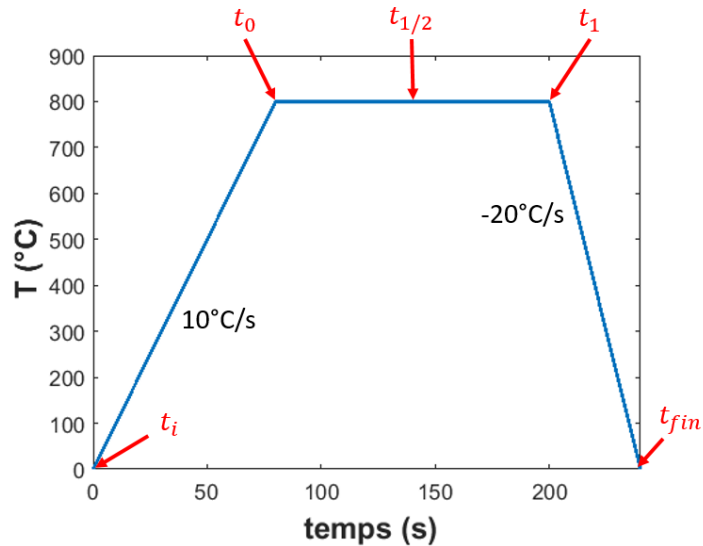


FIGURE 3.6 – Profil schématique de température en fonction du temps

On constate que Mn est consommé en surface pour former du MnO et que cette consommation augmente et se décale vers l'intérieur de l'alliage au fur et à mesure de l'avancement du recuit.

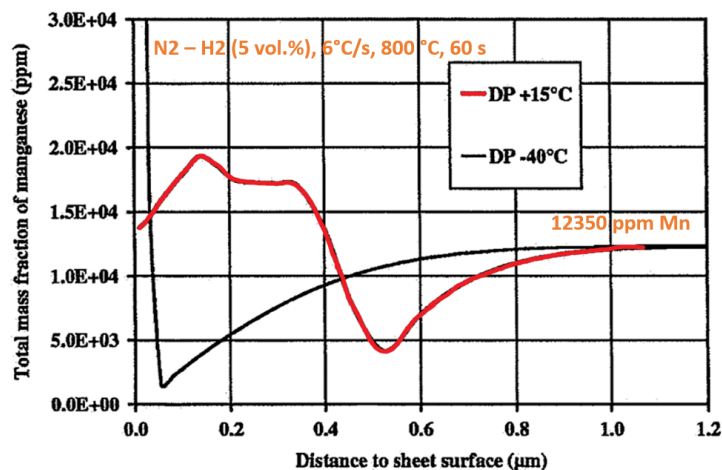


FIGURE 3.7 – Résultats du calcul du profil de fraction massique de Mn par [Huin et al., 2005] dans les mêmes conditions que nos recuits.

La somme des fractions massiques de Mn et MnO pour un temps donné est en accord avec les mesures SDL. La forme des profils d'oxydation calculés ici est similaire aux profils d'oxydation obtenus par SDL du paragraphe 2.3.2.1, comme nous pouvons

le voir sur la figure 3.9. En effet, nous observons l'enrichissement en surface, un minimum (non nul) correspondant à la profondeur d'oxydation, mais aussi le profil de diffusion de Mn pour des valeurs de profondeur supérieures à la profondeur d'oxydation. Ces profils calculés sont également en très bon accord avec les profils calculés par [Huin et al. \[2005\]](#) dans ces conditions de recuit similaires (Fig. 3.7, N_2 -5 %vol H_2 , 6 °C/s, 800 °C, 60 s, DP=15 °C, 12350 ppm Mn)

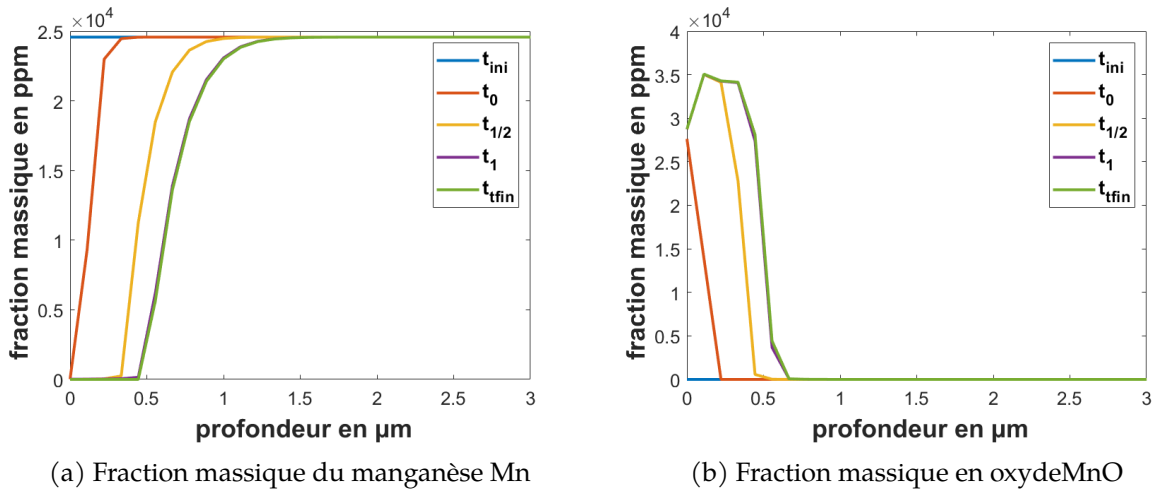


FIGURE 3.8 – Profil d'oxydation théorique d'un échantillon recuit à 800 °C durant 120 s (vitesse de chauffe 10 °C/s, DP=0 °C, Fe- 2,5 %_{mass} Mn, N_2 -5 %_{vol} H_2).

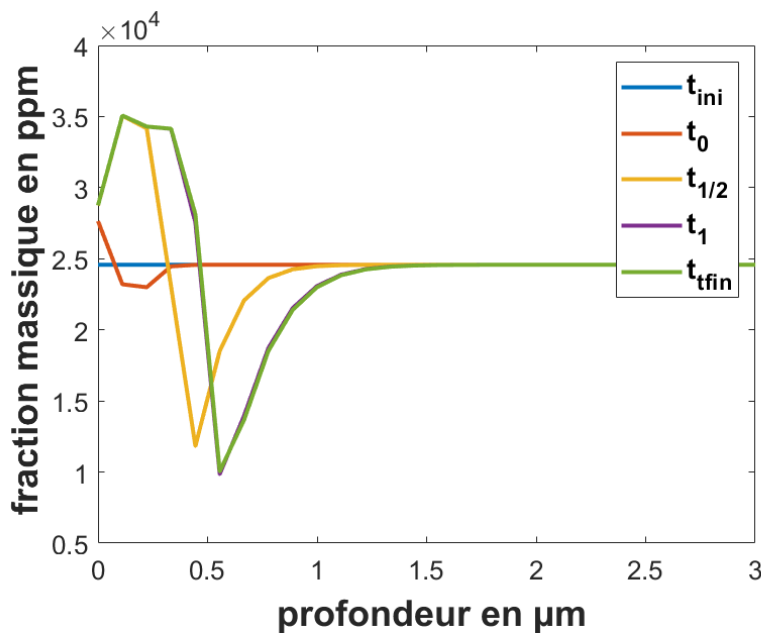


FIGURE 3.9 – Concentration de Mn dissous et oxydé (en ppm) en fonction de la profondeur z . Cas d'une simulation pour $T = 800$ °C et $t_{palier}=120$ s (vitesse de chauffe 10 °C/s, DP=0 °C, Fe- 2,5 %_{mass} Mn, N_2 -5 %_{vol} H_2).

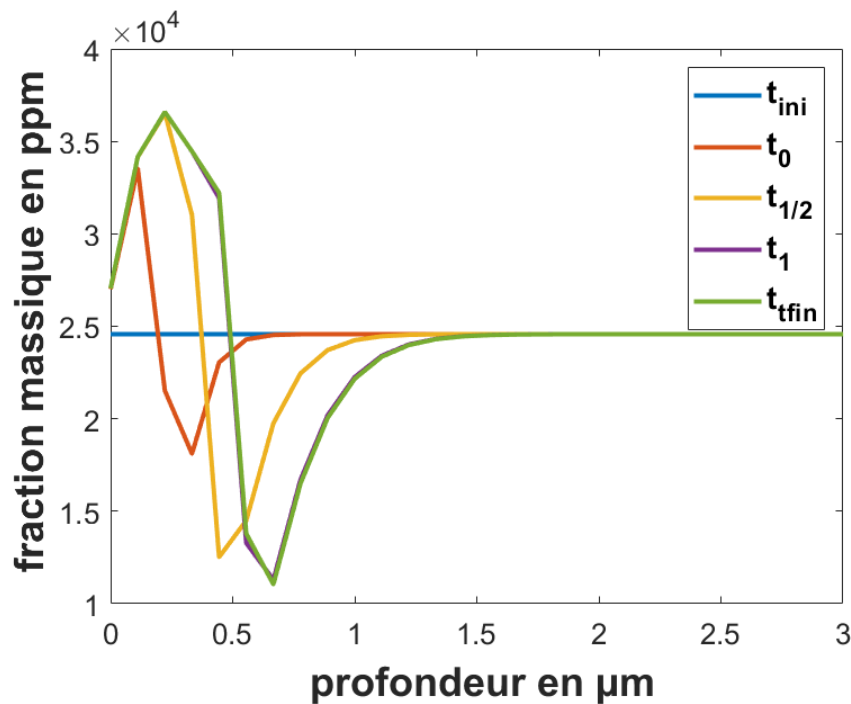


FIGURE 3.10 – Concentration de Mn dissous et oxydé (en ppm) en fonction de la profondeur z . Cas d'une simulation pour $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $t_{palier} = 120\text{ s}$ (vitesse de chauffe $2\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, $DP = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, Fe-2,5 %_{mass} Mn, N_2 -5 %_{vol} H_2).

Les figures 3.9 et 3.10 présentent l'évolution de la fraction massique de Mn en fonction de la distance à la surface en fonction de l'avancement du recuit pour deux vitesses de chauffe ($10\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ Fig. 3.9 et $2\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ Fig. 3.10). Lorsque la vitesse de chauffe diminue de $10\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ à $2\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, la contribution de la partie anisotherme du recuit devient très importante : en effet, nous observons un enrichissement en surface et une profondeur d'oxydation bien plus élevées pour $2\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ que pour $10\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ à la fin du temps de chauffe (profil t_0). La profondeur d'oxydation a une valeur de $0,35\text{ }\mu\text{m}$ à la fin du temps de chauffe, dans le cas d'un calcul où la vitesse de chauffe est de $2\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (Fig. 3.10) et de $0,2\text{ }\mu\text{m}$ pour $10\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (Fig. 3.9).

L'intérêt du modèle de Wagner non linéaire est donc d'appliquer le calcul de manière à prendre en compte la montée en température avant d'atteindre l'isotherme, étape qui peut être prépondérante pour les vitesses de chauffe les moins élevées.

Après 120 s de temps de maintien, la phase de refroidissement est suffisamment rapide pour n'avoir quasiment aucun impact sur l'évolution du profil d'oxydation, comme nous pouvons le voir sur les figures 3.9 et 3.10 entre le profil de concentration à la fin de l'isotherme et à la fin du refroidissement ($t_{1/2}$ et t_1). Il est donc possible de ne réaliser qu'une seule fois le calcul avec un temps de recuit maximal (120 s) pour obtenir les profils théoriques des recuits réalisés au chapitre 2 avec des temps inférieurs.

La profondeur d'oxydation d'un recuit de 120 s à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ est mesurée précisément en augmentant la discrétisation spatiale de la résolution numérique permettant alors d'obtenir le profil d'oxydation de la figure 3.11. Ainsi, la profondeur d'oxydation est de $0,57\text{ }\mu\text{m}$ dans les conditions du recuit associées, alors que la profondeur mesurée dans le cas du modèle analytique était de $0,47\text{ }\mu\text{m}$ soit une augmentation de 18 % pour le modèle de Wagner non linéaire.

Cette différence peut être attribuée au temps de chauffe. Avec un pas de discrétisation plus fin, le calcul capture les différentes zones d'oxydation avec précision de la surface vers le cœur de l'alliage : premier pic d'oxydation externe, un palier d'oxydation interne et une zone appauvrie en Mn sous le front d'oxydation.

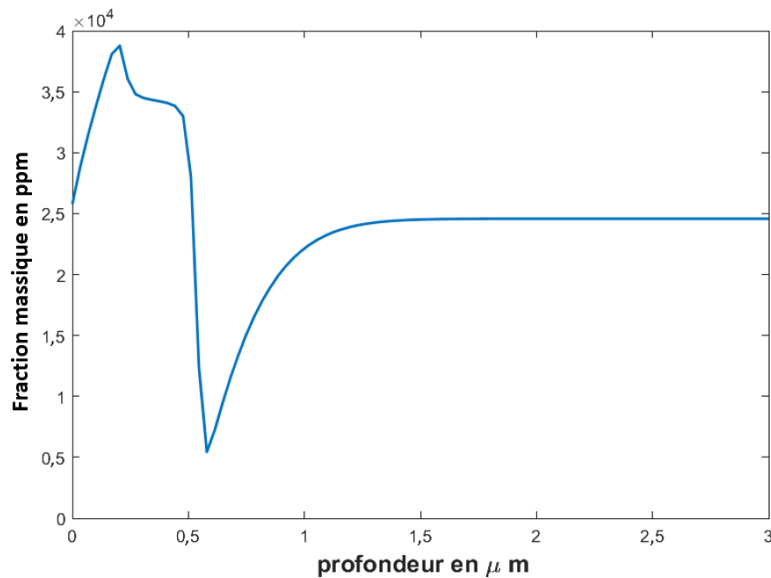


FIGURE 3.11 – Profil de concentration en Mn pour une résolution plus fine du recuit à 800 °C durant 120 s (vitesse de chauffe 2 °C/s, vitesse de refroidissement 20 °C/s, DP=0 °C, Fe-2,5 %_{mass} Mn, N₂-5 %_{vol}H₂).

La figure 3.12 présente la superposition du profil de Mn calculé en bleu et mesuré par SDL en orange. Comme nous pouvons le voir, le modèle de Wagner non linéaire prend également bien en compte la constante de solubilité de MnO qui prévoit la coexistence de l'oxyde avec l'oxygène et le manganèse dissous. Il y a donc une concentration non nulle d'oxygène et de manganèse pour la position correspondant à la profondeur d'oxydation à la fois pour les mesures SDL et le calcul.

Dans la couche oxydée, comprise entre la surface et la profondeur d'oxydation, le profil de Mn mesuré par SDL comprend un pic lié à l'oxydation externe en surface puis un plus petit pic attribué à l'oxydation interne à une profondeur comprise entre 0,5 et 1 μm. Le Profil de Mn calculé comporte également deux zones, un pic près de la surface qui s'apparente à l'oxydation externe et un palier qui pourrait correspondre à l'oxydation interne. La forme du pic d'oxydation interne mesuré par SDL est différente, peut-être en raison de l'érosion qui n'est pas uniforme ou de la composition complexe de l'acier que nous étudions : les autres éléments d'alliage, comme le chrome ou le silicium, peuvent également s'oxyder.

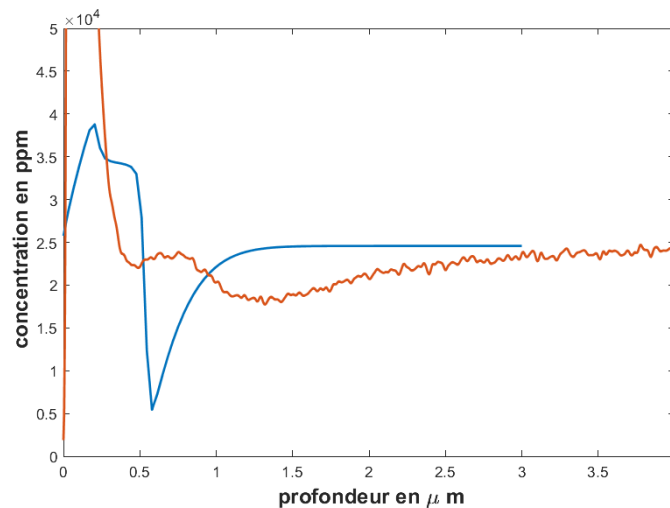


FIGURE 3.12 – Superposition du résultat de la SDL avec les résultats du modèle de Wagner non linéaire du profil de concentration en Mn avec une résolution fine d'un recuit à 800 °C durant 120 s (vitesse de chauffe 2 °C/s, DP=0 °C, Fe- 2,5 %_{mass} Mn, N₂-5 %_{vol}H₂)

On observe un décalage entre la profondeur d'oxydation mesurée et la profondeur d'oxydation calculée.

Les coefficients de diffusion que nous avons trouvés pour O et Mn ont été mesurés dans le fer pur (§ 1.3.3.1). Les joints de grains ou les dislocations qui sont des paramètres supplémentaires n'ont pas été pris en compte dans le calcul de diffusion. Ces défauts laissent plus d'espace dans l'organisation atomique et favorisent la diffusion de l'oxygène ou des éléments d'alliage. Il est en effet possible d'observer des dislocations dans les échantillons recuits comme nous pouvons le voir à la figure 3.13. Ces dislocations pourraient être une raison de l'augmentation du coefficient de diffusion du manganèse ou de l'oxygène dans le fer.

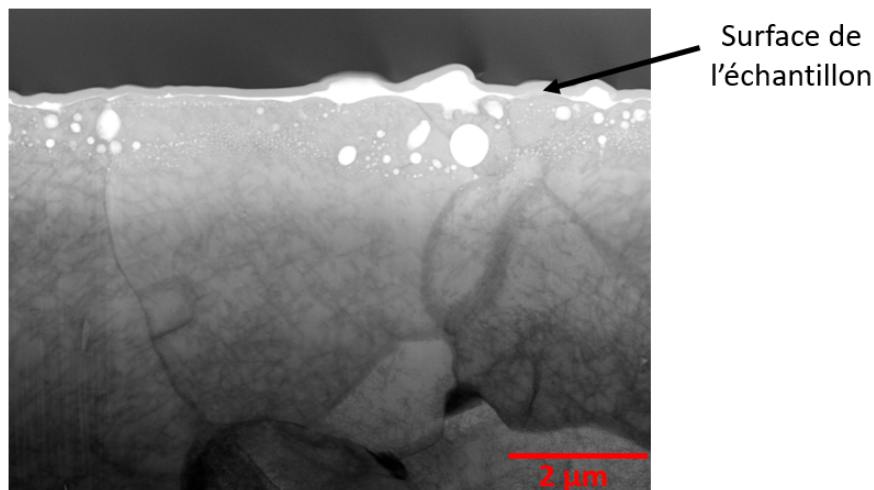


FIGURE 3.13 – Image bright field (BF) ou champ clair d'une lame MET provenant d'un échantillon recuit à 800 °C durant 90 s. Les oxydes apparaissent en blanc sur l'image et la matrice ferritique est plus ou moins grise en fonction de l'épaisseur de la lame. Les lignes sombres sont des joints de grains, des sous-joints de grains ou des dislocations.

Nous avons alors décidé d'ajuster les coefficients de diffusion de O et Mn pour voir si l'on pouvait se rapprocher de nos résultats expérimentaux avec le calcul. Nous avons pour cela utilisé le modèle de Wagner isotherme et procédé en deux temps :

- Nous avons augmenté la diffusivité de O pour obtenir un meilleur ordre de grandeur de la profondeur d'oxydation après 120 s à 800 °C (Fig. 3.14) D_O est alors égale à $6 \times D_O$ de la littérature. $D_O = 450 \mu\text{m}^2/\text{s}$.
- Nous avons ensuite augmenté la diffusivité de Mn pour obtenir une forme de l'augmentation de la fraction massique de Mn dans l'alliage plus en accord avec les mesures (Fig. 3.15) D_{Mn} est alors égale à $5 \times D_{Mn}$ de la littérature. $D_{Mn} = 32 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2/\text{s}$

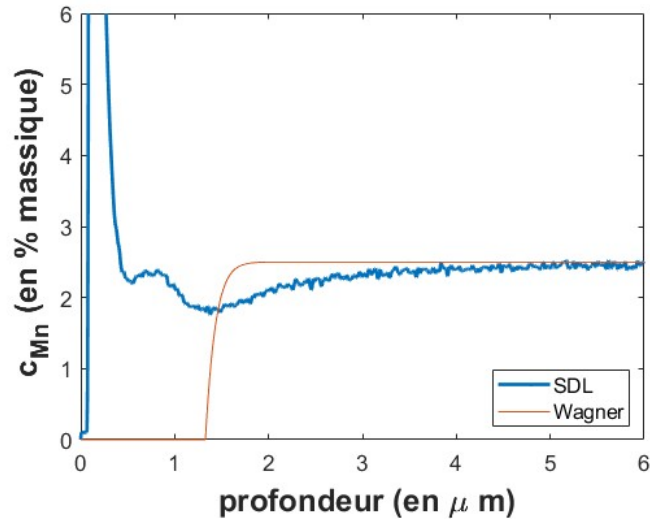


FIGURE 3.14 – Superposition du profil d'oxydation obtenu par SDL avec le résultat issu du modèle de Wagner en prenant une valeur de D_O 6 fois supérieure. Le recuit est réalisé à 800 °C durant 120 s.

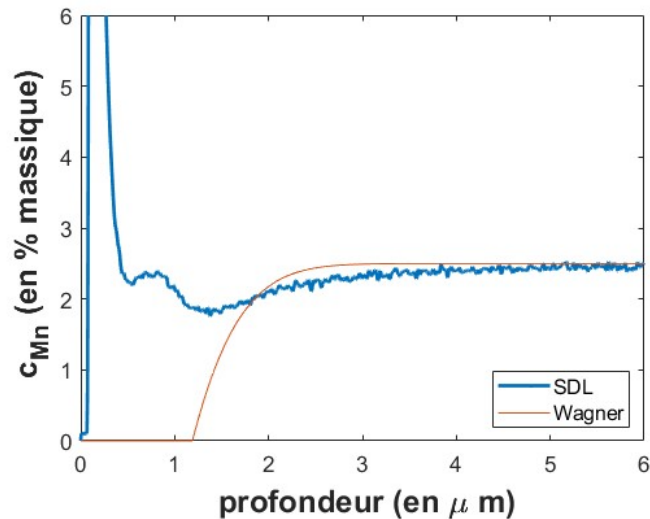


FIGURE 3.15 – Superposition du profil d'oxydation obtenu par SDL avec le modèle de Wagner en prenant une valeur de D_O et D_{Mn} respectivement 6 et 5 fois supérieure. Le recuit est réalisé à 800 °C durant 120 s.

Nous avons ensuite utilisé ces coefficients de diffusion pour le modèle de Wagner non linéaire en intervenant sur le facteur pré-exponentiel des lois d'Arrhenius définissant les coefficients de diffusion en fonction de la température.

Nous obtenons ainsi le profil d'oxydation de la figure 3.16. Les positions du plateau correspondant à l'oxydation interne et de la profondeur d'oxydation sont en meilleur

accord. Pour aller plus loin, il faudrait ajuster les diffusivités en utilisant le modèle anisotherme. Mais ce n'est pas envisageable à cause du temps de calcul trop coûteux pour le moment. La profondeur d'oxydation obtenue correspond au résultat issu de la mesure SDL, mais le minimum de la concentration en manganèse reste tout de même plus faible. Les lames minces et les images EDX réalisés au chapitre 2 ont montré que le front d'oxydation n'était pas homogène, cela peut expliquer le fait que le minimum atteint est plus élevé que celui du modèle.

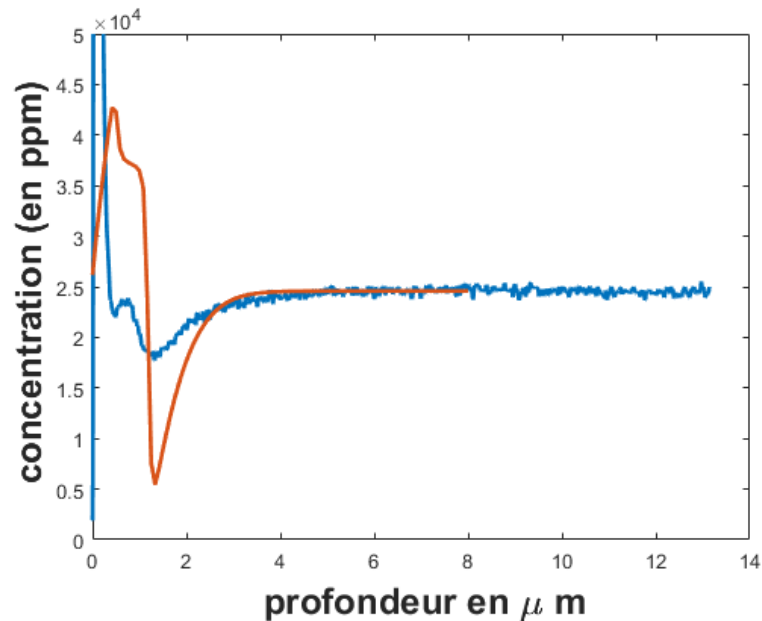


FIGURE 3.16 – Superposition de la mesure SDL avec le profil du modèle de Wagner non linéaire en sélectionnant les paramètres de diffusion de la figure 3.15 ($D_O=450 \mu\text{m}^2/\text{s}$ et $D_{Mn}=32 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2/\text{s}$). ($t_{recuit} = 120 \text{ s}$, $T_{recuit} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$, vitesse de chauffe $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$, vitesse de refroidissement $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$, $DP=0 \text{ }^\circ\text{C}$, Fe- 2,5 %_{mass} Mn, N_2 -5 %_{vol} H_2)

3.3 Modélisation de la décarburation

La décarburation des aciers est régie par les mêmes lois que celles de la diffusion des éléments d'alliage, c'est-à-dire l'évolution de la couche décarburée est contrôlée par la réaction du carbone avec l'oxygène et par la diffusion du carbone vers la surface. Cependant, à la différence des réactions d'oxydation la réaction consommant le carbone dissous a lieu exclusivement à la surface de l'échantillon en contact avec l'oxygène gazeux car le produit de réaction est un gaz. Dans le paragraphe 1.4.3, nous avons décrit les modèles présentés dans la littérature pour la décarburation dans le domaine du recuit continu. Le matériau en cours de décarburation est constituée de deux zones, une zone décarburée en surface ferritique et le cœur du matériau qui peut être soit un mélange de ferrite et d'austénite, soit d'austénite. La séparation entre les deux zone est le front de décarburation. Dans notre cas, comme nous le verrons avec les empreintes de micro-dureté (§ 4.1), le matériau décarburé est plutôt constitué de 3 zones : la zone ferritique en surface, un mélange de ferrite et d'austénite dans le coeur du matériau et entre les deux une zone de transition où la composition en C augmente (Fig. 1.14). Notre première étape de modélisation est de considérer la décarburation dans une seule phase, ferritique ou austénitique, pour obtenir de premiers ordres de grandeur. Dans ce cas, l'équation de diffusion B.1 peut être appliquée au carbone en prenant le coefficient de diffusion de C dans la ferrite ou l'austénite (§ 1.4.4.3). Nous supposons donc que la décarburation a lieu dans un acier fictif composé de 100 % de ferrite ou de 100 % d'austénite durant le recuit. C'est un calcul extrêmement simplifié qu'il conviendra de rendre plus complexe dans les études futures.

Pour rappel, le flux de gaz H_2-N_2 à $DP=0$ °C est maintenu à 10 L s^{-1} durant le recuit. On suppose que l'ensemble du carbone qui diffuse à la surface de l'échantillon est consommé par un flux continu d'oxygène. On fixe alors la condition limite du modèle d'éléments finis, telle que la concentration du carbone à la surface est nulle : $c_{0,t} = 0$. Cette hypothèse pourra également être améliorée en prenant en compte le flux de CO transféré par convection dans l'atmosphère gazeuse. Finalement, le système d'équations à résoudre est :

$$\begin{cases} \frac{\partial C_C(z>0,t)}{\partial t} = D_C \frac{\partial^2 C_C(z>0,t)}{\partial z^2} \\ C_C(z > 0, t = 0) = C_C^{ini} \\ C_C(z \rightarrow \infty, t \geq 0) = C_C^{ini} \\ C_C(z = 0, t \geq 0) = 0 \end{cases} \quad (3.27)$$

où C_C est la concentration du carbone dans la phase, C_C^{ini} est la concentration initiale de carbone, D_C la diffusivité du carbone dans la phase. Comme la concentration en C et en éléments d'addition est faible, $C_C \approx \frac{w_C \rho}{M_C}$ et le système d'équations est également valable en remplaçant C_C par w_C . La solution de ce système d'équations est analytique uniquement si D_C ne dépend ni de la concentration en C ni de la température. Pour les calculs, nous utiliserons les coefficients de diffusion du C dans la ferrite α en fonction de T [Le Claire, 1990] et du C dans l'austénite γ ne contenant que 0,07 %_{mass} C ou avec la composition de notre acier également en fonction de T ([Lee et al., 2011] Éq.1.14). La résolution est alors numérique et nécessite une discrétisation dans le temps et l'espace. La démarche de résolution est similaire à celle de l'oxydation sélective (Annexe B).

La résolution de l'équation de diffusion pour une vitesse de chauffe de 2 °C/s et un plateau de recuit de 120 s à 800 °C permet d'estimer le profil de la concentration en carbone en fonction de la profondeur durant le recuit. Nous avons en particulier comparé l'évolution de la fraction massique de carbone dans l'austénite avec D_C estimé en intégrant (Fe-C-X) ou non (Fe-C) les éléments d'addition [Lee et al., 2011] (Fig. 3.17).

Nous avons vu dans la partie 1.4.4.2 que les éléments d'alliage augmentaient la valeur du coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite dans notre cas et permettaient de favoriser la décarburation de notre acier comme nous pouvons le voir sur les profils du modèle. La différence entre les deux profils de décarburation est faible, nous allons alors nous intéresser à l'évolution de la profondeur de décarburation dans la suite (§ 3.3.1).

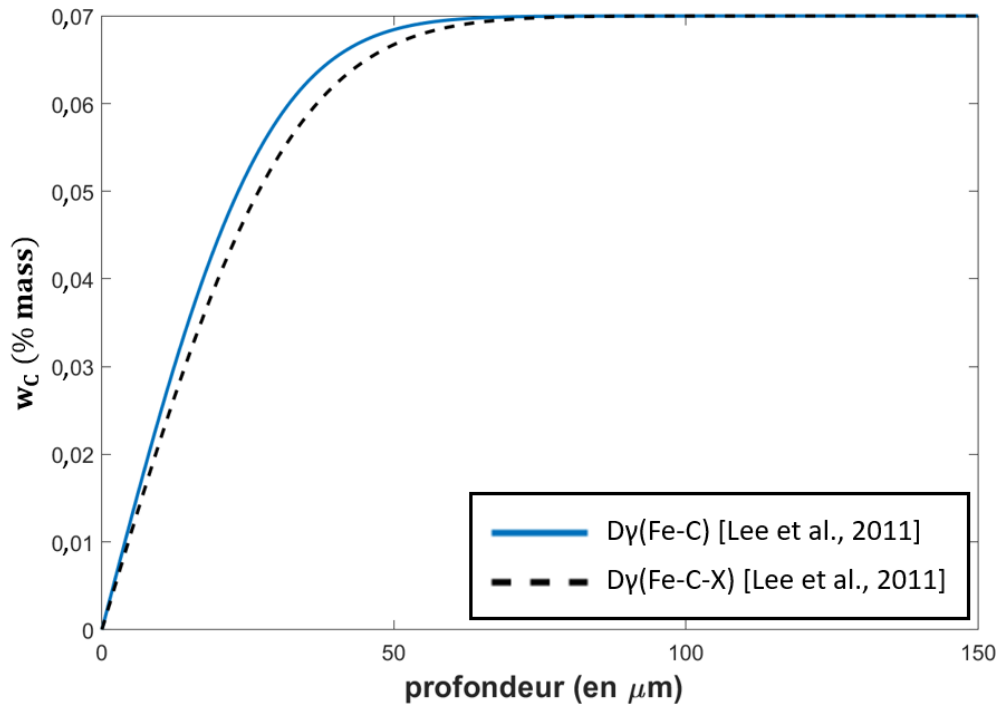


FIGURE 3.17 – Profil de décarburation à la fin d'un recuit de 120 s à 800 °C dans un acier Fe-C ou un acier Fe-C-X correspondant à l'acier de l'étude. Dans les deux cas, nous supposons que l'acier est 100 % austénitique durant le recuit (vitesse de chauffe 2 °C/s, DP=0 °C, N_2 -5 %_{vol}H₂, vitesse de refroidissement 20 °C/s, DP=0 °C).

3.3.1 Comparaison entre la profondeur de décarburation calculée et observée

De manière à comparer les résultats expérimentaux du chapitre 2 avec le modèle numérique, nous supposons que la profondeur de décarburation correspond à la profondeur où la concentration en carbone devient inférieure à 99 % de la concentration initiale en carbone. L'objectif de cette mesure est d'identifier la zone impactée par une diminution de la concentration en carbone susceptible de modifier la microstructure de l'acier durant le refroidissement. La profondeur de décarburation est calculée au cours du temps pour observer son évolution durant le recuit.

La figure 3.18 présente l'estimation de la profondeur d'oxydation au cours d'un recuit à 800 °C. Elle permet de comparer les mesures optiques de la décarburation réalisées au chapitre 2 avec le modèle de diffusion calculé pour différentes valeurs de coefficients de diffusion du carbone. Les temps négatifs correspondent à la montée en température. À $t=0$ s, la température atteint 800 °C.

Les profondeurs de décarburation mesurées au microscope optique sont très proches de l'estimation faite avec le modèle de diffusion d'un échantillon composé à 100 % d'austénite en prenant en compte l'ensemble des éléments d'alliage de l'acier. L'utilisation du coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite en supposant un acier

binaire Fe-C reste une estimation minimisant le phénomène tout en respectant l'ordre de grandeur des mesures expérimentales.

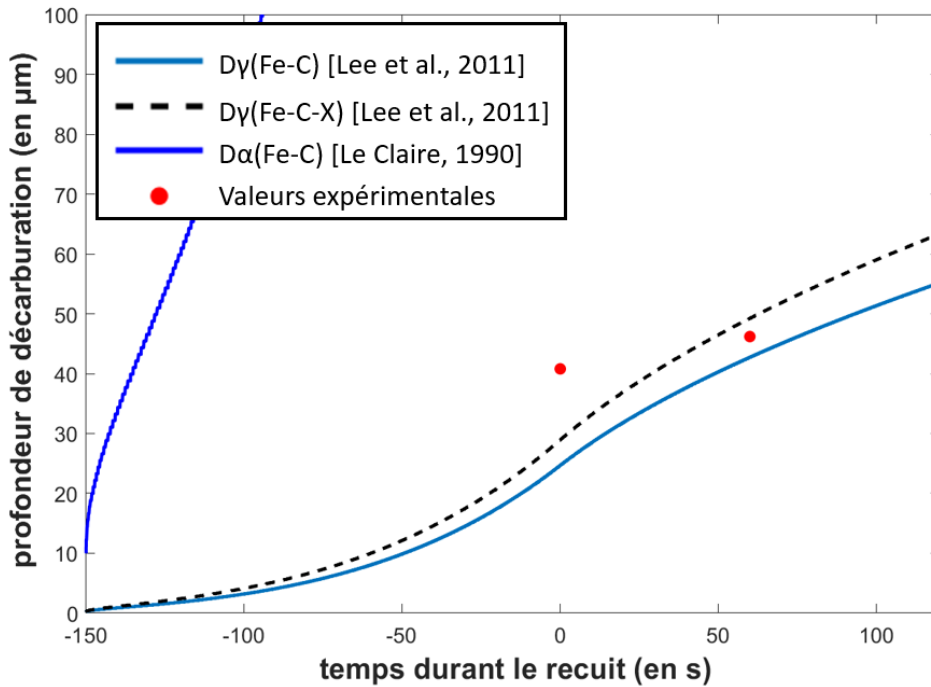


FIGURE 3.18 – Évolution de la profondeur de décarburation en fonction du temps de recuit à 800 °C avec une vitesse de chauffe de 2 °C/s, pour différentes valeurs de coefficients de diffusion. Le temps $t=0$ s correspond au début de l'isotherme à 800 °C. Les points rouges représentent les mesures expérimentales réalisées au microscope optique dans le chapitre 2.

Comme nous pouvons le voir à la figure 3.18, si nous supposons que l'acier est composé à 100 % de ferrite, les estimations de la profondeur de décarburation s'éloignent fortement des mesures : elles dépassent 100 µm bien avant que la température n'atteigne 800 °C. Or, si nous faisons l'hypothèse que l'équilibre thermodynamique est atteint à 800 °C, l'acier est composé à 27 %_{mass} de ferrite et 73 %_{mass} d'austénite. Nous pouvons donc déduire que la décarburation est limitée par la diffusion du carbone dans l'austénite durant le recuit.

Comme pour la diffusion de l'oxygène au début de ce chapitre, nous pouvons aussi dire que la diffusion du carbone est sous estimée, car nous ne prenons pas en compte la diffusion aux joints de grains ou la densité de dislocation observée sur nos échantillons recuits.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons déterminé numériquement le profil d'oxydation et de décarburation d'un acier dual phase lors d'un recuit représentatif du recuit continu industriel. Nous avons pour cela négligé l'oxydation sélective des éléments d'alliage à l'exception du manganèse. La profondeur de décarburation et la profondeur d'oxydation calculées donnent un bon ordre de grandeur des résultats expérimentaux du chapitre 2. Les profils de diffusion permettent donc d'obtenir une première estimation des valeurs de profondeur, même s'ils sous-estiment un peu les mesures car nous ne tenons pas compte la densité de dislocations ou des joints de grains.

Le temps de recuit correspondant à la durée du plateau isotherme, utilisé pour le modèle de Wagner isotherme, n'est pas suffisant pour décrire les profondeurs de décarburation ou d'oxydation d'un acier dual phase. En effet, nous avons remarqué que le temps que met l'échantillon pour le chauffage est une étape importante durant le procédé thermique : les profondeurs de décarburation et d'oxydation évoluent rapidement avant même que l'échantillon n'atteigne la température de 800 °C en isotherme. Les profondeurs d'oxydation et de décarburation sont supposées nulles dans le cas d'un recuit de 0 s à 800 °C. Le modèle numérique consistant à résoudre la loi de Fick par des éléments finis permet de prendre en compte la diffusion du Mn en fonction de la température et inclut la constante de solubilité du MnO. Le modèle actuel a cependant des limites pour l'estimation des profils d'oxydation et de décarburation : d'une part l'étude 1D ne permet pas de modéliser le comportement lié à la répartition des particules d'oxyde dans l'espace, d'autre part, la condition de convergence de la méthode d'Euler explicite impose des conditions sur la discrétisation temporelle coûteuse en temps de calcul.

Impacts du recuit sur les propriétés mécaniques

La décarburation induite par le recuit des aciers dual phase a un impact sur les propriétés mécaniques du matériau (chapitre 1). Cependant, les essais macroscopiques ne permettent pas de caractériser la zone de transition entre la couche décarburée et le cœur de la tôle. De plus, le chapitre 2 a mis en évidence la formation d'une couche d'oxydes sur les premières centaines de nanomètres de la surface des tôles et d'une couche décarburée sur les premières dizaines de micromètres. Une mesure locale des propriétés mécaniques permettrait de faire une étude complémentaire des essais macroscopiques, pour comprendre les mécanismes de déformation et de rupture dans la zone de transition entre la ferrite et la martensite. Les essais in-situ semblent pertinent pour améliorer la compréhension des mécanismes à l'échelle d'un joint de grain [Dehm et al., 2018, Stinville et al., 2016, Texier et al., 2021].

Pour la suite de ce chapitre, nous avons décidé de nous pencher sur l'étude de l'impact de la décarburation sur les propriétés mécaniques locales. L'effet de l'oxydation sur les propriétés mécaniques ne sera pas investigué ici car la profondeur d'oxydation est d'un ordre de grandeur plus faible que la profondeur de décarburation. Une étude locale de la dureté par nanoindentation a été menée sur les échantillons recuits à 800 °C (section 4.1). L'identification d'un gradient de dureté a conduit à réaliser des essais mécaniques in situ dans un microscope à double faisceau MEB-FIB qui sont détaillés dans la section 4.2. Cette méthode de caractérisation mécanique permet d'appréhender et de caractériser l'impact de la décarburation sur la tenue mécanique des tôles d'aciers.

4.1 Caractérisation de la dureté à l'échelle microscopique

La mesure de la dureté sur un acier ayant subi un traitement thermique permet de remonter à des grandeurs caractéristiques du front de décarburation. La méthode utilisée par Mercier et al. [2008] a permis de mesurer la variation de la dureté en fonction de la profondeur en réalisant des essais perpendiculairement à la surface oxydée. Avec cette méthode, il n'est pas utile de découper l'échantillon. Le but est de faire croître l'effort de l'indentation suivant la direction perpendiculaire d'un matériau multicouche afin de prendre en compte une nouvelle épaisseur de matière à chaque itération. Augmenter la force permet d'augmenter la zone impactée par l'indent et plus particulièrement de prendre en compte une couche de matière plus profonde dans l'échantillon. Cependant, ces essais ont été réalisés après traitement thermique long de plusieurs dizaines de minutes introduisant une profondeur de décarburation entre 300 et 400 μm .

Dans notre cas, nous avons des temps de recuit compris entre 0 et 120 s réduisant ainsi la taille de la zone décarburée. D'autres raisons rendent cette méthode inadaptée :

- La couche oxydée non homogène en surface peut impacter la mesure suivant la position de l'indent sur l'échantillon
- La taille des échantillons recuits de 4 cm² limite le nombre d'indents pouvant être réalisés sur la surface oxydée, surtout si les mesures sont éloignées des bords de l'échantillon.

4.1.1 Mesure de dureté

La mesure de la dureté par nanoindentation sur une section perpendiculaire à la surface oxydée nous permet de mesurer localement la dureté de l'échantillon, c'est-à-dire que nous pouvons observer le gradient de dureté sous la surface oxydée. Les échantillons à grande section polie dans la résine époxy présentés dans la section 2.1.2 sont idéaux pour réaliser les mesures de nanoindentation. En effet, il est nécessaire d'avoir une surface polie pour réduire les erreurs de mesure par nanoindentation [Bobji et al., 1999]. Dans le cas contraire, la rugosité est du même ordre de grandeur que la dimension de l'indent et ne nous permet pas d'avoir une mesure correcte.

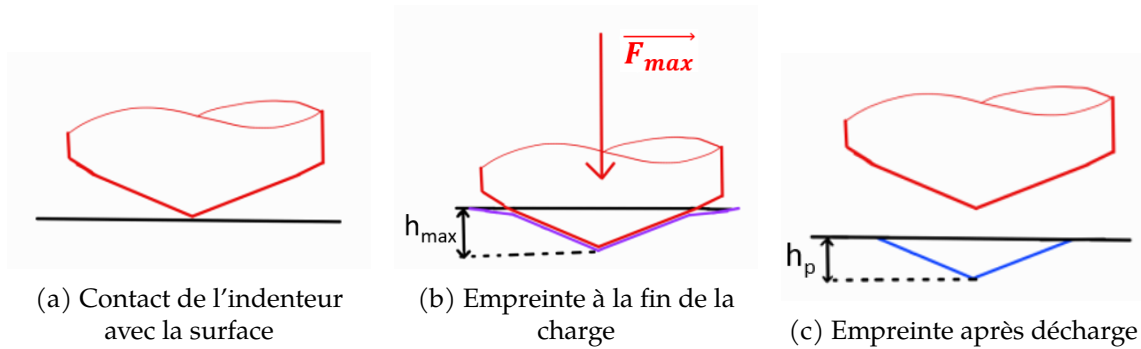


FIGURE 4.1 – Schématisation d'un essai d'indentation

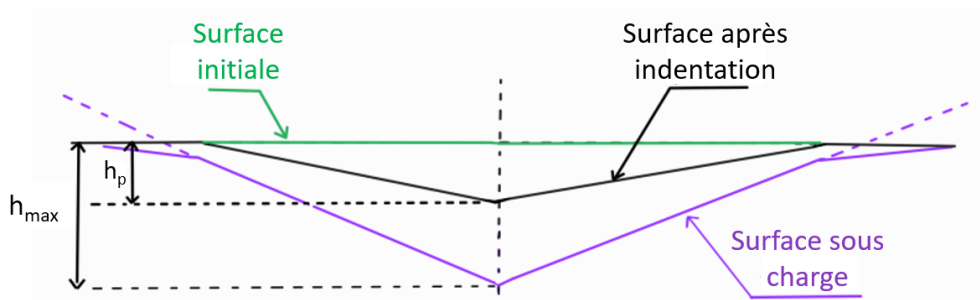


FIGURE 4.2 – Schéma de la forme de l'empreinte avant et après la charge

La mesure de dureté par indentation consiste à appliquer un effort constant et perpendiculaire à la section polie sur une zone que l'on cherche à caractériser (Fig. 4.1). Durant la charge, l'indenteur pénètre de plus en plus dans la matière, la surface en contact entre l'échantillon et l'indenteur augmente donc durant la charge. Un temps d'attente de 10 s après avoir atteint la force maximale F_{max} permet de distinguer la capacité du matériau à se relaxer. Relever l'indenteur en conservant le contact permet de distinguer

le comportement élastique de la zone impactée. L'empreinte laissée par l'indent après le retrait total permet de déterminer la capacité du matériau à se déformer (Fig. 4.1c). La forme de l'empreinte est donc différente entre le moment où l'indenteur est à la profondeur maximale et le moment où l'indenteur n'est plus en contact de la surface (Fig. 4.2).

Le nanoindenteur NHT³ (Anton Paar) permet de réaliser des essais d'indentation avec des efforts allant de 20 nN à 500 mN. Nous avons utilisé durant les essais un indenteur en diamant du type Berkovich, qui a une forme pyramidale à trois faces. La figure 4.3 est un exemple de profil d'un essai de nanoindentation sur l'échantillon recuit $T_{800}t_{120}^1$.

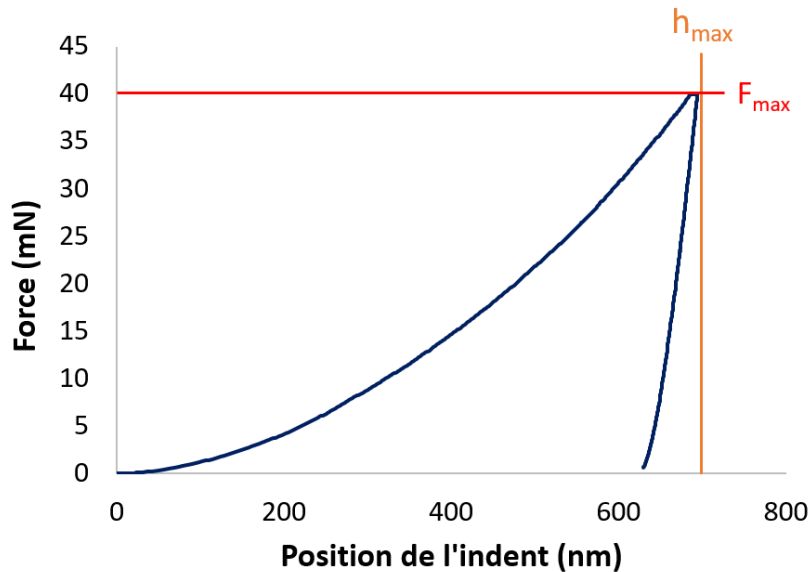


FIGURE 4.3 – Force appliquée en fonction de la position de l'indenteur. Exemple issu d'un essai sur l'échantillon recuit $T_{800}t_{120}^1$

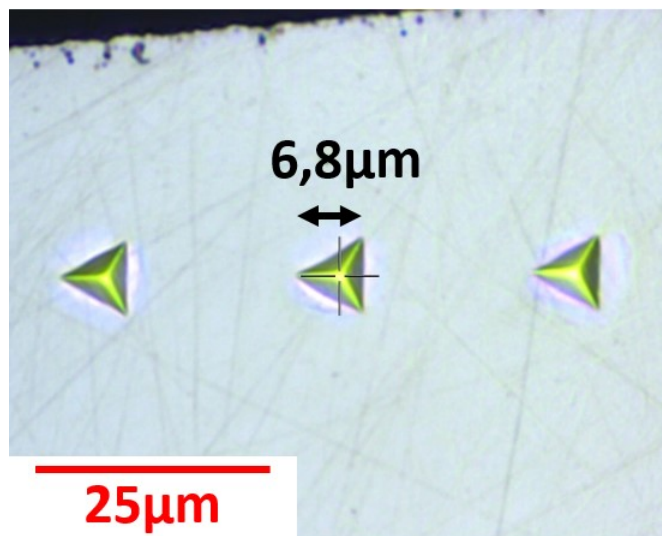


FIGURE 4.4 – Exemple d'empreintes créées par des essais de nanoindentation pour un effort maximal de 40 mN et observées au microscope optique

La position de l'indenteur augmente jusqu'à atteindre la valeur d'effort fixée, F_{max} . La valeur de pénétration h_{max} atteinte nous permet alors de caractériser la dureté du

matériau. H_{IT} correspond à la mesure de dureté instrumentée calculée automatiquement par la profondeur maximale atteinte par l'indent, telle que :

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p} \quad (4.1)$$

où F_{max} est l'effort maximal et A_p est l'aire calculée pour la profondeur de pénétration de l'indenteur notée h_{max} . Il existe une fonction associée à l'indenteur Berkovich telle que : $A_p = f(h_{max})$. F_{max} a été fixé à 40 mN durant la campagne d'essais. Cette valeur nous permet d'obtenir des empreintes triangulaires d'environ 7 μm de hauteur, comme nous pouvons le voir à la figure 4.4. Ce choix a été fait de manière à trouver une taille d'empreinte idéale : une empreinte trop grande va être caractéristique d'une grande zone et réduira l'échantillonnage. À l'inverse, une empreinte trop petite ne sera pas représentative au regard de la microstructure. Le choix de 40 mN a été fait en limitant la taille de l'empreinte à la dimension des plus grands grains observés à la section 2.2. La taille d'une empreinte correspond à une surface couverte par 1 à 3 grains.

De manière automatique, la position $z=0$ de l'indenteur est identifiée à l'approche de l'indenteur sur la surface. Avec une approche lente de l'indenteur, le contact est détecté quand le signal de la cellule d'effort correspond à un effort non nul (Fig. 4.5).

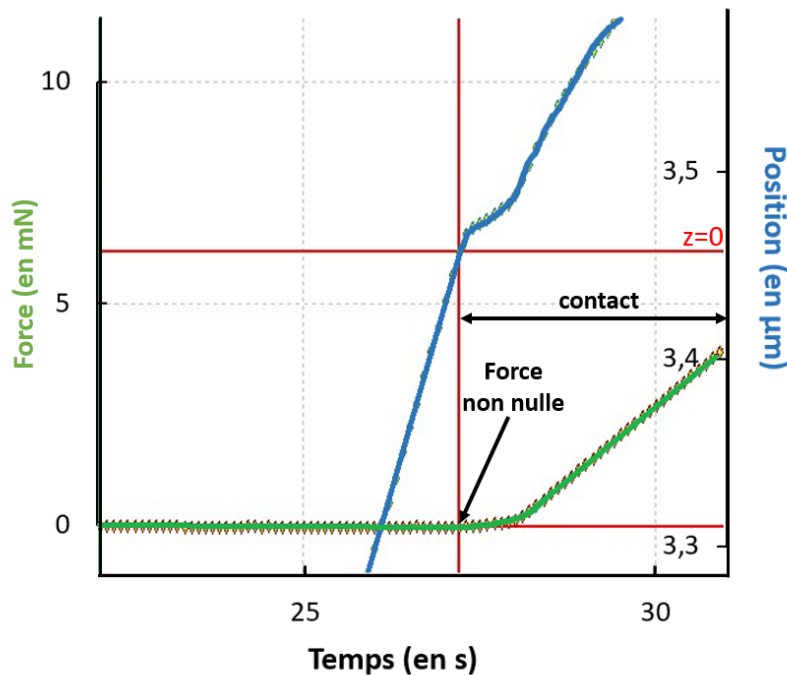


FIGURE 4.5 – Position et force de l'indenteur en fonction du temps pour identifier la position de référence, position "zéro"

4.1.2 Résultats et analyse de la dureté

Un ensemble de mesures de dureté a été effectué dans une zone de l'échantillon située à une distance supérieure à 200 μm de la surface oxydée. Cette zone n'a pas été impactée par la décarburation et représente le cœur du matériau.

Une mesure de dureté plastifie une zone autour de l'empreinte. Pour cette raison, il est conseillé d'avoir une distance entre deux mesures d'au moins trois fois la taille de l'empreinte. Nous avons ici fait le choix de placer chaque mesure à au moins 60 μm les unes des autres, soit plus de 8 fois la taille d'empreinte. Les 49 mesures effectuées dans

la zone non décarburée (Fig. 4.6) permettent d'estimer une dureté moyenne à cœur de $4,18 \pm 0,32$ GPa. Cette valeur est similaire aux résultats obtenus par Mazaheri et al. [2015] où la dureté H_{IT} de la martensite est comprise entre 3,7 et 4,4 GPa. Il s'agit de la valeur moyenne de la dureté de la zone qui n'a pas été impactée par la décarburation, elle nous servira de référence pour identifier la profondeur de décarburation.

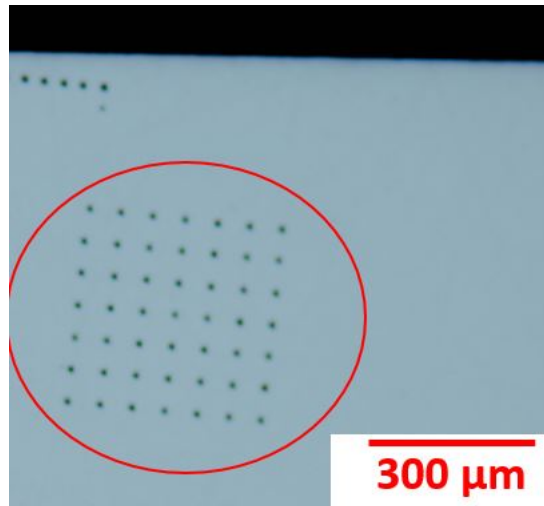


FIGURE 4.6 – Image optique des empreintes pour la mesure moyenne de la dureté au cœur de l'échantillon

En sachant que l'empreinte faite par l'indenteur dans la zone ferritique (la partie la moins dure) est d'environ $7 \mu\text{m}$, il est nécessaire d'avoir une distance d'au moins $21 \mu\text{m}$ entre deux mesures. Cependant, la couche décarburée est comprise entre 50 et $100 \mu\text{m}$. Faire des mesures suivant une ligne perpendiculaire à la surface oxydée réduirait le nombre de mesures dans la couche décarburée à 2 points. Pour réaliser un échantillonnage fin, nous réalisons un ensemble de points suivant une ligne inclinée d'un angle inférieur à 7° (Fig. 4.7). Cela nous permet d'obtenir un échantillonnage inférieur à $3 \mu\text{m}$ suivant la profondeur en prenant en compte une seule ligne de mesure.



FIGURE 4.7 – Image optique de la position des empreintes pour la mesure de dureté sur l'échantillon recuit $T_{800}t_{120}$

L'ensemble des mesures réalisées sur cette ligne nous permet alors de tracer la dureté en fonction de la profondeur pour un échantillon recuit. Les mesures dont les empreintes sont observées sur l'image de la figure 4.7 permettent de tracer la figure 4.8. Pour chaque mesure, la distance entre la surface oxydée et l'indent est mesurée à l'aide des images optiques comme celle de la figure 4.4.

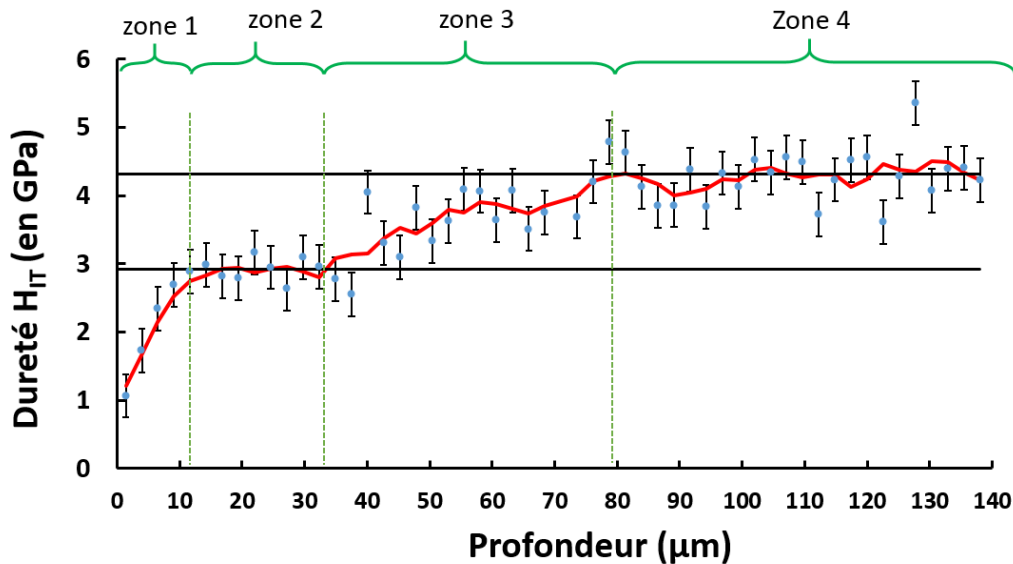


FIGURE 4.8 – Profil de la dureté de l'échantillon $T_{800}t_{120}^1$ en fonction de la profondeur. L'incertitude provient de l'écart type de mesure calculée en mesurant la dureté au cœur du matériau. La ligne rouge correspond à la moyenne glissée du nuage de points.

Nous pouvons observer 4 zones sur le profil de dureté en fonction de la profondeur (Fig. 4.8) :

- La 1^{ère} zone, entre la surface oxydée ($z=0$) et la profondeur de 11 μm , fait partie de la couche ferritique. La dureté mesurée augmente linéairement dans cette zone. Cependant, la zone reste proche du bord de l'échantillon et l'indenteur interagit en partie avec la résine dans ces conditions. La dureté mesurée n'est donc pas propre à l'échantillon.
- La dureté atteint un plateau dans une 2^{ème} zone comprise entre 11 et 32,5 μm . Cette dureté d'environ 2,9 GPa correspond à la valeur de dureté de la phase ferritique.
- La 3^{ème} zone est une zone de transition entre la zone ferritique et martensitique, comprise entre 32,5 et 79 μm , mesurant ici une largeur de 46,5 μm .
- Un 2nd plateau est observé dans la 4^{ème} zone. Elle correspond au cœur du matériau composé d'une phase martensitique. La dureté du matériau est d'environ 4,2 GPa.

L'ensemble de ces couches est représenté et localisé sur la figure 4.9. Cette figure permet aussi de faire le parallèle avec les observations réalisées dans le chapitre 2, obtenues au microscope optique où nous n'avons pas identifié la zone de transition entre la couche ferritique et martensitique.

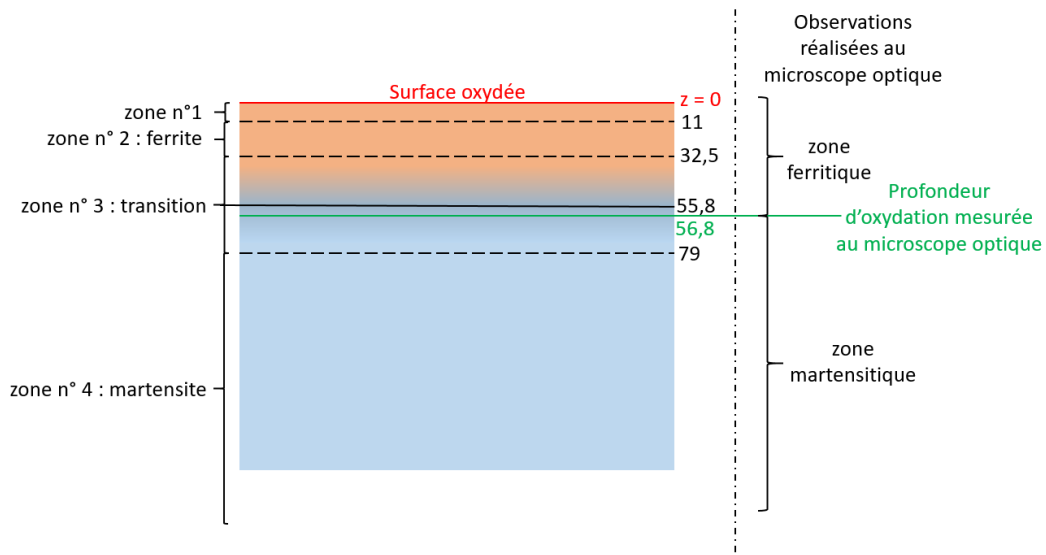


FIGURE 4.9 – Zones identifiées durant les mesures par nanoindentation dans le cas d'un échantillon recuit à 800 °C durant 120 s (les dimensions sont en μm)

La 1^{ère} zone nous permet également de quantifier approximativement la taille de la zone impactée par une mesure de nanoindentation. En effet, si nous supposons que la zone ferritique est homogène et que la dureté de cette zone est uniforme, nous devrions avoir un plateau dans la zone 1 identique à la zone 2. La baisse de dureté de la zone 1 est liée au fait que la zone d'influence de l'indent est impactée par le support époxy de l'échantillon. La taille de la zone 1 de 11 μm correspond donc à la distance à prendre en compte pour ne pas être influencé par une couche voisine.

On peut alors dire, que la zone impactée par une mesure de nanoindentation a une largeur de 22 μm , si l'on suppose que la zone d'impact est circulaire autour du centre de l'indent. Cette grandeur correspond aux préconisations de la distance entre deux indentations, c'est-à-dire 3 fois la taille de l'empreinte, pour ne pas avoir de superposition des mesures. On suppose ici que l'impact du voisinage ne dépend pas de l'orientation de l'indent ou de la nature des voisins. Cela signifie donc que la largeur de la zone 3 est surestimée, car les tranches comprises entre 32,5 et 43,5 μm et entre 68 et 79 μm correspondent au prolongement de la zone ferritique 2 ou de la zone martensitique 4, où la dureté devrait être homogène. Au final, la zone de transition (zone 3) a une épaisseur de 24,5 μm .

Par ailleurs, nous avons défini dans le chapitre 2 la profondeur de décarburation comme la profondeur où le niveau de gris est égal à la moyenne des niveaux de gris de la couche ferritique et de la couche martensitique. Ici nous supposons que le centre de la zone de transition est associé à la moyenne des duretés des deux couches ferritique et martensitique.

4.1.3 Évolution de la dureté au cours du temps

Cinq échantillons recuits à 800 °C pendant un temps variant de 0 à 120 s ont été sélectionnés pour caractériser l'impact du temps de recuit sur la variation de la dureté en fonction de la profondeur. Les profils obtenus sont présentés sur la figure 4.10. Les deux droites horizontales tracées représentent les mesures moyennes de dureté effectuées au cœur du matériau dual phase et dans la zone ferritique d'un échantillon recuit durant 120 s à 800 °C. Ce dernier jeu de paramètres permet de réaliser des mesures de dureté dans un échantillon où la couche ferritique est plus large, car la décarburation

de plus en plus dure plus longtemps.

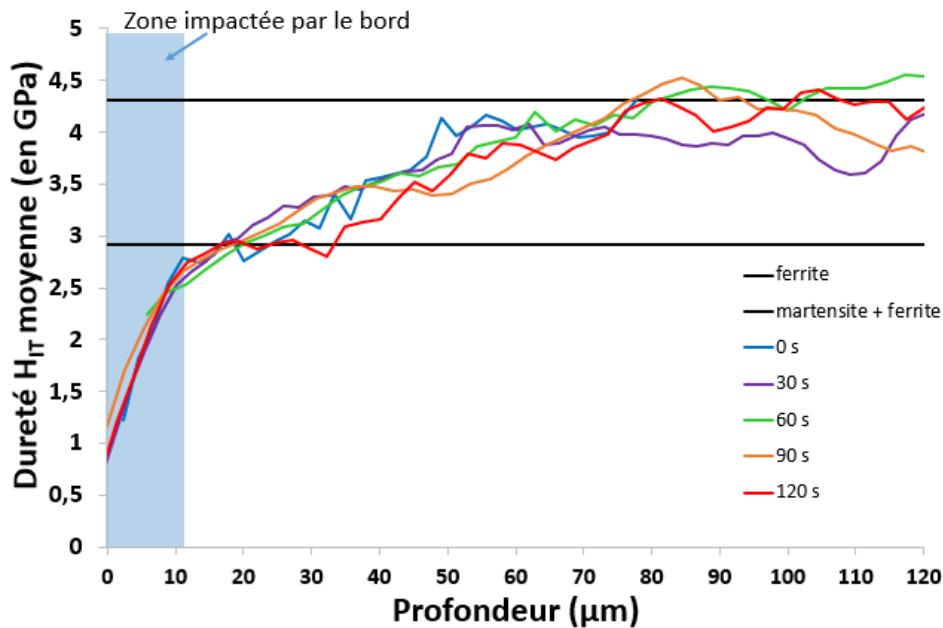


FIGURE 4.10 – Profil de la dureté en fonction de la profondeur pour des échantillons recuits entre 0 et 120 s.

Le palier de dureté à cœur (4^{ème} zone) est identifiable pour chaque profil de dureté. Il est cependant plus compliqué d'observer le 1^{er} palier de la ferrite sur les profils des échantillons recuits avec une durée inférieure à 90 s. La diminution du temps de recuit réduit l'épaisseur de la couche décarburée et on peut imaginer que la décarburation est progressive. On note que la valeur de dureté du plateau de ferrite de l'échantillon recuit durant 120 s représente la borne inférieure, ce qui montre que la transformation ayant lieu dans les autres échantillons est incomplète pour des temps de recuit plus faibles (Fig. 4.11). La concentration en carbone doit probablement être encore suffisante pour former de la martensite durant le refroidissement des échantillons. À 800 °C, γ est la seule phase stable. Dans ce cas, le temps pour transformer complètement α en γ à 830 °C est de l'ordre de 100 s [Tasan et al., 2015]. Il se peut que ce temps soit plus élevé dans notre cas puisque l'acier étudié ici contient moins de zones riches en C que dans cette référence. Ces zones riches en C favorisent la germination puis la croissance de γ . Les temps de maintien que nous avons choisis sont de 0, 30, 60, 90 et 120 s. On peut penser que la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ n'est pas complète pour les temps courts de 0 et 30 s et que la fraction d'austénite augmente progressivement de 0 à 120 s. Nous observons des duretés plus faibles au cœur du matériau pour des recuits de 0 et 30 s correspondant à une transformation incomplète.

Cette fois-ci, la profondeur de décarburation a été évaluée en fonction du temps de recuit suivant une caractéristique mécanique influencée par la décarburation. Plus le recuit est long, plus la profondeur de décarburation augmente (Fig. 4.11). Les profondeurs de décarburation obtenues par nanoindentation et par observations optiques du chapitre 2 sont du même ordre de grandeur, mais il y a des différences pour les profondeurs de décarburation avec un temps de recuit de 0 s à 800 °C. Il est vrai que la réduction du temps de recuit rend la mesure d'épaisseur par optique difficile, car la couche 100 % ferritique peut alors être confondue avec la zone de transition. La mesure par nanoindentation semble alors plus sensible à la position de la zone décarburée.

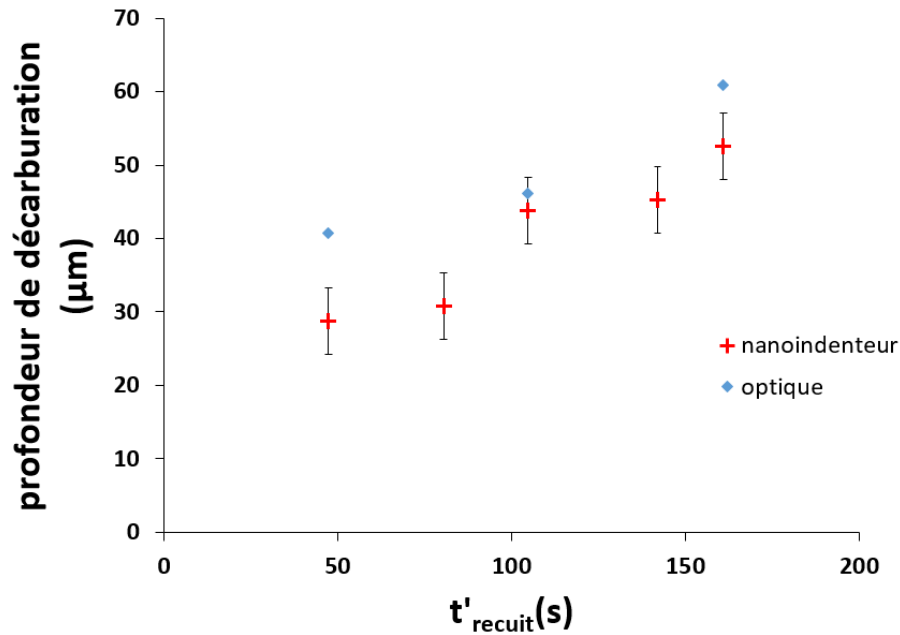


FIGURE 4.11 – Profondeur de décarburation en fonction du temps de recuit entre 0 et 120 s. Les points bleus représentent les mesures réalisées dans le chapitre 2 à l'aide des images optiques.

4.1.4 Conclusion

Les mesures par nanoindentation permettent d'observer une nette variation de la dureté de l'acier dual phase étudié en fonction de la profondeur. La dureté H_{IT} est d'environ 4 GPa dans la martensite et de 3 GPa dans la ferrite. On notera particulièrement que la zone de transition entre les couches ferritique et martensitique n'est pas brutale et semble atteindre une épaisseur de plusieurs dizaines de micromètres. La pente liée à la variation de la profondeur de décarburation en fonction du temps de recuit, mesurée par nanoindentation, est plus élevée que celle des résultats obtenus en mesurant la profondeur de décarburation à l'aide des images optiques. En effet, l'utilisation de ces images semble surestimer la valeur de la profondeur de décarburation pour des temps de recuit inférieurs à 60 s, si on les compare aux mesures que nous venons de réaliser. De plus, les mesures de nanoindentation nous donnent une méthode alternative à la méthode optique du chapitre 2 pour mesurer la profondeur de la couche décarburrée. La méthode optique peut probablement être améliorée, mais elle ne permettra pas d'obtenir une sensibilité suffisante pour distinguer la zone de transition.

4.2 Caractérisation de la couche décarburée sous sollicitation micro mécanique

Les essais mécaniques de la littérature présentés dans le chapitre 1 sont des essais à l'échelle macroscopique permettant d'identifier le comportement mécanique de la tôle d'acier. En effet, il est possible de calculer la valeur moyenne des caractéristiques mécaniques des matériaux à deux couches en supposant que les deux couches sont homogènes et en couplant les essais macroscopiques aux observations microscopiques. Ces mesures ne prennent pas en compte le gradient de la microstructure que nous avons pu relever dans la partie précédente.

La mise en place d'essais in-situ va permettre d'observer la couche décarburée et ainsi la transition entre la ferrite et la martensite sous contrainte mécanique. Le but est de pouvoir localiser et comprendre l'endommagement d'un acier dual phase ayant subi un traitement thermique de recuit. Les essais in-situ permettent d'observer la déformation du matériau jusqu'à la celle d'un grain ou des joints de grains [Dehm et al., 2018]. Ben Salem et al. [2020] étudie le comportement mécanique d'un échantillon possédant un gradient de microstructure lié au gradient de température après le refroidissement d'un assemblage d'acier soudé. Il relève ainsi le comportement mécanique d'un assemblage soudé en prélevant un échantillon de traction d'une longueur d'environ $100\ \mu\text{m}$, perpendiculaire au gradient de microstructure (allant aussi d'une structure ferritique à une structure martensitique).

Les essais mécaniques présentés ici sont effectués sur des éprouvettes prélevées dans la couche décarburée de manière à contenir la zone de transition au centre de la zone utile des éprouvettes. Le rectangle rouge de la figure 4.12 situe la zone où les échantillons sont usinés par rapport aux images optiques de la couche décarburée du chapitre 2.

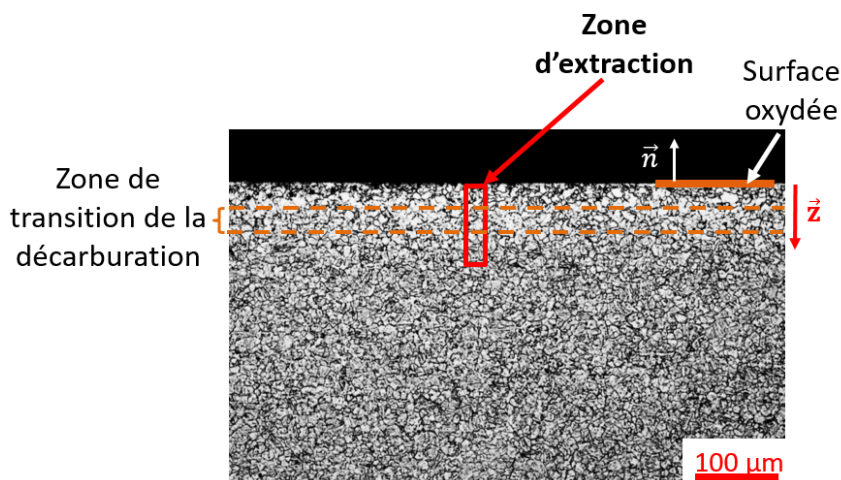


FIGURE 4.12 – Zone d'extraction des éprouvettes pour les essais mécaniques in situ

Deux essais mécaniques ont été réalisés, un essai de traction réalisé sur une éprouvette notée T et un essai de flexion sur une éprouvette notée F. La ligne médiane des éprouvettes est perpendiculaire à la surface oxydée afin d'observer le comportement mécanique des couches décarburées en fonction de la profondeur.

4.2.1 Méthode et matériel

4.2.1.1 Usinage des éprouvettes

Les essais sont réalisés sur un échantillon recuit à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ durant 120 s ($T_{800}t_{120}^1$), présenté dans le chapitre 2. De manière à ne pas être impactés par les bords de l'échantillon, nous découpons un morceau de l'échantillon de la forme d'une allumette comme ce que nous pouvons voir à la figure 4.13 pour accéder au centre de l'échantillon (zone d'intérêt). Il est découpé à l'aide d'une scie à fil diamanté d'un diamètre de $0,3\text{ mm}$. Le fait de réduire les volumes permet aussi de réduire les enlèvements de matières réalisés au FIB et donc de diminuer le temps de fabrication des éprouvettes.

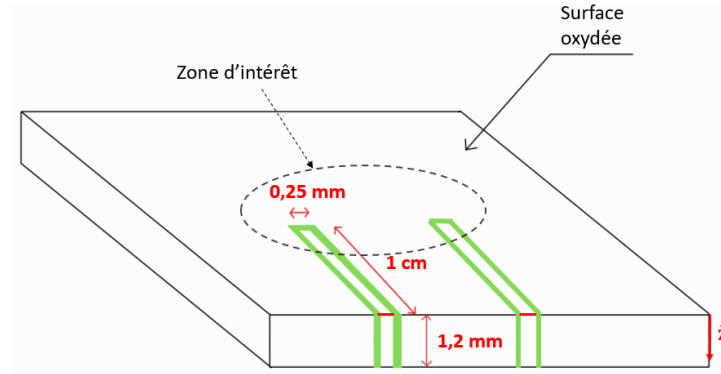
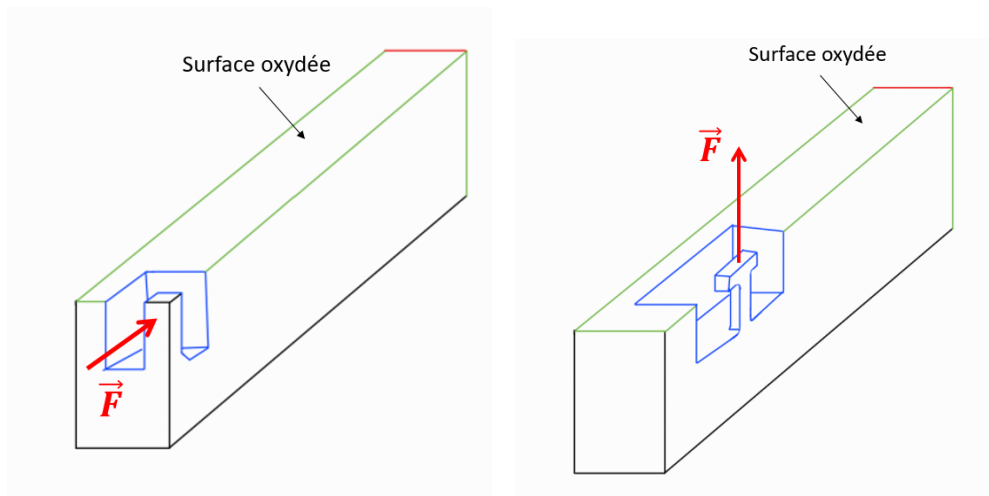


FIGURE 4.13 – Zone d'extraction de deux morceaux de l'échantillon, suivant les coupes représentées en trait vert, pour les essais mécaniques

Les essais mécaniques utilisent deux morceaux différents extraits l'un à côté de l'autre. Le FIB (décrit dans le chapitre 2) permet d'usiner des volumes de l'ordre de plusieurs micromètres cubes. Un enchaînement d'enlèvements de matière avec une tension de faisceau de 30 kV et un courant allant de 47 à $0,79\text{ nA}$ permet d'usiner les éprouvettes de traction et de flexion directement sur les morceaux de matière en forme d'allumettes (Fig. 4.14). Les éprouvettes sont alors perpendiculaires à la surface oxydée de manière à avoir un gradient de microstructure suivant la ligne médiane.



(a) Échantillon F pour l'essai de flexion (b) Échantillon T pour l'essai de traction

FIGURE 4.14 – Schéma de la zone d'extraction des éprouvettes pour les essais in situ sur les morceaux d'échantillons recuits. La flèche rouge représente la direction de l'effort exercé par l'aiguille pendant l'essai mécanique

Les figures 4.15 et 4.16 décrivent les dimensions des éprouvettes de traction et de flexion respectivement.

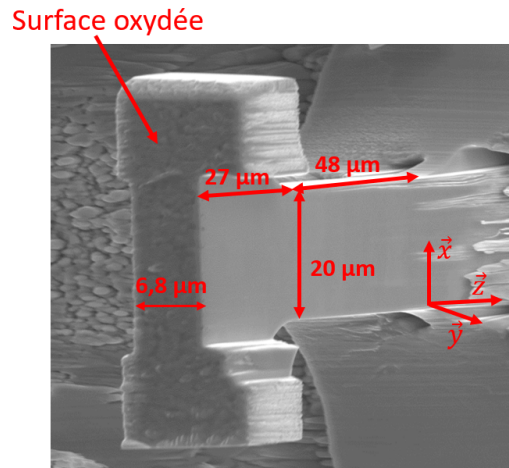


FIGURE 4.15 – Dimensions de l'éprouvette de traction sur une image MEB

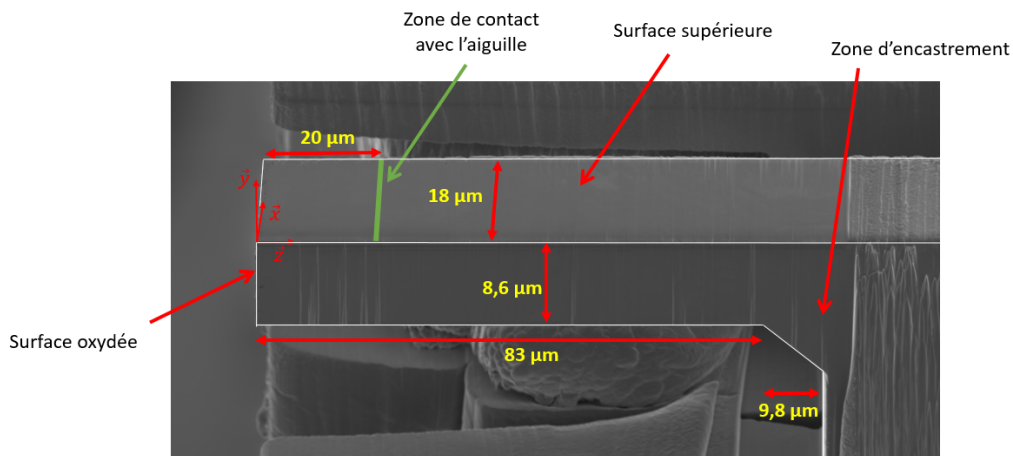


FIGURE 4.16 – Dimensions de l'éprouvette de flexion sur une image MEB

4.2.1.2 Machine d'essai

Une fois les poutres réalisées (Fig. 4.14), il est nécessaire d'utiliser le matériel adapté pour l'essai mécanique. Pour cela, une machine d'essai in situ a été développée au laboratoire LMPS [Arnaud et al., 2021, Ben Salem et al., 2020], permettant de réaliser des sollicitations mécaniques pour des éprouvettes de dimensions microscopiques. La figure 4.17 est une photo du système pouvant être installé dans le MEB-FIB, qui se compose d'une aiguille en tungstène asservie en translation et rotation suivant l'axe \vec{e}_1 . Cette aiguille, identifiée sur les figures 4.40 et 4.21, permet d'appliquer une charge mécanique par contact sur la poutre. L'éprouvette est maintenue sur un support d'échantillon possédant une cellule d'effort pouvant mesurer une charge maximale de 500 mN avec une précision de 0,5 mN (cellule FSH03869 FUTEK). La cellule d'effort à laquelle est fixé l'éprouvette est asservie en déplacement suivant les axes \vec{e}_2 et \vec{e}_3 afin de permettre le positionnement de l'éprouvette face à l'aiguille.

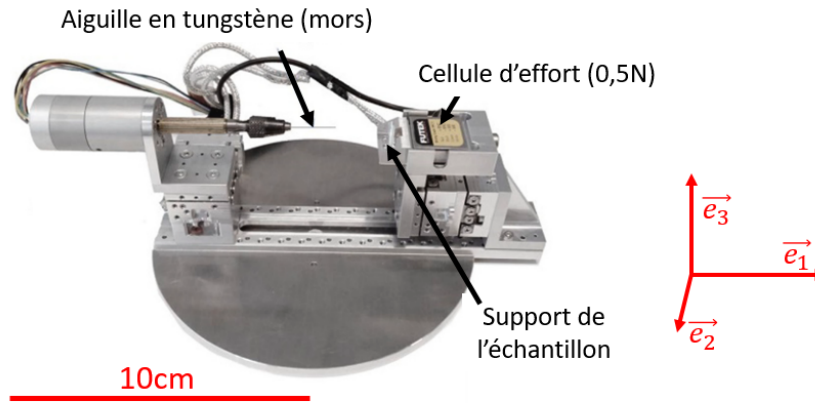


FIGURE 4.17 – Machine de sollicitation mécanique pour un essai in situ MEB-FIB

4.2.1.3 Préparation de la surface pour les mesures de déformation

Les mesures de déformation par l'utilisation des ponts de jauge ou les extensomètres ne sont pas adaptées à des petites dimensions. Pour cela, l'emploi de l'imagerie électronique du MEB permet de remonter aux informations sur la déformation de l'éprouvette. En particulier, deux méthodes de mesure de la déformation sont ici utilisées : la vidéo extensométrie et la corrélation d'images numériques.

Pour utiliser ces méthodes, nous devons avoir des marques ou un motif sur l'éprouvette afin de suivre la déformation de la matière. Cependant, les images rapides ou BSE des éprouvettes réalisées à l'aide du MEB ne possèdent pas de motif naturel pour être directement exploitables par la corrélation d'images numériques. La réalisation de ce que nous appelons alors le mouchetis est un dépôt de platine permettant de marquer la surface. Ce dépôt est réalisé par la combinaison de la projection d'un gaz contenant du platine avec le balayage du faisceau d'électrons.

Après plusieurs essais pour trouver les paramètres de faisceau adaptés à l'échantillon, nous avons réalisé un mouchetis en balayant un faisceau d'électrons (5 kV, 0,8 nA) suivant le pattern donné à la figure 4.18. Le pattern est construit sur une répartition aléatoire et sans superposition de particules circulaires de $0,27 \mu\text{m}$ avec une densité de particules de $3 \mu\text{m}^{-2}$. Cela permet d'obtenir des images de l'éprouvette pour l'identification des déformations (Fig. 4.19).

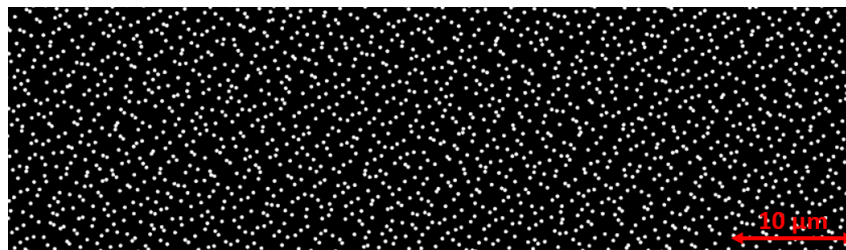


FIGURE 4.18 – Pattern du mouchetis pour la mesure de déformation

Pour la mesure par vidéo extensométrie, deux marques supplémentaires de la forme d'un "X" ont été réalisées par un dépôt platine sur les côtés de la zone utile de l'éprouvette T.

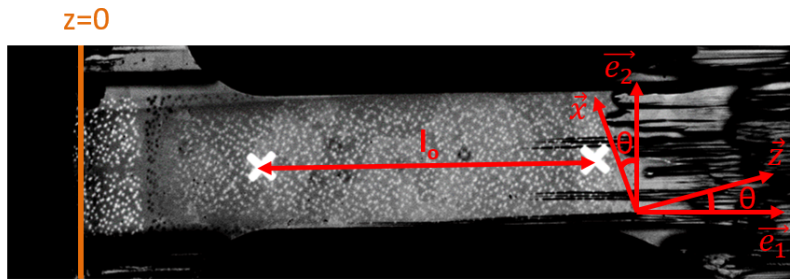


FIGURE 4.19 – Image BSE de l'éprouvette T après avoir réalisé le mouchetis ainsi que les marques en "X" pour la vidéo-extensométrie

Durant les essais mécaniques pour suivre la déformation des éprouvettes au cours du chargement, deux types d'images sont utilisés :

- Des images BSE (5 kV, 1,6 nA) sont réalisées à chaque incrément de chargement d'environ 5 mN avec une taille de pixel de 10 nm. Le temps d'acquisition d'une image est d'environ 5 min, permettant de réduire le bruit de mesure. L'image a une définition de 12288×2050 pixels.
- Des images rapides BSE (5 kV, 1,6 nA) sont prises toutes les secondes afin de capter les mouvements durant le chargement. L'image est constituée de 1536×1113 pixels de 78 nm.

Les images BSE ont une meilleure définition permettant de mesurer localement les déformations par la méthode de corrélation d'images numériques. Les images rapides sont plus bruitées mais suffisantes pour faire des mesures de la déformation moyenne par extensomètre vidéo. De plus, l'intervalle d'une seconde entre deux images rapides nous permet d'obtenir une mesure quasi continue tout au long du chargement.

4.2.2 Mesure de la déformation

4.2.2.1 Mesure par extensomètre vidéo

La méthode par extensomètre vidéo consiste à observer l'évolution de la longueur entre 2 points d'une image. Elle est notée l sur la figure 4.19 et est mesurée sur l'image comme la distance entre les deux centres des "X" réalisés sur l'éprouvette T.

Il est alors possible de calculer la déformation moyenne de la zone entre les deux "X", notée ϵ , tel que :

$$\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (4.2)$$

l_0 est la distance mesurée entre les deux "X" dans l'état initial.

4.2.2.2 Méthode par corrélation d'images numériques

La corrélation d'images numériques ou Digital Image Correlation (DIC) en anglais, est une méthode numérique permettant de mesurer un champ de déplacement à partir de deux images capturées à deux instants différents. Le champ de déplacement est alors mesuré sur une zone commune aux deux images, appelée ROI (région d'intérêt ou Region Of Interest en anglais) [Hild and Roux, 2006].

Le principe de fonctionnement de la corrélation d'images est construit sur un algorithme de minimisation d'une fonction coût η tel que :

$$\eta_k^2 = \frac{1}{2\sigma^2} \sum_{i=1}^N [f(\vec{x}_i) - g_k(\vec{x}_i + \vec{u}_{ki})]^2 \quad (4.3)$$

avec N le nombre de pixels dans la ROI, $f(x)$ l'image de référence, $g_k(x)$ la k^e image, \vec{x}_i la position du pixel i sur l'image de référence dans le repère (\vec{e}_1, \vec{e}_2) , \vec{u}_{ki} le déplacement du pixel i associé à la k^e image et σ^2 la variance du niveau de bruit des pixels.

Plutôt que de devoir identifier le mouvement de chaque pixel, nous réduisons le nombre d'inconnues en construisant le champ de déplacement par des éléments finis. Il est alors possible d'écrire, avec les fonctions de forme adaptées $\vec{\phi}_i$

$$\vec{u}_{ki} = \sum_j a_j \vec{\phi}_{ij} \quad (4.4)$$

L'utilisation des fonctions de forme éléments finis permet d'appeler la méthode "corrélation d'images globale".

La résolution du problème de minimisation permet d'obtenir le champ de déplacement \vec{u}_k . Ce résultat est une mesure locale du déplacement durant l'essai mécanique in situ. Le champ de déformation est ensuite calculé à l'aide du champ de déplacement \vec{u}_k .

Dans cette étude, la résolution des équations se fait à l'aide du logiciel Correli [Lelerc et al., 2015], développé au LMPS. En plus de la résolution de l'équation 4.3, le logiciel implémente de nombreux travaux permettant de faciliter la convergence de la solution, comme la méthode de régularisation développée par Mendoza et al. [2019] qui a pour but de restreindre la solution à un champ admissible par les lois de la mécanique. De plus, faire varier le contraste et la brillance est courant pour des images MEB. En effet, la contamination de surface ou encore le chargement sous le faisceau par les électrons provoquent des variations du niveau de gris. Ce type de problème est cependant réduit par la prise en compte de deux nouvelles variables par le logiciel : le contraste et la brillance [Sciuti et al., 2021].

Le maillage 2D est réalisé à partir du logiciel gmsh [Geuzaine and Remacle, 2009]. Le champ de déplacement $\vec{u}_{k(\vec{e}_1, \vec{e}_2)}$ est exprimé dans le repère naturel de l'image, il convient alors de l'orienter suivant la direction de la ligne médiane de la poutre. Pour cela, nous pouvons écrire le nouveau champ de déplacement $\vec{u}'_{k(\vec{z}, \vec{x})}$ dans le repère adapté tel que :

$$\vec{u}'_k = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \vec{u}_k \quad (4.5)$$

θ est l'angle d'inclinaison de l'éprouvette tel qu'on peut le voir sur la figure 4.19.

4.2.3 Présentation de l'essai de traction

L'objectif du premier essai est de comparer les comportements mécaniques des différentes couches créées par la décarburation. En effet, la partie 4.1 a montré que les propriétés mécaniques dépendent de la profondeur des échantillons recuits, car la microstructure passe d'une couche martensitique à une couche ferritique quand on se rapproche de la surface oxydée.

Or, dans le cas d'un modèle poutre en traction, la contrainte est uniforme et constante dans la zone utile si le matériau est homogène. L'éprouvette de traction est alors extraite perpendiculairement à la surface oxydée, ce qui permet d'obtenir une poutre qui possède un gradient de microstructure le long de sa zone utile. Avec l'hypothèse de contrainte homogène et uniforme dans la poutre (Fig. 4.20), il est possible d'observer les variations du comportement mécanique en mesurant les déformations des sections

de la poutre. L'intérêt de cette méthode est donc de comparer localement le comportement mécanique entre les couches ferritique et martensitique.

On notera σ la contrainte dans la section utile de l'éprouvette T telle que : $\sigma = \frac{F}{S}$ avec F la charge mesurée par la cellule d'effort et S l'aire de la section utile de l'éprouvette T.

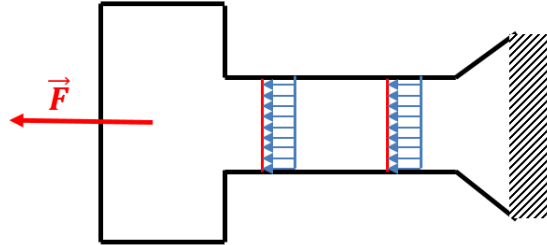


FIGURE 4.20 – Représentation théorique du champ de contrainte dans une poutre en traction dans le cas d'un matériau homogène ou homogène par couche

L'éprouvette de traction est une poutre de type "os de chien", elle permet d'assurer un essai de traction où la contrainte maximale est localisée dans une zone restreinte pouvant être observée. La zone utile est ainsi constituée des couches d'un échantillon recuit comprises entre des profondeurs de $27 \mu\text{m}$ et $75 \mu\text{m}$ de la surface oxydée (4.15). Nous pouvons alors caractériser une zone utile de $48 \times 20 \mu\text{m}^2$. La section perpendiculaire à la direction de traction est un rectangle de $20 \times 6,8 \mu\text{m}^2$ (Fig. 4.21). La hauteur de la tête de l'éprouvette correspond à la hauteur décarburée, proche de la couche oxydée, qui ne pourra pas être caractérisée durant cet essai mécanique, car elle ne fait pas partie de la zone utile.

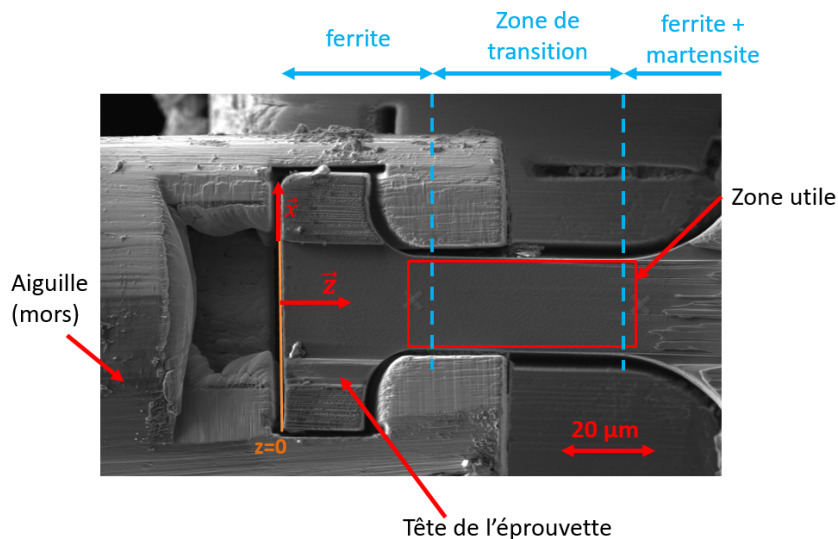


FIGURE 4.21 – Étape de mise en place du mors sur l'éprouvette T en os de chien

4.2.3.1 Relations entre la contrainte et la déformation

La pilotage en déplacement de l'aiguille permet de tirer sur la tête de l'éprouvette suivant la direction \vec{e}_1 . Cela permet d'assurer un effort parallèle à la ligne médiane de l'éprouvette (Fig. 4.21). La contrainte de traction est calculée dans la section à l'aide de la mesure de l'effort mesuré par la cellule d'effort présentée au § 4.2.1.2. La mesure de

l'effort exercé sur l'éprouvette au cours du temps est représentée à la figure 4.22. L'essai est réalisé en 16 étapes, à chaque étape, le déplacement est arrêté afin de prendre l'image BSE (lente).

Nous avons supposé que la contrainte est homogène dans la section de la poutre. L'effort F mesuré par la cellule nous permet alors de calculer la contrainte σ telle que $\sigma = \frac{F}{S}$ avec $S = 1,36 \times 10^{-4} \text{ mm}^2$.

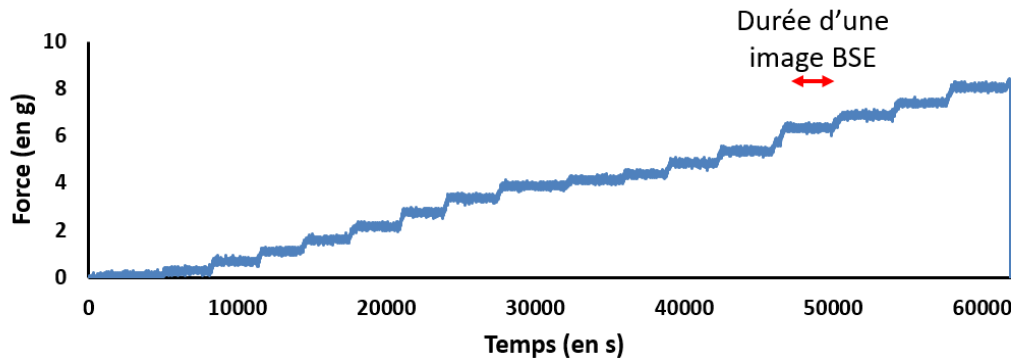


FIGURE 4.22 – Mesure de l'effort appliqué à l'éprouvette en fonction du temps durant l'essai de traction

La fréquence d'acquisition de la cellule d'effort est réglée à 10 points par seconde, alors que la capture d'une image rapide prend 1 seconde et celle d'une image BSE prend 5 minutes. C'est-à-dire que nous mesurons 10 fois la contrainte dans la section de l'éprouvette durant la capture d'une image rapide et 3000 fois durant la capture d'une image BSE. Chaque image est associée à une valeur moyenne de la contrainte durant la capture de l'image.

Les premiers résultats de déformation sont obtenus en utilisant les mesures par vidéo extensomètre correspondant à la déformation relative moyenne de la zone située entre les deux dépôts de platine en forme de "X", que ce soit sur les images BSE ou les images rapides (§ 4.2.2.1). Nous avons fait le choix de tracer la contrainte σ_{zz} en fonction de la déformation longitudinale ϵ_{zz} sur la figure 4.23 : les points bleus correspondent aux mesures réalisées durant le déplacement de l'aiguille pour une seule image rapide, et les points verts représentent les mesures sur les images BSE, quand le chargement est en pause.

Deux valeurs caractéristiques de la résistance mécanique peuvent être identifiées à l'aide de l'essai :

- La limite élastique σ_e , correspondant à la contrainte minimale pour obtenir des déformations irréversibles (environ 400 MPa)
- La contrainte à rupture σ_m , correspondant à la contrainte maximale avant la rupture (environ 606 MPa)

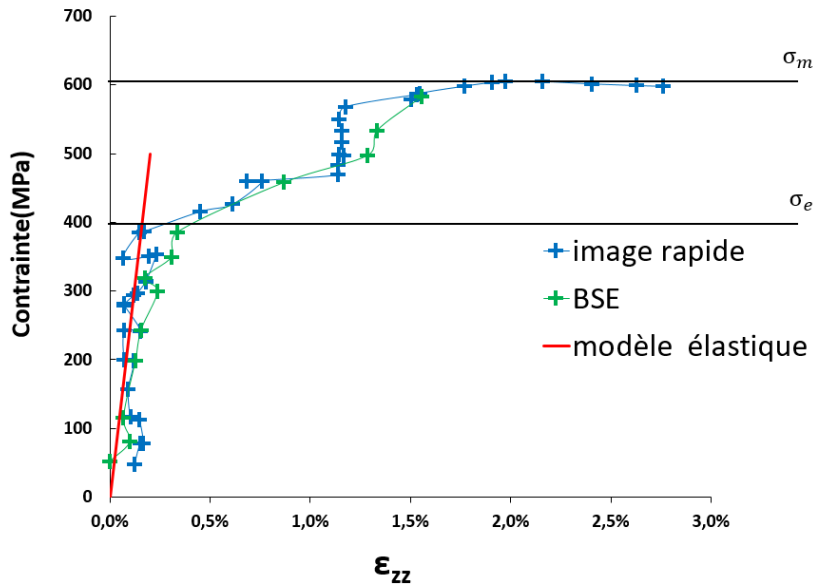


FIGURE 4.23 – Contrainte moyenne dans la section en fonction de la déformation moyenne mesurée par vidéo extensométrie. La droite rouge correspond au modèle élastique avec $E=210$ GPa

La mesure moyenne de la déformation suppose que le matériau est homogène. Cependant, ce n'est pas le cas ici car l'éprouvette possède un gradient de la microstructure le long de l'axe médian de la poutre, et il y a une hétérogénéité due aux cristaux eux-mêmes. Pour cela, la méthode de corrélation d'images numériques permet de remonter à une mesure locale de la déformation de la zone utile, ce qui permet en outre d'observer différemment la couche ferritique et la couche martensitique correspondant à différentes profondeurs z .

La région d'intérêt (ROI) est donnée à la figure 4.24. C'est une zone rectangulaire éloignée des bords de l'éprouvette, qui est réduite dans la partie martensitique car des traces issues du polissage ionique empêchent la bonne convergence de la corrélation d'images numérique. Ainsi la figure 4.24 montre le maillage sélectionné pour la région d'intérêt. La taille caractéristique de la maille est de 120 pixels, soit $1,2 \mu\text{m}$.

L'erreur de mesure de la déformation par corrélation d'images est calculée sur le champ de déformation obtenu entre deux images de l'éprouvette de traction avant essai. Le résultat affiché sur la figure 4.25 quantifie une erreur maximale d'environ $8 \cdot 10^{-3}$ pour la déformation ϵ_{zz} correspondant à la déformation principale du tenseur de déformation de Green-Lagrange.

Les résultats de la corrélation d'images nous permettent de tracer la déformation principale ϵ_{zz} correspondant à la déformation longitudinale de l'éprouvette (Fig. 4.26) pour une contrainte moyenne allant de 243 MPa à 582 MPa. Le comportement mécanique de l'éprouvette est non homogène. Nous observons une zone où les déformations sont plus de cinq fois supérieures à la déformation moyenne de la zone utile, pour des valeurs de contrainte supérieures ou égales à 458 MPa.

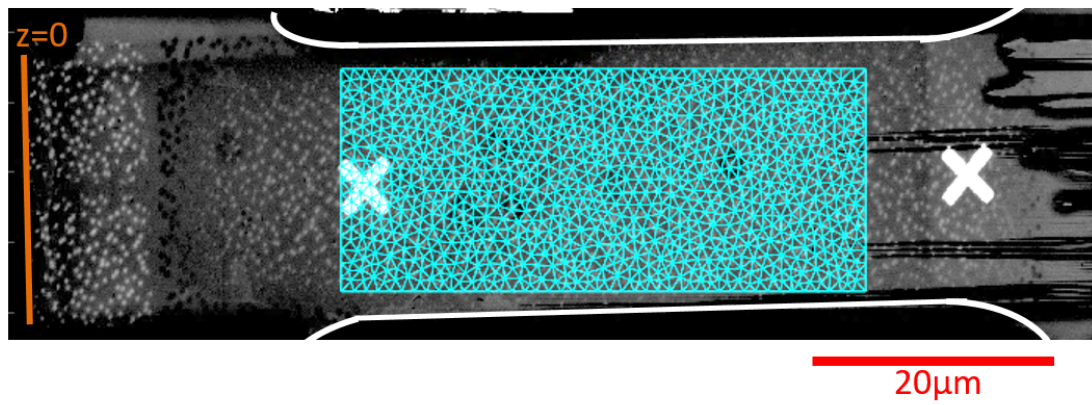


FIGURE 4.24 – Maillage pour la mesure du champ de déplacement sur l'éprouvette de traction.
Taille d'élément $\approx 1,2 \mu\text{m}$

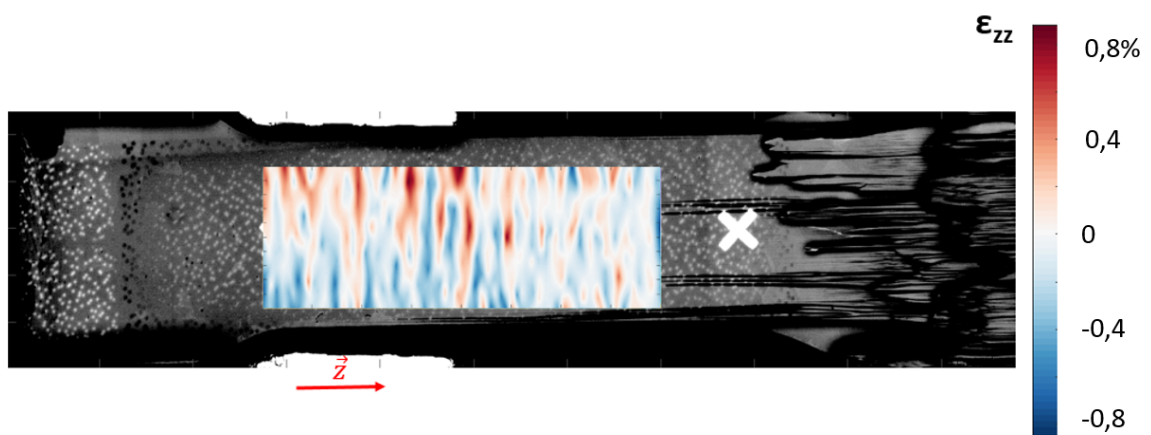
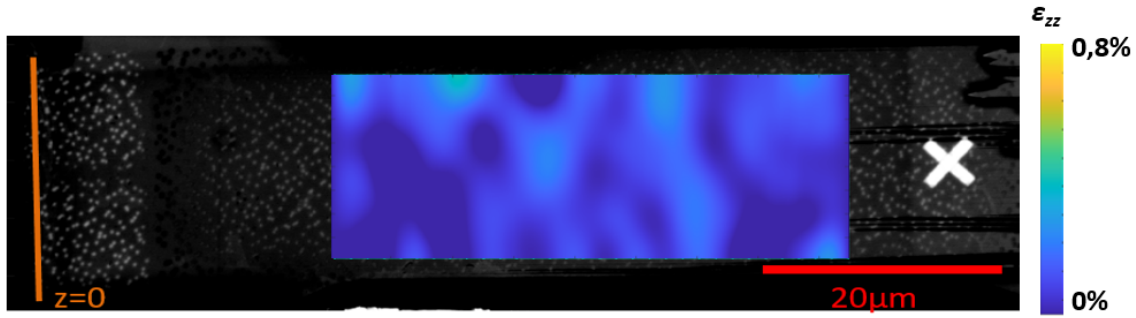
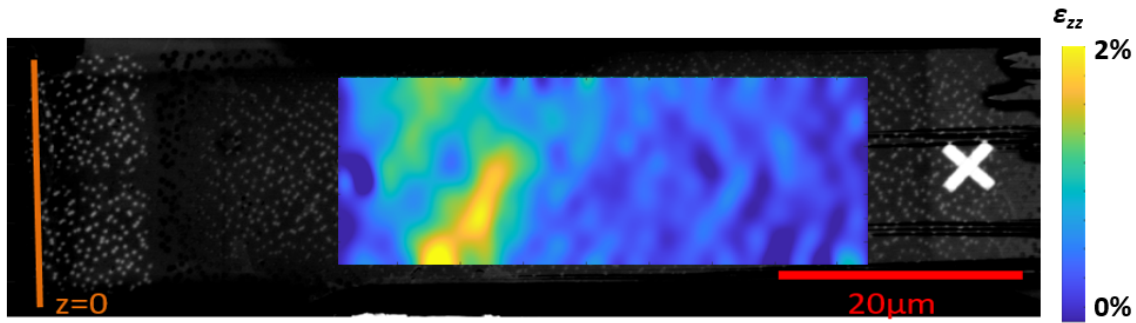
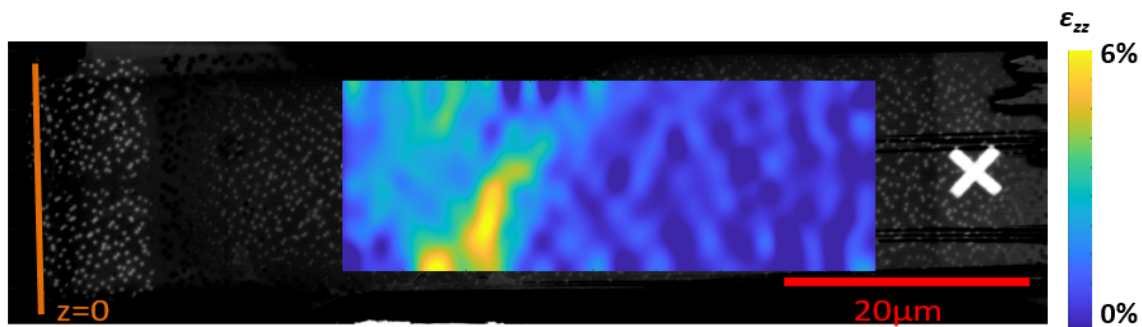
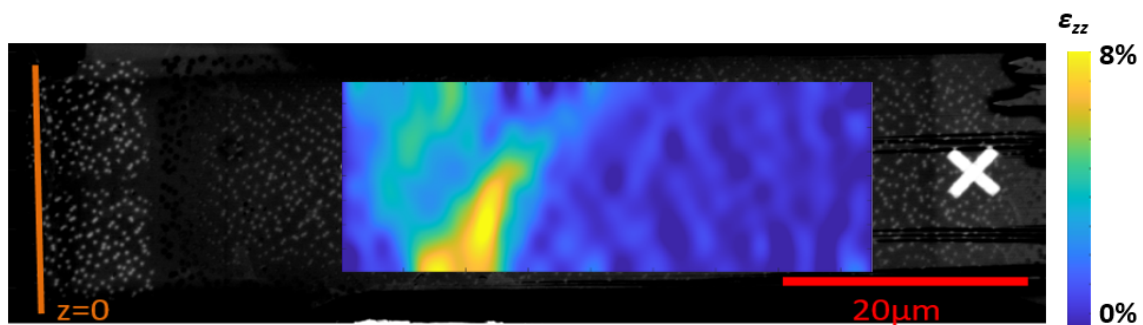


FIGURE 4.25 – Erreur de mesure de la déformation, calculée à partir de 2 images prises avant essai.

(a) $\sigma_{zz} = 350$ MPa(b) $\sigma_{zz} = 458$ MPa(c) $\sigma_{zz} = 534$ MPa(d) $\sigma_{zz} = 582$ MPaFIGURE 4.26 – Déformation ϵ_{zz} dans la ROI

4.2.3.2 Microstructure de l'éprouvette de traction

Une cartographie EBSD de la surface de l'éprouvette a été réalisée avant de déposer le mouchetis (Fig. 4.27). La surface de l'éprouvette est constituée de plusieurs grains. Au moins 5 grains sont observés sur chaque largeur de l'éprouvette. La taille des grains est comprise entre 1 et 8 μm . En sachant que l'épaisseur de l'éprouvette est d'environ

8 μm il est possible de n'avoir qu'un seul grain dans l'épaisseur si les grains sont assez gros. Il y a donc au minimum 5 à 10 grains dans une section droite de l'éprouvette de traction. Cela permet de supposer que nous réalisons un essai sur un échantillon représentatif d'un acier recuit polycristallin tel que nous l'avons caractérisé au chapitre 2.

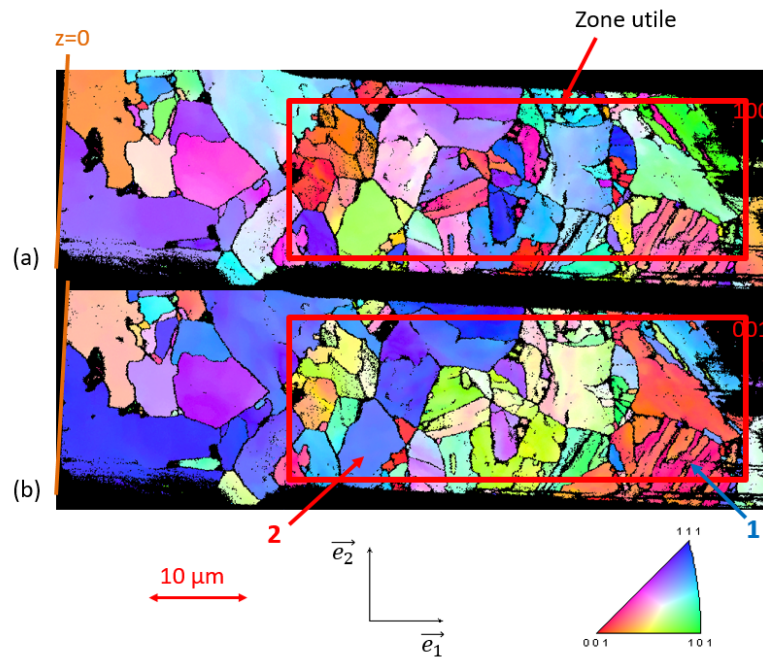


FIGURE 4.27 – IPF de l'éprouvette T suivant les directions (a) \vec{e}_1 (b) \vec{e}_3 .

Il est possible de distinguer des grains de martensite sur la droite de l'EBSD de la figure 4.27 et des grains de ferrite sur la gauche. Par exemple, le grain "1" sur la figure 4.27 est constitué de lamelles parallèles, typiques d'un grain de martensite. Le grain "2" est plus grand et a une couleur homogène sur l'IPF, typique de la ferrite. Cette observation permet de confirmer que l'éprouvette a bien été prélevée dans la zone de transition de la décarburation.

L'utilisation du logiciel OIM permet de calculer et de tracer des cartographies du facteur de Schmid. Le facteur de Schmid permet de déterminer l'amplitude de la cisssion résolue pour le système de glissement considéré par rapport à la direction de chargement (annexe C). Ce facteur nous permet de localiser les orientations particulières de la microstructure qui pourraient engendrer des déformations plastiques plus intenses durant l'essai de traction. Il existe au total 3 systèmes de glissement pour la maille cubique centrée : $\{110\}\langle 111\rangle$, $\{112\}\langle 111\rangle$ et $\{123\}\langle 111\rangle$. Le logiciel OIM calcule la valeur maximale du facteur de Schmid pour l'ensemble des systèmes de glissement admissibles en fonction de la direction de sollicitation, en chaque point, grâce à l'orientation du cristal mesurée.

L'éprouvette T a une inclinaison de $1,5^\circ$ par rapport au repère de la cartographie, nous avons donc fait le choix de faire le calcul des facteurs de Schmid en projetant le tenseur des contraintes (exprimé dans la base principale (\vec{y}, \vec{z})) dans le repère de l'image (\vec{e}_1, \vec{e}_2) où l'on connaît l'orientation des grains.

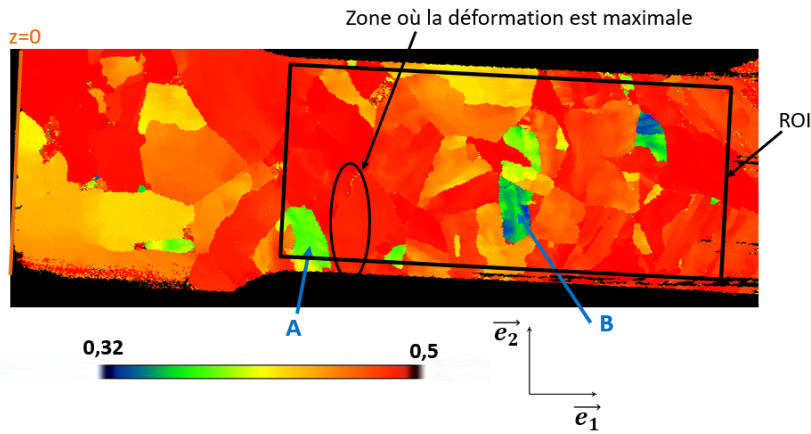


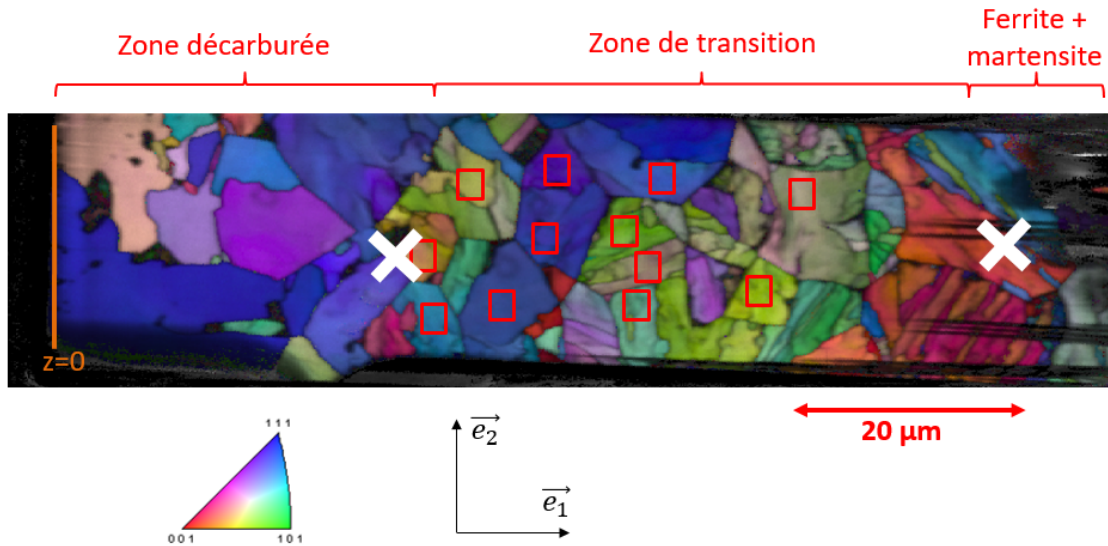
FIGURE 4.28 – Cartographie du facteur de Schmid de la face avant de l'éprouvette T. Les systèmes de glissement considérés sont : $\{110\}\langle 111\rangle$, $\{112\}\langle 111\rangle$ et $\{123\}\langle 111\rangle$

Les facteurs de Schmid dans les grains de l'éprouvette sont tracés figure 4.28. Nous remarquons que le facteur de Schmid atteint la valeur maximale possible de 0,5 dans la majeure partie de l'éprouvette. Il y a cependant deux grains, nommés A et B sur la figure qui sont des exemples où le facteur de Schmid est plus faible (environ 0,4). Ce sont des grains qui se déformeront peu pendant la sollicitation. Les différences de niveau de déformation entre grains voisins vont modifier l'état de contrainte de ces grains.

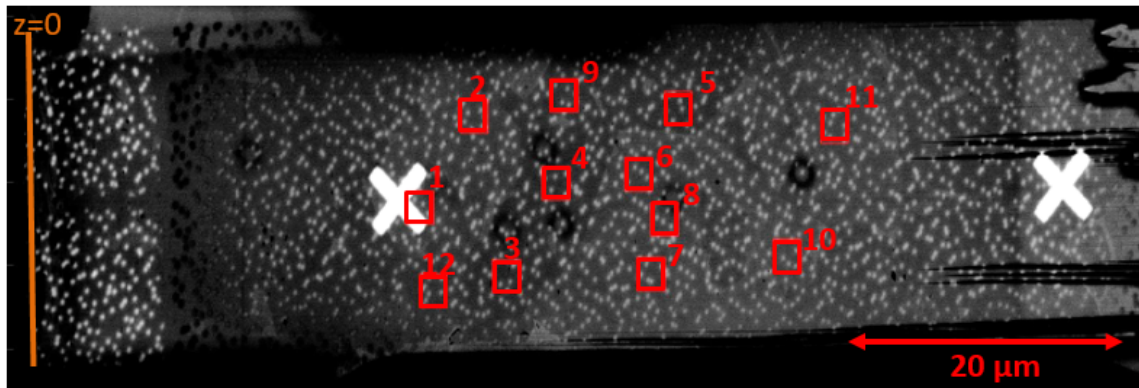
Le grain où nous avons mesuré la plus grande déformation (zone jaune de la figure 4.26d) au § 4.2.3.1 est donc bien orienté pour favoriser le glissement (Fig. 4.28). Il est entouré de plusieurs grains dont le facteur de Schmid est compris entre 0,4 et 0,45 où le glissement est plus difficile. Le grain bien orienté doit alors se déformer plus que la déformation moyenne dans l'éprouvette afin de compenser la faible déformation de ses voisins.

4.2.3.3 Comportement local

De manière à comprendre le comportement non-homogène de l'éprouvette T, il est possible d'étudier le champ de déplacement en fonction des données observées sur les cartographies EBSD. Pour cela, nous mesurons la déformation moyenne de plusieurs zones de 200×200 pixels soit $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ appelées jauges. Chaque zone est incluse dans un seul grain (Fig. 4.29).



(a) Position des jauges sur cartographie EBSD de l'éprouvette T suivant l'axe \vec{e}_3



(b) Position des jauges avec le numéro associé

FIGURE 4.29 – Position des jauges virtuelles

En faisant l'hypothèse d'une contrainte homogène dans la zone utile, il est alors possible d'observer la relation entre la contrainte et la déformation de chaque jauge. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.1 et la figure 4.30.

Contrainte (MPa)	300	320	350	385	458	497	533	582.5
jauge 1	0,52 %	0,40 %	0,17 %	0,11 %	0,58 %	1,59 %	2,77 %	3,58 %
jauge 2	0,13 %	0,07 %	0,08 %	0,22 %	1,13 %	2,54 %	3,00 %	4,19 %
jauge 3	-0,20 %	-0,07 %	0,06 %	0,11 %	1,65 %	4,52 %	4,57 %	6,67 %
jauge 4	-0,35 %	-0,11 %	-0,11 %	0,17 %	1,47 %	4,12 %	3,89 %	5,69 %
jauge 5	-0,03 %	0,01 %	0,05 %	0,12 %	0,43 %	0,83 %	0,67 %	0,80 %
jauge 6	0,27 %	0,18 %	0,39 %	0,38 %	0,62 %	0,71 %	0,70 %	0,89 %
jauge 7	-0,21 %	-0,24 %	-0,07 %	-0,17 %	0,37 %	0,83 %	0,46 %	0,61 %
jauge 8	0,64 %	0,53 %	0,35 %	0,29 %	0,20 %	0,35 %	1,02 %	0,83 %
jauge 9	0,29 %	0,26 %	0,24 %	0,30 %	0,55 %	0,97 %	1,01 %	1,14 %
jauge 10	-0,21 %	-0,03 %	0,09 %	-0,03 %	0,38 %	0,54 %	0,12 %	0,26 %
jauge 11	0,00 %	0,15 %	0,21 %	0,22 %	0,36 %	0,61 %	0,51 %	0,54 %
jauge 12	-0,07 %	0,18 %	0,18 %	-0,02 %	0,57 %	1,55 %	1,85 %	2,53 %

TABLE 4.1 – Déformation des jauges virtuelles en fonction de la contrainte moyenne

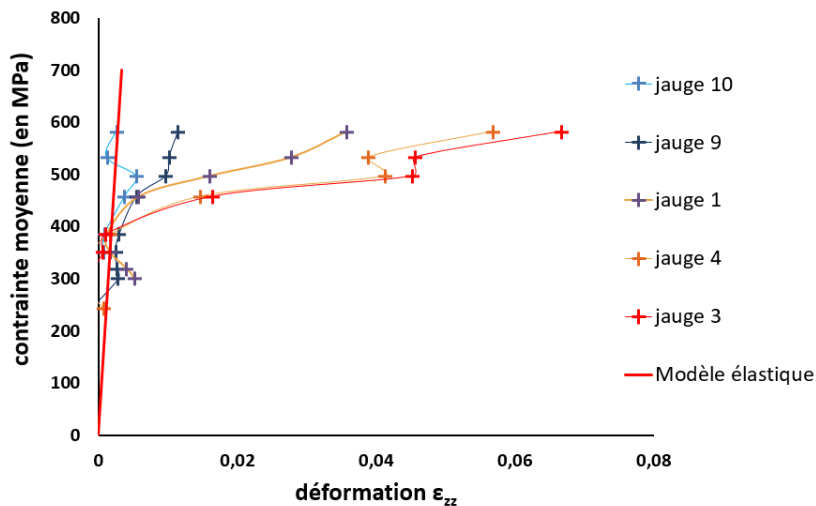


FIGURE 4.30 – Contrainte moyenne dans la section en fonction de la déformation moyenne des jauges sélectionnées

Les jauges 1, 2, 3 et 4, en partie représentées à la figure 4.30, représentent les zones les plus déformées durant l'essai de traction. Ces jauges sont à gauche de l'éprouvette et correspondent donc à la partie de la zone de transition la plus proche de la zone décarburée. Nous pouvons alors dire que cette zone est ferritique. Bien que située dans la même zone, la jauge 12 correspond au grain A (Fig. 4.28) et se déforme moins, car son facteur de Schmid est d'environ 0,4 (Tab. 4.2) alors que les jauges 1, 2, 3 et 4 correspondent à un grain dont le facteur vaut 0,5. Les jauges 5, 6, 7, 8, 10 et 11 ont des valeurs de déformation plus faibles. Cette partie plus proche du cœur du matériau est probablement composée de martensite et est donc plus rigide que la partie proche de la zone décarburée.

jauge	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
facteur de Schmid	0,5	0,5	0,5	0,491	0,446	0,428	0,482	0,5	0,482	0,455	0,464	0,392

TABLE 4.2 – Facteurs de Schmid mesurés aux positions des jauges virtuelles

4.2.3.4 Rupture de l'échantillon

L'essai a été poursuivi jusqu'à rupture de l'éprouvette, obtenu pour une contrainte moyenne de 606 MPa.

Les images rapides permettent d'observer la propagation de la fissure le long de l'éprouvette après avoir réalisé la dernière image BSE et ainsi de mieux comprendre le rôle de la microstructure sur l'amorçage et la propagation des fissures. La figure 4.32 correspond aux dernières images rapides capturées avant la rupture de l'éprouvette de la zone encadrée sur la figure 4.31. La cartographie EBSD de la figure 4.33 permet de comparer la propagation de la fissure à la microstructure environnante.

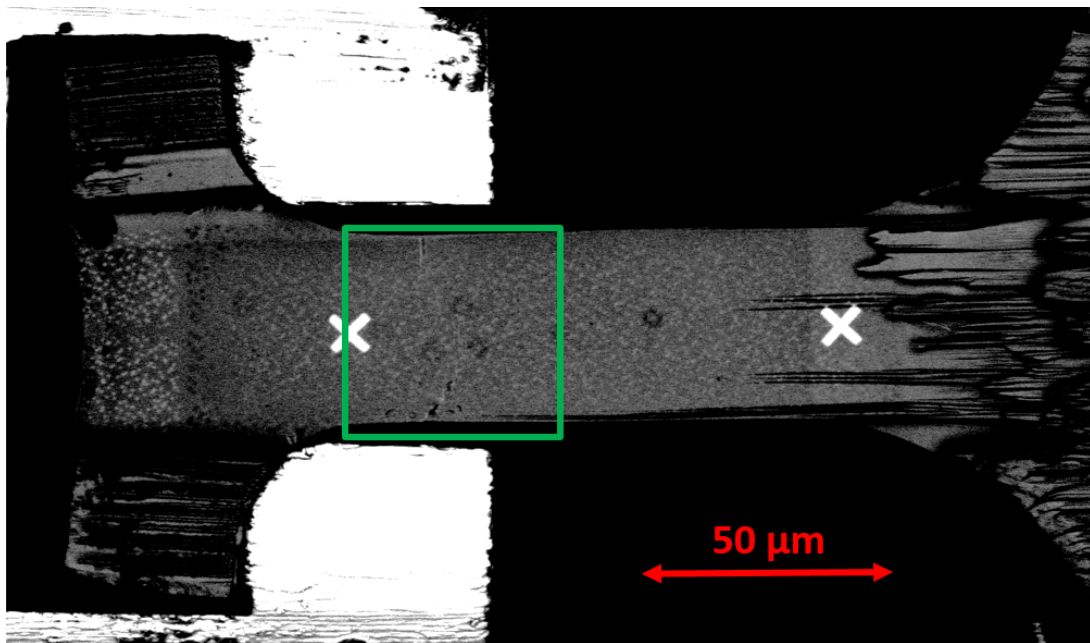


FIGURE 4.31 – Image BSE avant la rupture de l'éprouvette. Le rectangle vert représente la zone de l'éprouvette où la rupture est localisée.

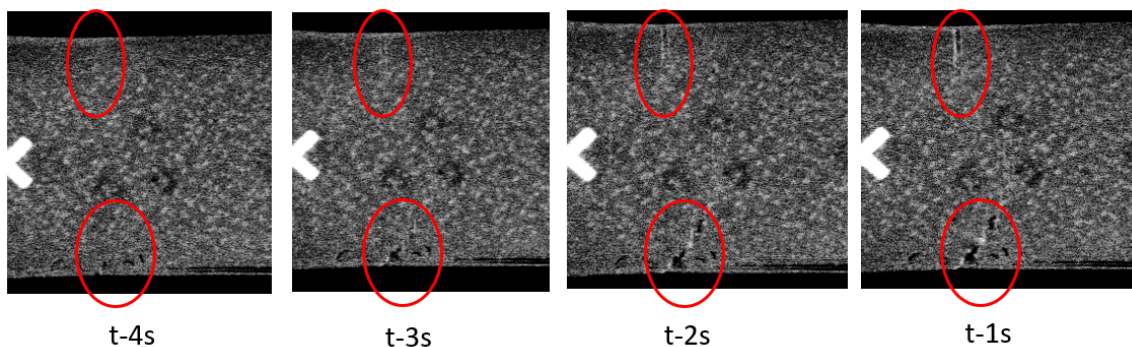


FIGURE 4.32 – Zoom sur la figure 4.31 permettant d'observer la propagation de fissure 4, 3, 2 et 1 secondes avant la rupture de l'éprouvette



FIGURE 4.33 – Superposition de la localisation de fissure avec la cartographie EBSD de l'éprouvette de traction

En comparant ces images à la cartographie EBSD (Fig. 4.33), nous pouvons comprendre que la propagation de fissure est favorisée par l'hétérogénéité de la microstructure. La fissure se propage à la fois sur le haut de l'image à un joint de grain entre ferrite et martensite, mais aussi dans un grain de ferrite que nous avons pu identifier comme la zone où les déformations sont maximales.

Nous voyons deux fissures sur la face observée, elles peuvent avoir démarré indépendamment l'une de l'autre ou bien provenir d'une fissure amorcée sur la face arrière. Cette deuxième hypothèse est la plus probable, d'autant plus qu'on observe en face arrière un grain qui semble à l'origine de la rupture (Fig. 4.34). Il est important de noter à la vue du faciès de rupture (Fig. 4.34) que nous avons bien une striction de l'éprouvette durant l'essai due à la plasticité de l'échantillon.

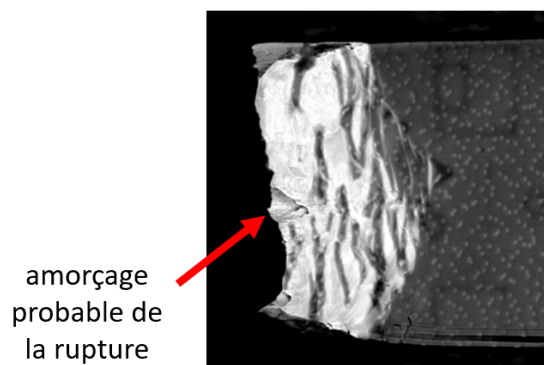


FIGURE 4.34 – Faciès de rupture

La zone de rupture était déjà prévisible sur la figure 4.26 ou pour les jauges 3 et 4 de la figure 4.29 où les déformations sont supérieures à 5 %.

4.2.4 Essai de flexion

Nous avons remarqué que la valeur de contrainte atteinte durant l'essai de traction nous permettait principalement de distinguer des limites mécaniques liées à la couche ferritique et aux 1^{ers} grains de martensite causant la rupture de l'éprouvette. Le second

essai mécanique in situ est un essai de flexion qui a pour objectif d'explorer le comportement mécanique des couches en profondeur, moins impactées par la décarburation dans l'échantillon recuit durant 120 s. Si nous supposons l'éprouvette F comme une poutre élancée, nous obtenons la relation du modèle poutre en flexion :

$$M f_x(z) = F(z - z_F) \quad \sigma_{zz}(y, z) = \frac{M f_x(z)}{I_{Gx}} y \quad (4.6)$$

avec $M f_x$ le moment de flexion en N m, F l'effort appliqué sur la poutre en N, (y, z) les coordonnées cartésiennes sur la poutre 2D en m, z_F la distance entre la surface oxydée et la ligne de contact avec l'aiguille, l la longueur de la poutre en m et I_{Gx} le moment quadratique calculé dans l'annexe D en m^2 .

La contrainte de cisaillement est ici négligée. Un essai de flexion permet de concentrer les contraintes dans la zone éloignée du bord libre, comme nous pouvons le voir sur la figure 4.35. La contrainte est alors plus faible dans la zone ferritique et permet de déformer les zones plus dures, proches de l'encastrement. Pour limiter encore plus la déformation de la ferrite, la zone d'appui de l'aiguille est placée à $20 \mu m$ de la surface oxydée (Fig. 4.36). De plus, pour un couple d'images et donc une seule mesure de champ de déformation par corrélation d'images, il sera possible d'observer le comportement de différentes zones sous différents états de contrainte. En effet, dans une section perpendiculaire à la ligne médiane, correspondant à une valeur de profondeur, nous pouvons observer un comportement de traction mais aussi de compression selon le côté de la poutre considéré (Fig. 4.35).

L'éprouvette F est une poutre à section rectangulaire de $8,6 \times 18 \mu m^2$ (Fig. 4.16). Pour éviter les concentrations de contraintes trop importantes liées à la géométrie, la section de la poutre varie linéairement avant l'encastrement pour des valeurs de profondeur supérieure à $z_c = 83 \mu m$.

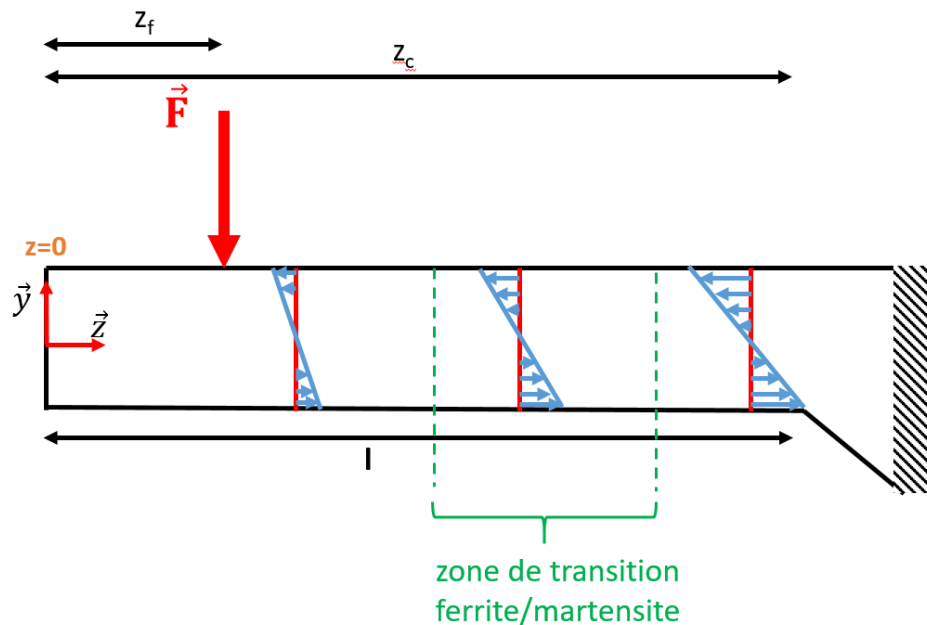


FIGURE 4.35 – Représentation théorique du champ de contrainte dans une poutre en flexion. La zone de transition correspond à la zone identifiée dans le § 4.1.2

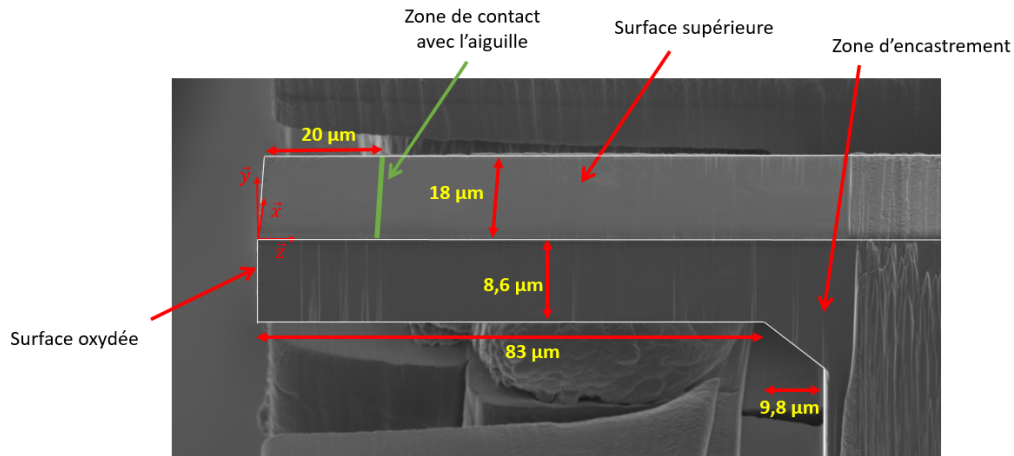


FIGURE 4.36 – Image MEB de l'éprouvette de flexion

La charge appliquée par l'aiguille doit être symétrique par rapport au plan (\vec{y}, \vec{z}) , et doit passer par la ligne médiane si nous souhaitons conserver le cas d'un problème à deux dimensions. Pour cela, deux faces inclinées sont usinées sur l'aiguille permettant de créer l'arête qui sera en contact avec la poutre en flexion, cela assure un contact linéique entre la surface supérieure de l'éprouvette et l'aiguille (Fig. 4.37). L'aiguille est placée à $20\ \mu\text{m}$ de la surface oxydée.

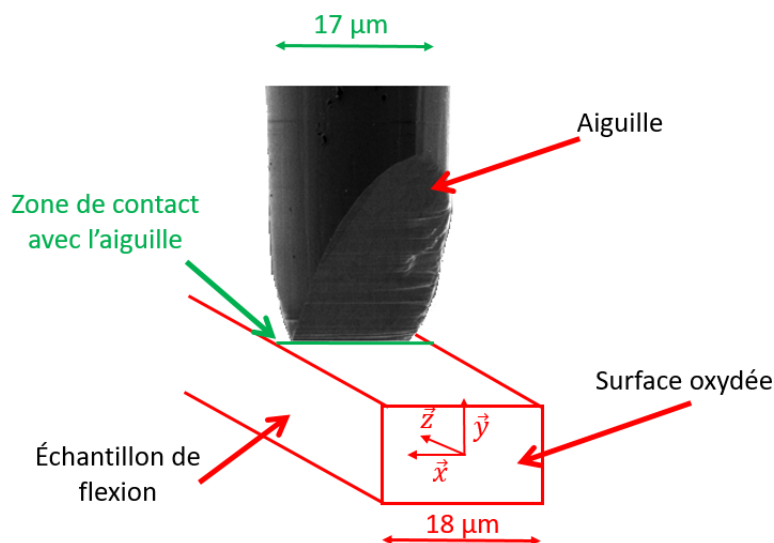


FIGURE 4.37 – Aiguille en tungstène pour appliquer un effort sur la poutre en flexion

4.2.4.1 Microstructure de l'éprouvette de flexion

Une cartographie EBSD a été réalisée sur la face supérieure de l'éprouvette, là où la contrainte de traction sera la plus élevée dans la poutre F (Fig. 4.38). La mesure des orientations des grains permet de remonter à la valeur du facteur de Schmid et ainsi d'identifier les zones susceptibles de se déformer plastiquement durant l'essai de flexion.

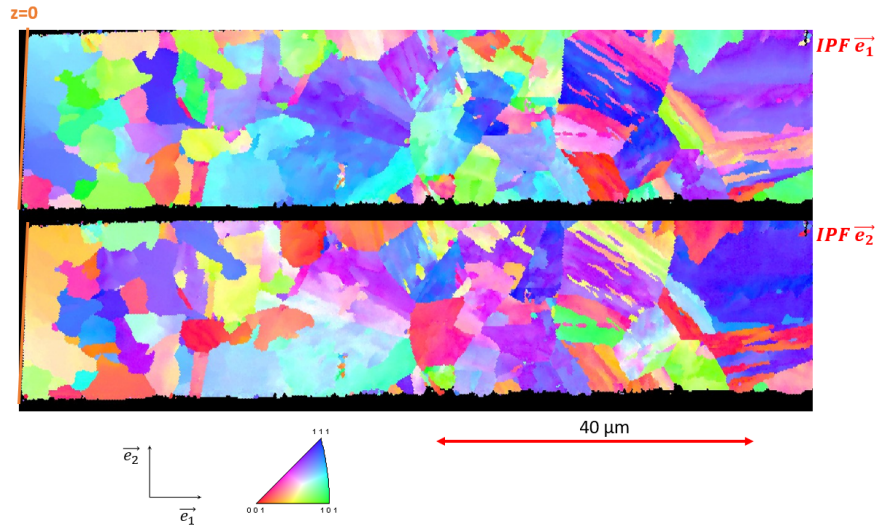


FIGURE 4.38 – Cartographies EBSD de la surface supérieure de l'éprouvette F. Le code couleur correspond au triangle standard - IPF suivant les deux directions parallèles à la surface analysée \vec{e}_1 et \vec{e}_2 .

Durant un essai de flexion, la face supérieure de l'éprouvette est soumise à une contrainte de traction (Fig. 4.39). Le facteur de Schmid est donc calculé en considérant un effort suivant l'axe $\vec{e}_1 = \vec{z}$.

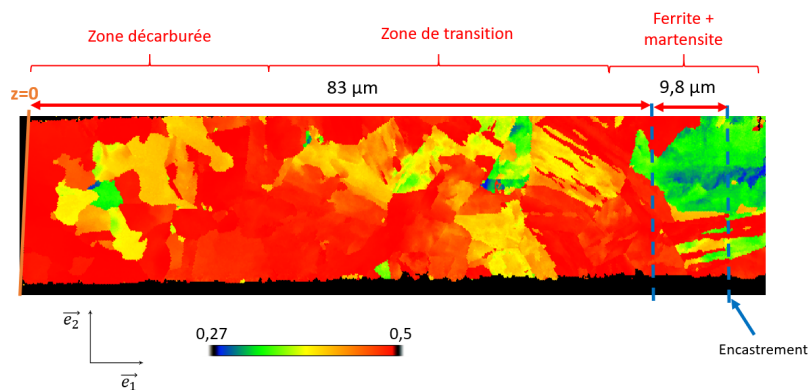


FIGURE 4.39 – Cartographie du facteur de Schmid de la face supérieure de l'éprouvette F en supposant une sollicitation de traction selon \vec{e}_1 . Les traits en pointillés encadrent la zone où la section de la poutre augmente. Les systèmes de glissement admissibles sont : $\{110\}\langle 111\rangle$, $\{112\}\langle 111\rangle$ et $\{123\}\langle 111\rangle$

4.2.4.2 Relations entre la force et la flèche

La flèche est mesurée pour chaque image BSE, par la position de l'extrémité de l'aiguille (Fig. 4.40). Nous pouvons ainsi déterminer sa valeur avec une erreur de mesure de 34,8 nm. Aucun glissement de l'aiguille n'a été observé sur les images BSE réalisées durant l'essai.

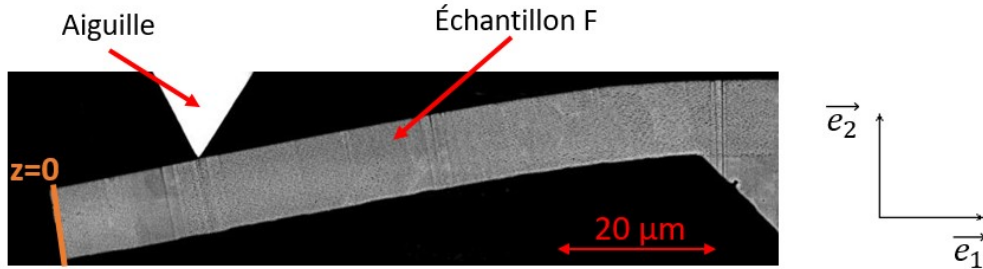


FIGURE 4.40 – Image BSE (5 kV, 1,6 nA) de l'éprouvette F sous sollicitation mécanique

Le modèle poutre représenté par les équations 4.2.4 permet de prédire la valeur maximale des contraintes sur la face supérieure en contact avec l'aiguille en fonction de la position de la section perpendiculaire à la ligne médiane. Plus la section est loin de l'extrémité de la poutre, proche de l'application de l'effort, plus le moment fléchissant M_{fx} et la contrainte sont élevés. Cependant, quand $z > z_c$, la section augmente et fait diminuer la contrainte de manière inversement proportionnelle comme nous pouvons le voir sur la figure 4.41. z_c est la profondeur correspondant à la position où la section de la poutre augmente avant d'atteindre l'encastrement.

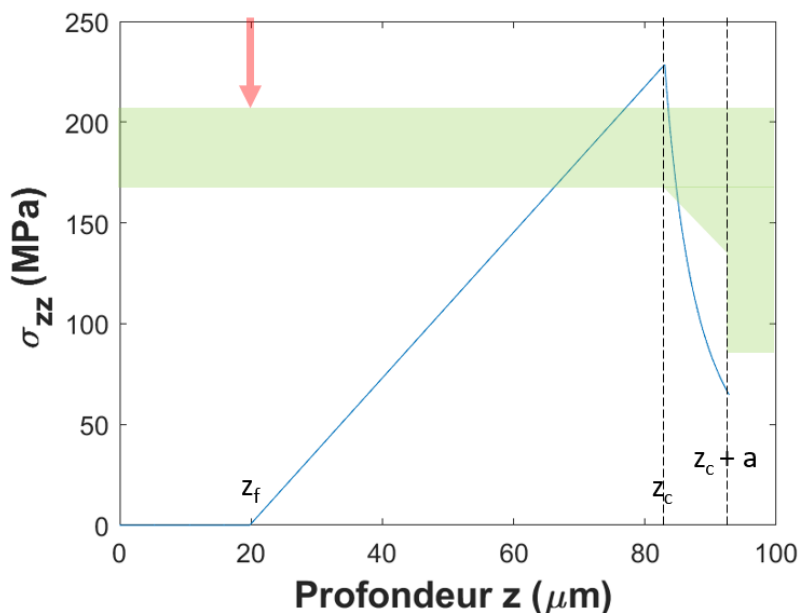


FIGURE 4.41 – Profil de la contrainte sur la surface supérieure en fonction de la profondeur z pour une force appliquée égale à 1 mN

La valeur théorique de la flèche d'une poutre en flexion, supposée élastique linéaire, est obtenue à l'aide des calculs détaillés en annexe (D) en prenant le module d'Young $E = 2,1 \times 10^5$ MPa. La comparaison entre la flèche théorique et expérimentale est résumée à la figure 4.42.

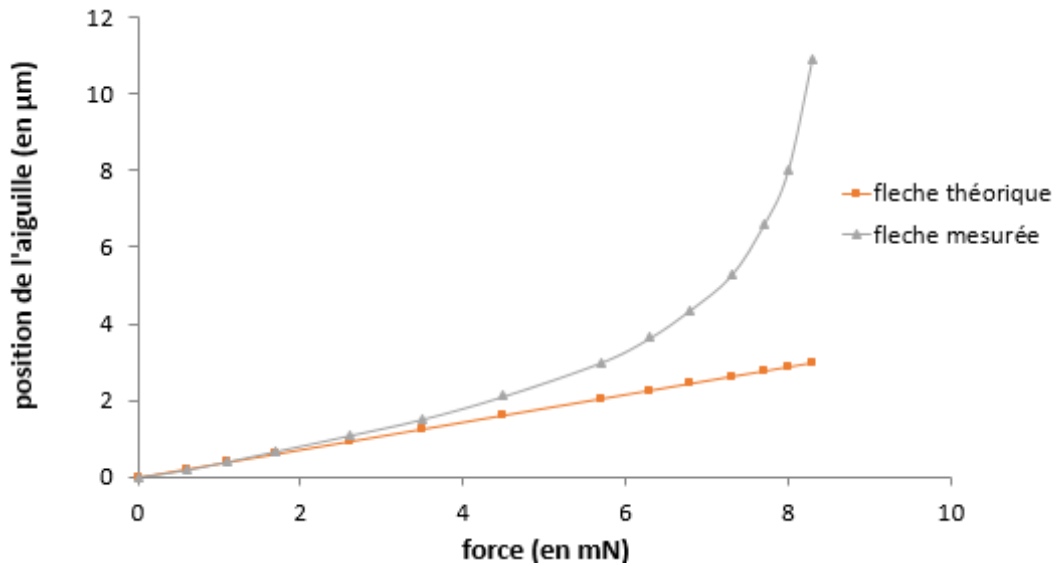


FIGURE 4.42 – Valeur de la flèche au contact de l'aiguille en fonction de l'effort

Dans ce modèle, le comportement mécanique est considéré élastique. On constate qu'à partir d'un effort de 1,7 mN, la position de l'aiguille augmente progressivement par rapport au déplacement prédit par le modèle. Les premiers points issus des résultats expérimentaux sont en accord avec le modèle poutre. Cependant, pour un effort F supérieur à 1,7 mN, l'écart relatif entre le modèle et le réel est de 10 % alors qu'il restait inférieur à 5 % pour les mesures précédentes. Cette valeur d'effort correspond à une contrainte maximale de 390 MPa selon le modèle.

L'écart entre le modèle et le réel pour une charge plus élevée est lié au comportement du matériau. En effet, la contrainte mécanique a suffi pour déformer plastiquement l'éprouvette. Ces déformations ne sont pas prises en compte dans le modèle élastique que nous avons établi. Quand le matériau rentre en plasticité, les couches supérieures et inférieures de la poutre plastifient progressivement, en fonction de la contrainte atteinte. La contrainte de 390 MPa correspondant alors à la limite élastique, cette valeur est en accord avec le résultat obtenu durant l'essai de traction correspondant à la limite élastique de la zone ferritique.

4.2.4.3 Comportement local

De la même manière que pour l'essai de traction, nous mesurons les déformations locales sur la surface latérale de l'éprouvette à l'aide de la corrélation d'images et du maillage de la figure 4.44. L'erreur de mesure est obtenue par l'observation du bruit entre 2 images BSE réalisées successivement, sans appliquer d'effort sur la poutre.

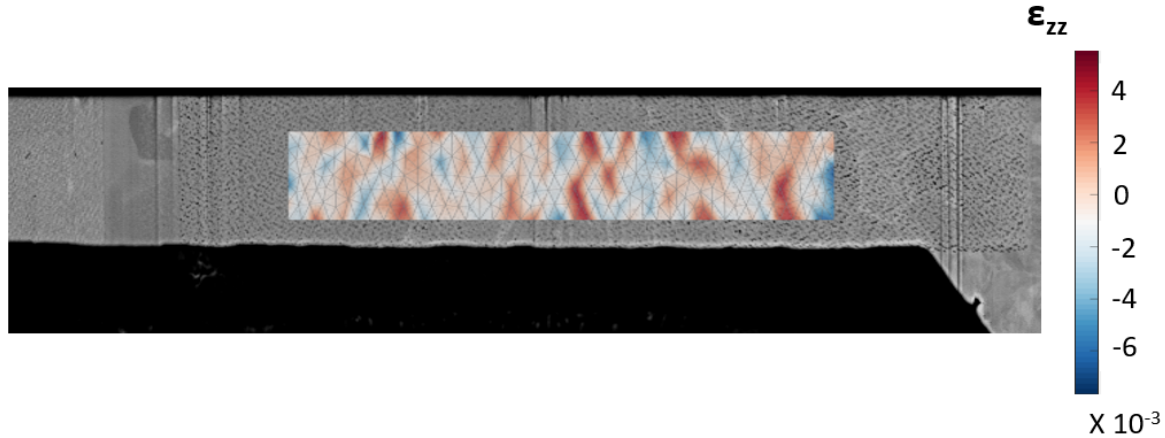


FIGURE 4.43 – Champ de déformation mesuré entre deux images prises avant l'essai

Les erreurs peuvent provenir de différentes sources. La plus probable reste le défaut de balayage du microscope. Un exemple de résultats de la mesure du champ de déformation suivant l'axe z est donné sur la figure 4.45.

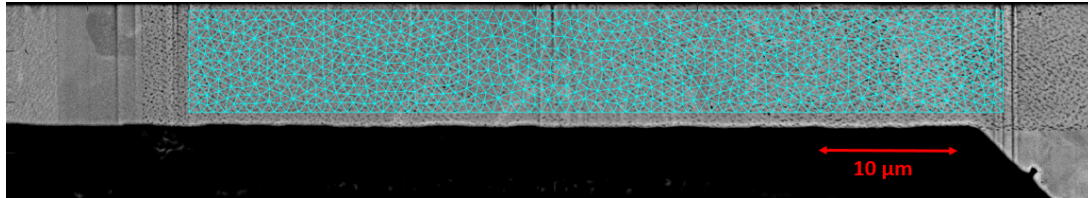


FIGURE 4.44 – Maillage pour la corrélation d'images avec une taille d'élément d'environ $0,8 \mu\text{m}$

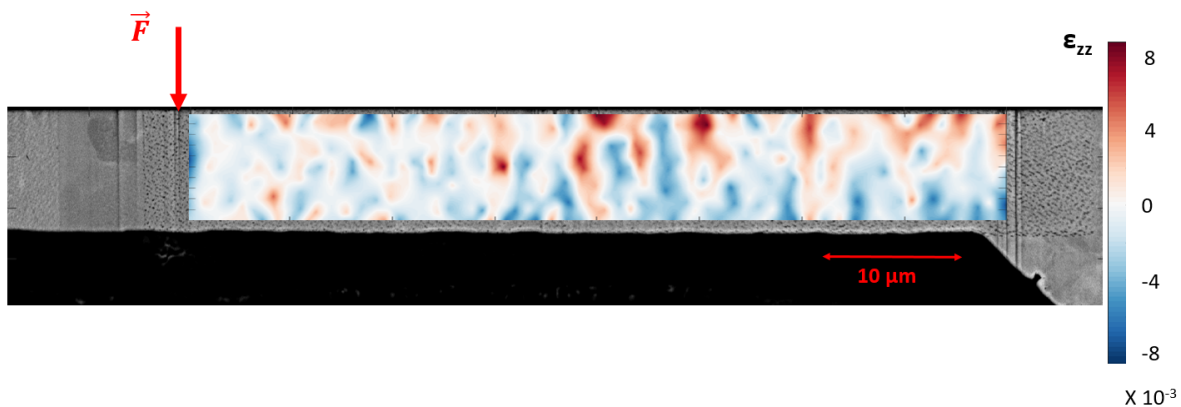


FIGURE 4.45 – Déformation ϵ_{zz} pour un effort de $3,5 \text{ mN}$ Image BSE (5 kV , $1,6 \text{ nA}$) de dimension 12288×2376 pixels avec une taille de pixel de 8 nm

Comme le prévoit le modèle élastique (Fig. 4.41), les déformations les plus grandes sont localisées sur les surfaces inférieures et supérieures, proches de l'encastrement

(Fig 4.45). Nous pouvons distinguer que la partie inférieure de l'éprouvette correspond plutôt à des valeurs négatives de déformation ϵ_{zz} alors que la partie supérieure correspond à des valeurs positives. Cependant, le champ de déformation est éloigné de la réalité, car l'erreur de mesure quantifiée à l'aide du bruit de mesure de la figure 4.43 est du même ordre de grandeur, environ $3 \cdot 10^{-3}$. Durant l'essai de flexion, le comportement reste majoritairement élastique, avec un niveau de déformation faible. C'est pour cela que les valeurs de déformation restent très proches de l'incertitude de mesure. La mesure des déformations par corrélation d'images semble beaucoup plus compliquée pour des images MEB que pour des images optiques. Notamment, car l'image est obtenue par le balayage d'un faisceau ligne après ligne. En effet, si le balayage d'une ligne horizontale n'est pas réalisé à une vitesse constante, la distance entre chaque pixel n'est pas uniforme et ne correspond pas exactement à la position des pixels de l'image. Dans notre cas, l'erreur de mesure se superpose au résultat de la déformation de l'éprouvette et ne nous permet pas de réaliser une analyse approfondie de l'essai pour l'instant.

4.3 Conclusion

Des essais de nanoindentation sur des sections d'échantillons recuits à 800 °C entre 0 et 120 s ainsi que des essais mécaniques in-situ d'éprouvettes extraites dans la couche décarburée d'une tôle recuite à 800 °C pendant 120 s ont été réalisés. Ils ont permis d'étudier le comportement mécanique de la zone de transition entre la surface et le cœur de la tôle. Ces résultats viennent compléter et enrichir les observations réalisées dans les chapitres précédents.

La nanoindentation est une méthode qui permet de quantifier et d'observer de nombreuses caractéristiques mécaniques. En plus de mesurer les valeurs seuil de la dureté de 3 et 4 GPa des couches ferritique et martensitique, les mesures de dureté permettent de caractériser la transition de la couche décarburée avec la couche martensitique pour quantifier la profondeur de décarburation.

Aucun essai n'avait encore été réalisé à cette échelle pour caractériser localement l'impact de la décarburation à une échelle microscopique. Ces essais assez exploratoires ont permis d'observer le comportement des tôles d'acier décarburées avec une faible dimension et un gradient de la microstructure.

Après avoir remarqué qu'il existait une zone de transition de plusieurs dizaines de micromètres, avec un gradient de microstructure, nous avons identifié à quelle position et dans quelles conditions la fissure se propage quand l'éprouvette est soumise à une charge mécanique. Elle se propage dans des zones favorables à la déformation (ferrite) possédant des voisins plus rigides comme les 1^{ers} grains de martensite.

Les résultats des essais in situ ont été comparés à un modèle supposé élastique, cela a permis d'identifier les limites du domaine élastique. Ainsi, une charge supérieure à 400 MPa impacte irréversiblement la zone de transition d'un échantillon recuit. Ces déformations (plastiques) sont des faiblesses dans cette couche hétérogène qui peut mener à la rupture de l'éprouvette.

Les deux essais mécaniques in situ ont un aspect complémentaire pour observer le comportement des aciers décarburés. L'essai de traction permet d'observer les zones de faiblesse d'un échantillon, il permet d'identifier les zones où les déformations sont maximales, mais aussi la propagation de la fissure durant un chargement mécanique. L'essai de flexion devrait nous éclairer sur le comportement du matériau à cœur en obtenant une contrainte plus importante dans les zones les plus dures.

Cependant, la méthode de corrélation d'images normalement adaptée pour la mesure des champs de déplacement ne nous permet pas d'observer avec précision le comportement élastique du matériau, car le bruit de mesure reste du même ordre de grandeur que la valeur à mesurer.

Conclusion et perspectives

Conclusions

Le recuit des tôles d'acier d'une ligne de galvanisation, réalisé avant le dépôt d'un revêtement de zinc pour la protection contre la corrosion, est un procédé de fabrication utilisé par exemple pour la création des matériaux des structures dans le secteur automobile. La réduction de la masse des véhicules et la sécurisation des occupants poussent à produire des tôles d'acier performantes, plus fines et plus résistantes. L'utilisation de ces aciers à haute résistance nécessite une quantité d'éléments d'alliage plus élevée que les aciers traditionnels. Ces éléments d'alliage vont s'oxyder à la surface durant le recuit et empêcher la formation homogène du dépôt de zinc en réduisant localement la mouillabilité des aciers. À une autre échelle, la décarburation produite par la diffusion du carbone vers la surface pour former du CO empêche la formation des phases métalliques plus dures comme la martensite.

Nous avons ici cherché à comprendre le phénomène d'oxydation et de décarburation dans le cas d'un acier dual phase ($w_{Fe} = 96,68 \text{ \%}_{\text{mass}}$, $w_C = 0,07 \text{ \%}_{\text{mass}}$, $w_{Mn} = 2,5 \text{ \%}_{\text{mass}}$, $w_{Cr} = 0,3 \text{ \%}_{\text{mass}}$, $w_{Si} = 0,3 \text{ \%}_{\text{mass}}$ et $w_{Al} = 0,15 \text{ \%}_{\text{mass}}$) recuit à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ avec un point de rosée de $0 \text{ }^\circ\text{C}$ et un flux de 10 L s^{-1} d'un gaz $\text{N}_2\text{-}5 \text{ \%}_{\text{vol}}\text{H}_2$. Plusieurs échantillons ont été recuits en interrompant le processus à différents instants (entre 0 et 120 s) mais aussi durant la montée en température. Avant même d'atteindre ces $800 \text{ }^\circ\text{C}$, les échantillons recuits commencent à s'oxyder ou à décarburer. Les oxydes se forment sur ou à proximité de la surface (oxydes externes ou internes) sous la forme de précipités répartis de manière hétérogène. Dans notre cas, ces oxydes sont principalement des oxydes de manganèse MnO. La progression du front d'oxydation semble ralentir durant les premiers instants du plateau de l'isotherme et avant d'atteindre une profondeur d'oxydation limite d'environ $1 \text{ }\mu\text{m}$. En parallèle, la décarburation se déroule sur une couche plus de $20 \times$ supérieure à l'oxydation et continue à évoluer progressivement au cours du temps de recuit. Il semble que la profondeur d'oxydation atteint un palier après 30 s de maintien à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ alors que la profondeur de décarburation continue à augmenter. Cela pourrait montrer un couplage entre les 2 phénomènes : la décarburation consomme l'oxygène en surface et donc limite l'oxydation sélective interne.

Ces travaux ont permis de montrer que la profondeur d'oxydation et de décarburation avaient déjà atteint une valeur non négligeable au début de l'isotherme. Nous avons d'ailleurs trouvé un intérêt à définir un nouveau paramètre temporel considérant la montée en température. Ce nouveau paramètre correspondant à la durée où l'échantillon dépasse la température de $727 \text{ }^\circ\text{C}$, pendant laquelle les réactions d'oxydation et de décarburation sont potentiellement activées, nous permet d'observer une évolution temporelle sur l'ensemble du recuit.

Nous avons comparé nos mesures de profondeur d'oxydation à un modèle de Wag-

ner isotherme. Ce modèle néglige l'oxydation pendant la montée en température puisqu'il suppose que la profondeur d'oxydation est nulle pour un recuit de 0 s à 800 °C. Malgré cette hypothèse forte, les calculs simples donnent un bon ordre de grandeur de la profondeur d'oxydation en fonction du temps. Pour aller plus loin, nous avons développé un modèle numérique de résolution des équations de la diffusion lors d'un recuit anisotherme et ajouté la prise en compte du produit de solubilité du MnO. Les résultats de ce modèle sont en bon accord avec des modèles similaires de la littérature [Huin et al., 2005]. Ils sont en très bon accord avec nos résultats expérimentaux. On obtient en particulier l'évolution de la position du front d'oxydation lors des chauffage de l'échantillon de 20 à 800 °C.

Cette même méthode est employée pour modéliser la décarburation en supposant que le coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite est celui calculé par Lee et al. [2011]. Nous obtenons alors une valeur de la profondeur de décarburation du modèle proche de celle mesurée expérimentalement au cours du recuit. Nous avons d'ailleurs retrouvé les valeurs de profondeur de décarburation à l'aide de la mesure par nanoindentation sur la section décarburée des échantillons recuits.

Des essais micromécaniques comprenant les mesures par nanoindentation ont permis de mettre en évidence l'impact de la décarburation sur le comportement mécanique des aciers. Ils ont permis d'identifier une zone de transition où le passage entre la surface décarburée et le cœur de la tôle est progressif, et où la dureté de la tôle augmente de 3 à 4 GPa. Des essais mécaniques in-situ MEB-FIB ont permis de mesurer la limite d'élasticité et la contrainte à rupture des matériaux décarburés après un recuit de 120 s à 800 °C. En mesurant le champ de déformation, nous avons pu identifier la zone où l'éprouvette de traction a rompu. Cette zone correspond à la transition entre la couche décarburée et le cœur du matériau où la fissure se propage à l'interface entre un grain de martensite et de ferrite.

Perspectives

Finalement, l'oxygène est le grand point commun entre l'oxydation et la décarburation. Nous avons observé que quelques secondes après avoir atteint la température de l'isotherme, l'oxydation a atteint un plateau. Il est possible d'imaginer que la formation de CO à la surface liée à la décarburation empêche l'oxygène de se dissoudre dans l'acier pour participer à l'oxydation interne. Il serait donc intéressant de modéliser l'ensemble des réactions à l'interface solide/gaz à l'aide de données thermodynamiques pour comprendre davantage les échanges qui ont lieu dans cette zone, c'est à dire de coupler les modèles d'oxydation et de décarburation ainsi qu'un modèle de convection entre l'acier et l'atmosphère gazeuse.

L'observation au MET de la section des échantillons recuits pour la caractérisation des oxydes internes a permis d'identifier la présence de dislocations. Le matériau provenant du laminage à froid, recristallise au cours du recuit, mais il ne semble pas être parfaitement recristallisé dans l'ensemble de la section. Nous n'avons pas étudié cet aspect d'évolution de la microstructure durant le recuit pour pouvoir le prendre en compte dans les modèles de diffusion. L'évolution des dislocations au cours du recuit semble avoir une influence sur la diffusion des atomes et donc sur les vitesses d'oxydation et de décarburation. Une caractérisation avancée d'échantillons ayant subi des recuits interrompus à différentes températures avant d'atteindre 800 °C, pour analyser la profondeur d'oxydation, les densités de dislocations et la microstructure pourrait nous en apprendre davantage sur l'accélération des phénomènes de diffusion due à la présence de défauts de microstructure.

La distinction des grains de ferrite et de martensite sur les cartographies EBSD s'est avérée plus complexe que prévu durant le projet de thèse, car les microstructures de ces deux phases sont très proches. La réalisation d'une nouvelle cartographie par nanoindentation in-situ dans le MEB couplée à la cartographie EBSD pourrait, en plus d'identifier clairement les phases de martensite et de ferrite, nous offrir une meilleure estimation de la variation de dureté dans la zone décarburée [Texier et al., 2023].

L'essai de traction in-situ d'un échantillon extrait perpendiculairement à la surface a permis d'identifier la profondeur correspondant à la zone de rupture de l'échantillon. Il y a alors un intérêt à réaliser un autre essai de traction sur un échantillon extrait parallèlement à la surface de l'échantillon recuit, à une profondeur correspondant à la zone de rupture de l'échantillon (environ 32 μm). Cet essai permettrait de caractériser le comportement mécanique de la couche de transition de la décarburation pour un chargement en traction, similaire dans ce cas à une observation locale d'un chargement en flexion d'une tôle.

Les essais de traction et de flexion in-situ ont mis en évidence que le protocole expérimental induit une incertitude de mesure du champ de déformation d'un ordre de grandeur de 10^{-3} ne permettant pas de caractériser le comportement élastique par exemple. Différentes pistes sont étudiées à l'heure actuelle, comme l'utilisation des images d'électrons rétrodiffusés BSE réalisées toutes les secondes durant l'essai de traction. L'erreur liée à la qualité et à la résolution des images serait réduite par leur nombre.

L'impact de l'oxydation sur les propriétés mécaniques n'a pas été étudié durant ces travaux. La littérature a mis en évidence le fait que la formation des oxydes pouvait causer la formation de pores ou de contraintes résiduelles à la surface des tôles créant des fissures. Différentes pistes ont été imaginées pour caractériser l'impact de ces oxydes. La première consiste à imaginer un essai de traction d'un échantillon extrait à la surface de l'échantillon, parallèlement à la surface, et d'observer l'impact des oxydes sur le comportement à la traction, mais aussi sur le faciès de rupture de l'échantillon. Le second essai imaginé consisterait à caractériser le comportement mécanique en fatigue de la couche décarburée en prélevant une poutre de flexion parallèle à la surface oxydée et en initiant un défaut sur la surface. Nous pourrions alors caractériser la ténacité en mode 1 de la couche décarburée présente sur les premiers micromètres de l'échantillon.

Annexes

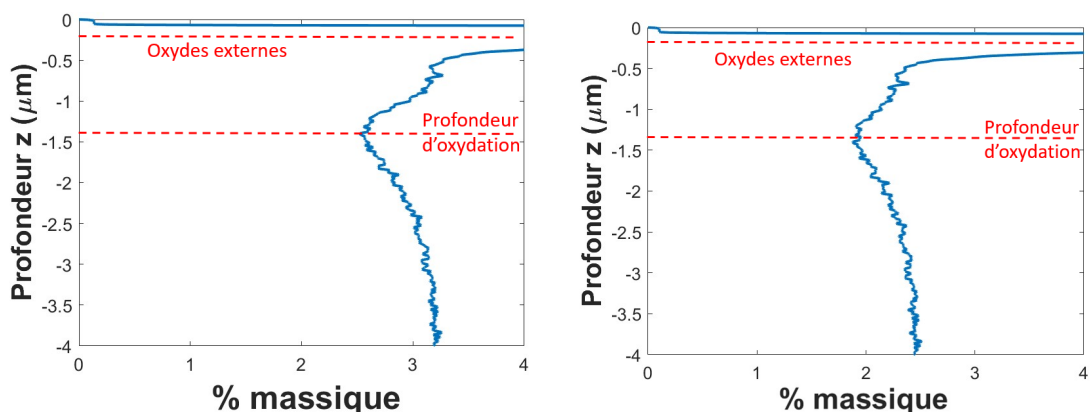
Méthode de mesure de la profondeur d'oxydation

Trois autres méthodes, différentes de celle de la partie 2.3.3.2, ont été employées pour extraire une valeur moyenne de la profondeur d'oxydation expérimentale en fonction du temps. Nous allons décrire ces méthodes en prenant $T_{800}t_{60}^2$ comme échantillon de référence.

SDL

La concentration atteint un minimum après le second pic de la SDL. Ce minimum correspond à la zone d'appauvrissement dans l'alliage métallique. Nous supposons que la valeur de la profondeur d'oxydation correspond à la profondeur associée à ce minimum de la concentration.

Nous observons ainsi la somme des fractions massiques de Mn, Cr, Si et Al (Fig. A.1a) de manière à observer une profondeur d'oxydation moyenne de l'ensemble des oxydes. En effet, il est possible que la profondeur d'oxydation dépende de l'élément d'alliage. Dans notre cas, la fraction massique de manganèse est majoritaire ce qui fait que le profil SDL du Manganèse est similaire à celui de la somme des éléments d'alliage (Fig. A.1b).



(a) Somme des fractions massiques (Mn, Cr, Si, Al) en fonction de la profondeur (b) Fraction massique de Mn en fonction de la profondeur

FIGURE A.1 – Mesure SDL de l'échantillon $T_{800}t_{60}^2$

Dans le cas de l'échantillon $T_{800}t_{60}^2$, nous mesurons une profondeur d'oxydation de

1,41 μm (Fig. A.1a), correspondant à la valeur moyenne de la profondeur d'oxydation de l'échantillon recuit sur une zone de 12,5 mm^2 .

Dans le cas présent, la profondeur d'oxydation correspond à la position des derniers oxydes internes dans la section perpendiculaire à la surface oxydée.

Petite section polie

Cette méthode permet d'observer sur une image BSE la barrière d'oxyde formée sur une tranche des échantillons recuits (Fig. A.2).

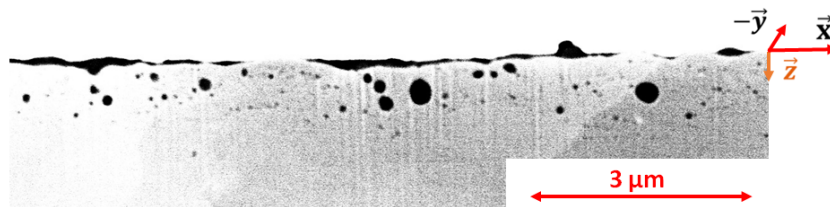


FIGURE A.2 – Zoom sur une image BSE d'une section perpendiculaire à la surface oxydée de l'échantillon $T_{800}t_{60}^2$

La méthode est similaire à la méthode utilisée pour les cartographies EDS. Elle consiste à délimiter à la main la zone oxydée avec ou sans les oxydes externes. Nous obtenons ainsi le profil de la figure A.3 similaire aux résultats de la figure 2.39.

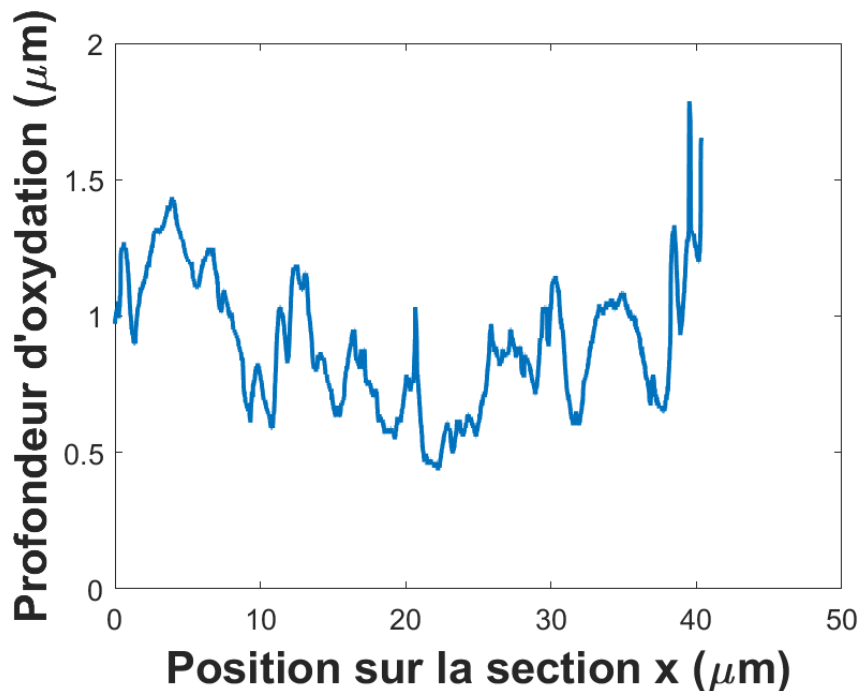


FIGURE A.3 – Profil de la profondeur d'oxydation en fonction de la position x sur la petite section polie

Le profil de profondeur d'oxydation (Fig. A.3) permet d'extraire les profondeurs moyennes d'oxydation, notée p , et les écarts-types. Dans le cas de l'échantillon $T_{800}t_{60}^2$, nous avons :

- Sans prendre en compte les oxydes externes $p=0,89 \pm 0,24 \mu\text{m}$
- En prenant en compte les oxydes externes $p=0,960 \pm 0,227 \mu\text{m}$

Traitement d'images automatique de 300 petites sections polies

Pour cette méthode de mesure, 300 images BSE sont réalisées en enlevant, à l'aide du FIB, des couches successives de 20 nm perpendiculaires à la surface oxydée (Fig. A.4). Un faisceau d'ion (30 kV, 2,5 nA) balaye une zone rectangulaire de la surface oxydée pour enlever une tranche perpendiculaire à la surface oxydée. Avant chaque image, le rectangle est déplacé de 20 nm.

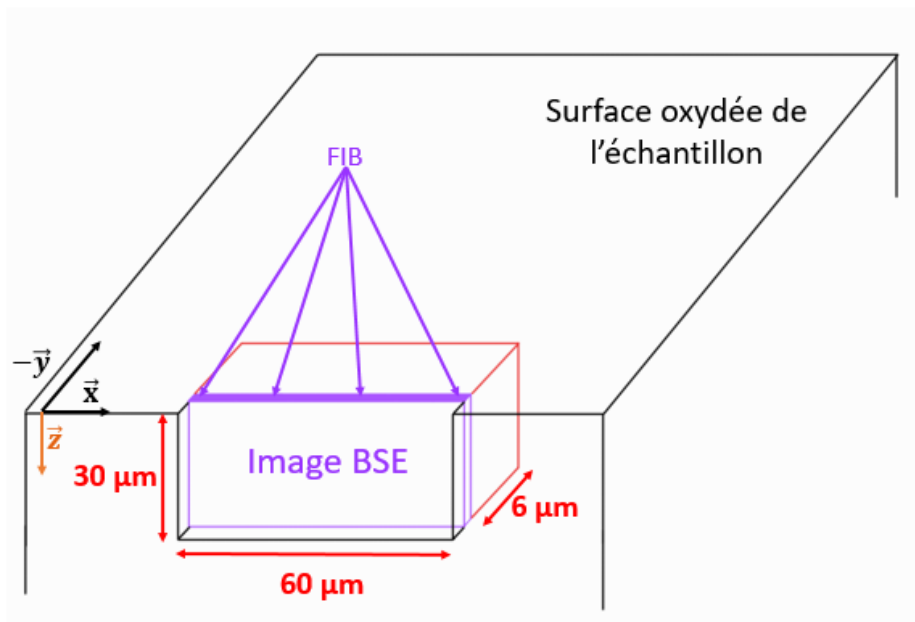


FIGURE A.4 – Dimensions de l'échantillonnage durant la réalisation de 300 images BSE d'un échantillon recuit

La zone rouge représente le volume observé par l'ensemble des images. La zone violette épaisse de 20 nm représente la couche enlevée durant un des enlèvements de matière du FIB.

L'analyse des images est réalisée avec le logiciel Matlab. Le contraste des images obtenues (exemple de la figure A.2) est suffisant pour étudier l'image avec son niveau de gris. Nous appliquons un second traitement sur les images à l'aide de la fonction "imopen" sur Matlab avec un motif circulaire de 3 pixels de rayon, permettant de réduire le bruit sur l'image en fermant les particules d'oxyde. Nous obtenons alors une image binaire comme celle de la figure A.5.



FIGURE A.5 – Exemple de résultat après le traitement d'image des images BSE. Sur les images, les oxydes apparaissent en blanc et le reste (matrice d'acier et le vide) en noir. Dans Matlab, l'image binaire (une matrice) est composée de 1, les oxydes, et de 0, le reste.

Il est alors possible de compter le nombre de pixels blancs sur chaque ligne horizontale par Matlab. Cette mesure permet d'obtenir la fraction linéique en fonction de

la position verticale (\bar{z}) sur l'image BSE (figure A.6). La position verticale est convertie en profondeur d'oxydation grâce à l'échelle de l'image. La valeur $z = 0$ correspond à l'horizontale où le 1^{er} oxyde est détecté sur la figure A.5. Le profil obtenu correspond alors à l'évolution de l'oxydation en fonction de la profondeur. La profondeur d'oxydation est définie comme la longueur de l'intervalle où la concentration volumique de l'oxyde est supérieure à 0,1 %.

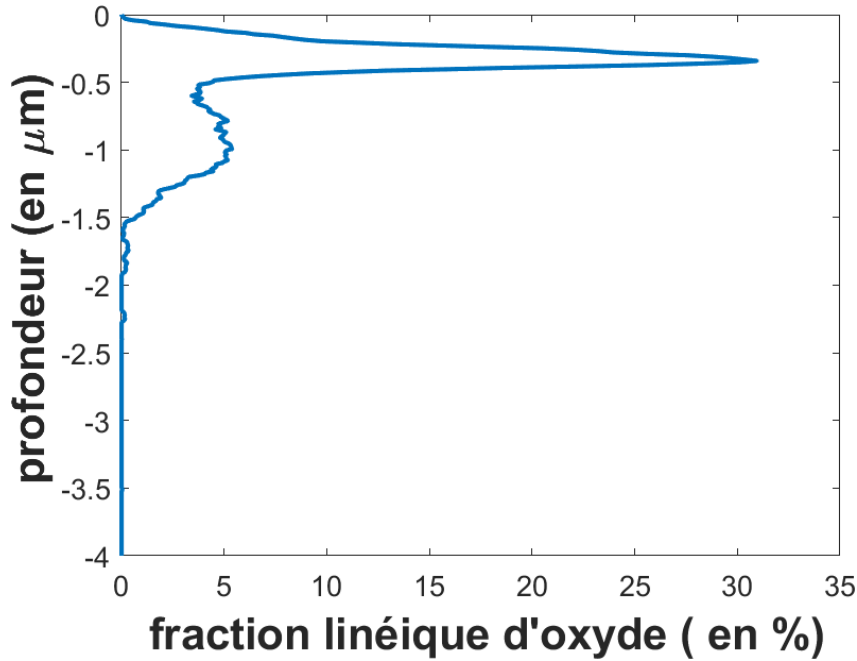


FIGURE A.6 – Concentration linéique des oxydes en fonction de la profondeur sur une image BSE parmi les 300

Le profil d'oxydation est obtenu pour chacune des 300 images BSE d'une zone de $30 \times 70 \mu\text{m}^2$ (Fig. A.5) et permet d'obtenir une mesure de la profondeur d'oxydation sur une zone parallélépipédique de l'échantillon de $30 \mu\text{m} \times 70 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$ (Fig. A.4). La valeur de la profondeur d'oxydation estimée pour chacun des profils permet d'obtenir la variation du front d'oxydation (FigA.7).

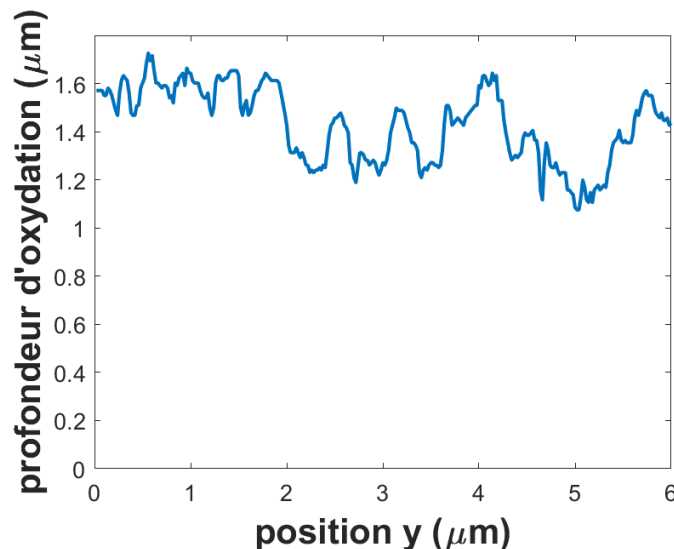


FIGURE A.7 – Profondeur d'oxydation en fonction de la position de la section transverse sur l'échantillon $T_{800}t_{60}^2$

En moyennant l'ensemble des mesures sur les 300 coupes FIB, nous mesurons une profondeur d'oxydation de $1,45 \pm 0,16 \mu\text{m}$.

Conclusion

Le tableau ci-dessous résume les mesures de la profondeur d'oxydation en fonction de la méthode utilisée. Les oxydes externes sont pris en compte dans ces résultats.

	image EDS-MET	image BSE	300 images BSE	SDL
Profondeur d'oxydation	$0,95 \pm 0,32 \mu\text{m}$	$0,96 \pm 0,23 \mu\text{m}$	$1,45 \pm 0,16 \mu\text{m}$	$1,41 \mu\text{m}$

TABLE A.1 – Résumé de la profondeur d'oxydation de l'échantillon $T_{800}t_{60}^2$ en fonction de la méthode utilisée

Chacune de ces méthodes présente des avantages et inconvénients :

Les mesures par SDL et l'analyse des 300 images BSE donnent des résultats similaires. Pour ces deux méthodes, ce sont des mesures de la profondeur d'oxydation moyenne entre le haut des 1^{ers} oxydes externes et la position des derniers oxydes internes. Cependant, la mesure SDL ne permet pas d'observer la variation de la profondeur d'oxydation alors que l'analyse des 300 images permet d'obtenir la variation de la profondeur moyenne, tranche par tranche, suivant la direction perpendiculaire aux images BSE (\bar{y}).

Utiliser 300 images BSE ou les données de la SDL permet de mesurer la profondeur d'oxydation sur des zones oxydées respectivement de $600 \mu\text{m}^2$ et 12mm^2 . Cela permet d'obtenir une mesure sur un échantillonnage représentatif de l'échantillon, en particulier en regard de la microstructure. En effet, on peut déjà dénombrer une quinzaine de grains de ferrite sur la petite section polie de l'échantillon $T_{800}t_{60}^2$ (Fig. 2.12) à partir des variations de niveaux de gris sur la surface polie dues aux orientations différentes des grains. La mesure effectuée sur des images de cette dimension est donc représentative.

La mesure de la profondeur d'oxydation utilisant un traitement semi-manuel d'une image BSE d'une petite section ou des cartographies EDS permettent de remonter à des informations plus locales. En effet nous mesurons une profondeur d'oxydation en chaque point de la section transverse (tous les 10 nm). La mesure réalisée permet d'obtenir une valeur moyenne de la profondeur d'oxydation mais aussi de caractériser la variation locale de la profondeur d'oxydation à l'aide de l'écart type. L'inconvénient de l'EDS est la dimension de l'échantillon qui ne contient que trois grains de ferrite. Il est alors nécessaire de réaliser plusieurs lames minces pour éviter les problèmes de représentativité. Mesurer la profondeur d'oxydation en identifiant la zone oxydée sur une seule image BSE, d'une petite surface polie, permet de multiplier par quatre la zone de mesure et d'être plus représentatif.

L'avantage principal des images EDS est de pouvoir dissocier les phénomènes d'oxydation externe et interne pour chaque élément d'alliage.

Modèle de Wagner non linéaire

Le contrôle à chaque pas de temps de l'équilibre thermodynamique permet de quantifier l'oxydation. Nous pouvons aussi imaginer prendre en compte le cas d'un acier complexe possédant plusieurs éléments d'alliage, car chaque équation de diffusion est ici supposée indépendante.

L'équation de diffusion 3.23 est discrétisée suivant z et t par la méthode des différences finies en suivant le schéma d'Euler explicite (Fig. B.1). On écrit alors :

$$w_{i,n+1} = D\Delta t \frac{w_{i+1,n} + w_{i-1,n} - 2w_{i,n}}{\Delta z^2} + w_{i,n} \quad (\text{B.1})$$

i est l'indice lié à la discrétisation de l'espace suivant la profondeur z , n est l'indice lié à la discrétisation temporelle, Δz est le pas d'espace et Δt le pas de temps.

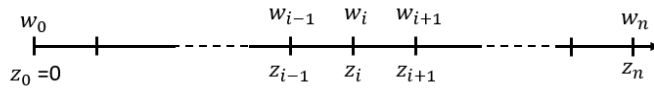


FIGURE B.1 – Schéma de la décomposition spatiale par éléments finis pour un instant t donnée

On impose que $w(0, t) = w_{0,n} = [\text{O}]^{eq}$ durant la simulation en sachant que $[\text{O}]^{eq}$ dépend de la température T en suivant l'équation 3.7.

De plus, pour obtenir la convergence de la solution, il est important de décomposer le domaine temporel et spatial en respectant la règle suivante :

$$\Delta t = \frac{\Delta z^2}{10 \cdot D_{max}} \quad (\text{B.2})$$

avec D_{max} le coefficient de diffusion le plus élevé, Δt le pas de temps et Δz le pas d'espace.

À chaque étape de la résolution de l'équation de diffusion, un calcul d'équilibre est réalisé en chaque point de la discrétisation pour savoir s'il y a oxydation ou non. Dans le cas où l'oxydation est thermodynamiquement favorable, la constante de solubilité nous permet de mesurer la concentration des oxydes formés à chaque coordonnée z correspondant à une profondeur, c'est-à-dire que nous calculons l'avancement de la réaction ϵ quand $w_{Mn} \cdot w_O = Q > K_{MnO}$, avec :

La figure B.2 présente la succession schématique des étapes du calcul.

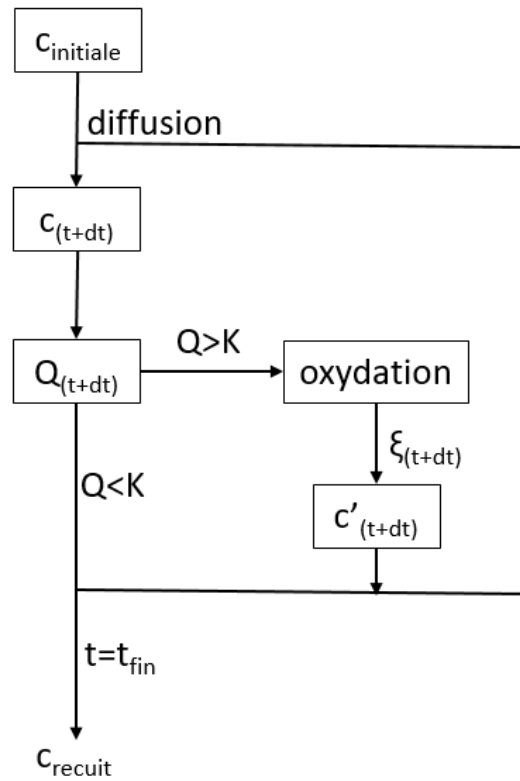


FIGURE B.2 – Schéma de principe du calcul du modèle d'oxydation et de diffusion

Le calcul actuel du modèle de diffusion et d'oxydation peut déjà nécessiter plusieurs heures pour résoudre le problème en prenant des éléments de $0,11 \mu\text{m}$ pour la décomposition spatiale. En effet, réduire la taille des éléments et donc augmenter leur nombre (n_e) revient à augmenter le nombre d'itérations temporelles (n_t) pour respecter la condition de convergence décrite par l'équation B.2 (Fig. B.3). Dans notre cas, passer d'un élément de $0,11 \mu\text{m}$ à $0,03 \mu\text{m}$ revient à multiplier par 10 le nombre d'éléments dans le domaine temporel.

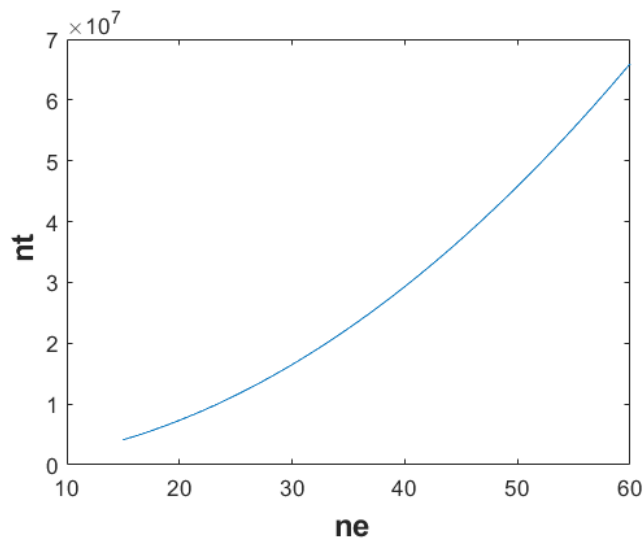


FIGURE B.3 – Nombre d'éléments pour décomposer l'espace temps sur une durée de 120 s (n_t) en fonction du nombre d'éléments du maillage sur une longueur de $3 \mu\text{m}$ (n_e), de manière à respecter la condition de convergence du schéma d'Euler explicite

Nous avons fait le choix de conserver une interpolation linéaire entre 2 points successif sur le tracé des profils d'oxydation pour mettre en évidence l'impact de la résolution du domaine spatial.

Calcul du facteur de Schmid

Le calcul du facteur de Schmid permet d'identifier les zones les plus sensibles à la déformation plastique sur les échantillons T et F.

La déformation plastique d'un grain durant un essai de traction est créée par le mouvement de défauts ou dislocations activé par un cisaillement suivant un plan cristallin, que l'on appelle plan de glissement. Ce plan est orienté suivant la normale \vec{n} inclinée d'un angle χ par rapport à la direction de la charge \vec{F} . Le glissement suit la direction $\vec{\tau}$ (figure C.1). L'association d'un plan et d'une direction de glissement que l'on appellera système de glissement est liée à la structure cristalline. Dans le cas d'une phase cubique centrée (CC), les systèmes de glissement $\{110\} \langle 111 \rangle$ et $\{112\} \langle 111 \rangle$ sont les plus courants [Schmitt and Raphanel, 1986]. Le systèmes $\{123\} \langle 111 \rangle$ reste aussi une possibilité.

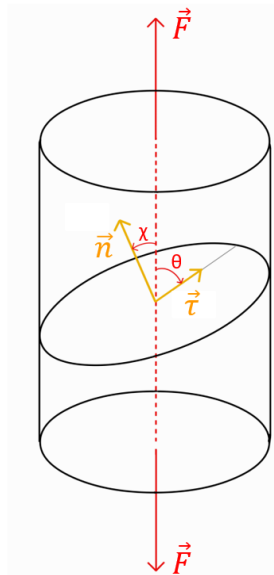


FIGURE C.1 – Paramètres pour le calcul du facteur de Schmid

Le facteur de Schmid relie la contrainte macroscopique au chargement subi par les dislocations, il se note m , tel que :

$$\tau = m\sigma \quad \text{et} \quad m = \cos(\theta) \cdot \cos(\chi) \quad (\text{C.1})$$

τ est la valeur de la contrainte de cisaillement sur le plan de glissement, σ est la contrainte macroscopique induite par la sollicitation F . L'activation d'un système de glissement aura lieu pour $\tau = \tau_c$, avec τ_c la cission résolue critique unique pour un type

de système de glissement donné et un matériau donné. Le facteur de Schmid permet ainsi, pour un système de glissement donné et avec l'hypothèse d'une contrainte locale égale à la contrainte moyenne (F/S_0) de prédire les grains favorablement orientés pour activer le mouvement des dislocations et ainsi le début de la plasticité locale.

Ainsi si $m_1 < m_2$, $\sigma_1 > \sigma_2$. Le but est donc de déterminer la valeur maximale du facteur de Schmid pour les 12×3 systèmes de glissements. Cela permet d'identifier la contrainte minimale pour observer la plasticité d'un monocristal CC.

Annexe D

Calcul de la déformée d'une poutre en flexion pure

Dans le cas d'une poutre soumise à une contrainte de flexion pure, nous avons la relation :

$$\frac{d^2y(z)}{dz^2} = \frac{Mf_x}{EI_{Gx}} \quad (\text{D.1})$$

avec $y(z)$ la position de la ligne médiane, E le module d'Young ici supposé constant et I_{Gx} le moment quadratique par rapport à l'axe $G(z)\vec{y}$ tel que :

$$I_{Gx} = \int_{-\frac{h(z)}{2}}^{\frac{h(z)}{2}} y^2 dx dy \quad (\text{D.2})$$

Dans ce cas, nous pouvons écrire $I_{Gy} = \frac{bh^3(z)}{12}$.

La hauteur de la section $h(z)$ n'est pas constant le long de la poutre (Fig. D.1). En effet, $h(z) = h_0$ si $z \in [0, z_c]$ et $h(z) = h_0 + (z - z_c)$ si $z \in [z_c, z_c + a]$.

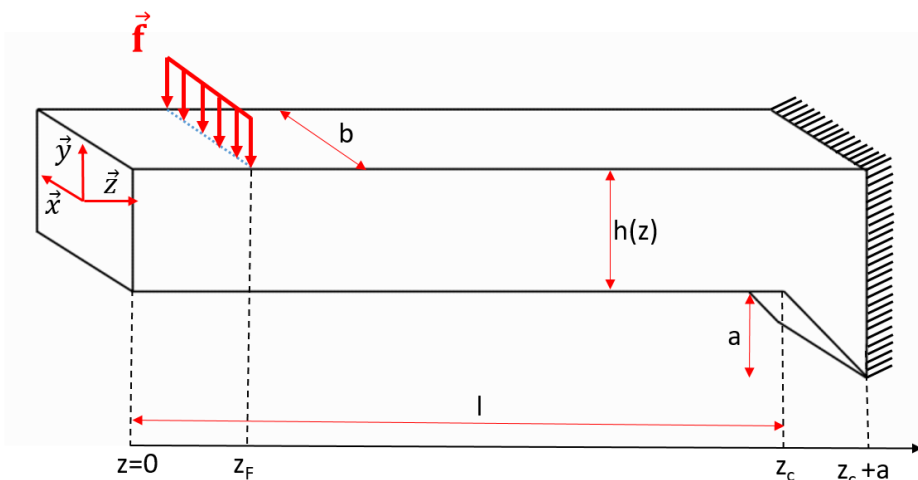


FIGURE D.1 – Paramètres géométriques associés à l'échantillon F

En règle générale la relation D.1 permet de trouver la formulation analytique de $y(z)$ par une double intégration.

Un code Matlab a permis de résoudre l'équation D.1 de la flèche, par différences finies. En supposant que : $y(z \geq z_c + a) = 0$, il est possible de remonter à l'ensemble de la déformée $y(z,F)$ par la relation :

$$y_{n-1} = dz^2 \frac{Mf_x}{EI_{Gx}} + 2y_i - y_{i+1} \quad (\text{D.3})$$

y_i correspond à la discrétisation de la position de la ligne médiane de la poutre F.

Images EBSD

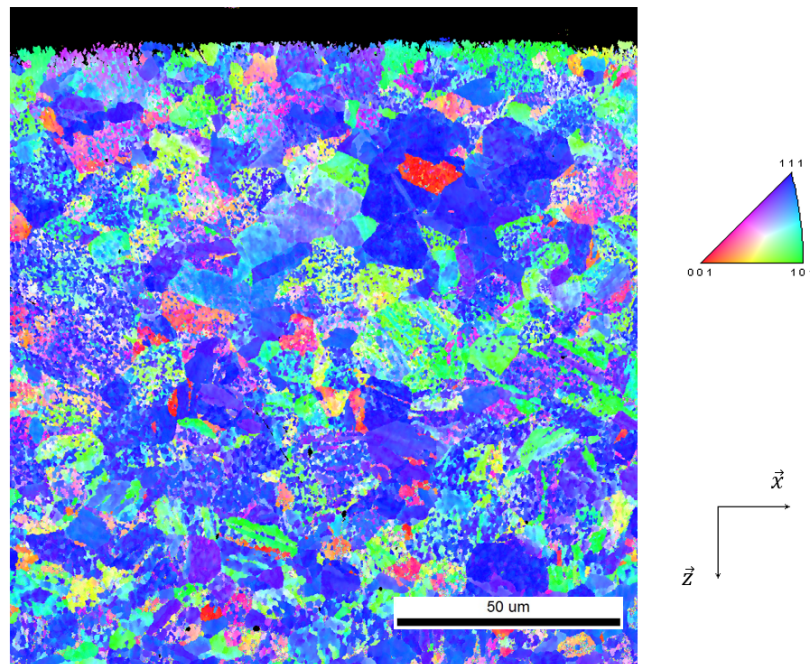


FIGURE E.1 – Figure de pôle inverse pour l'orientation \vec{y}

Nous avons employé une seconde méthode plus coûteuse en temps consistant à polir une surface de l'échantillon à l'aide du FIB. Ce polissage nous permet d'observer une zone similaire à celle de la figure 2.13. Cependant, la qualité des cartographies réalisées en suivant ce protocole de polissage est supérieure aux précédentes cartographies. Les cartographies EBSD de la surface ainsi polie (Fig. E.2) ne présentent plus les artefacts de l'EBSA présenté à la figure 2.13. Les lamelles de martensite ne sont pas directement visibles ici, car la résolution de l'EBSA est plus grossière. En revanche cela, cause un gradient de couleur dans les grains sur les EBSA.

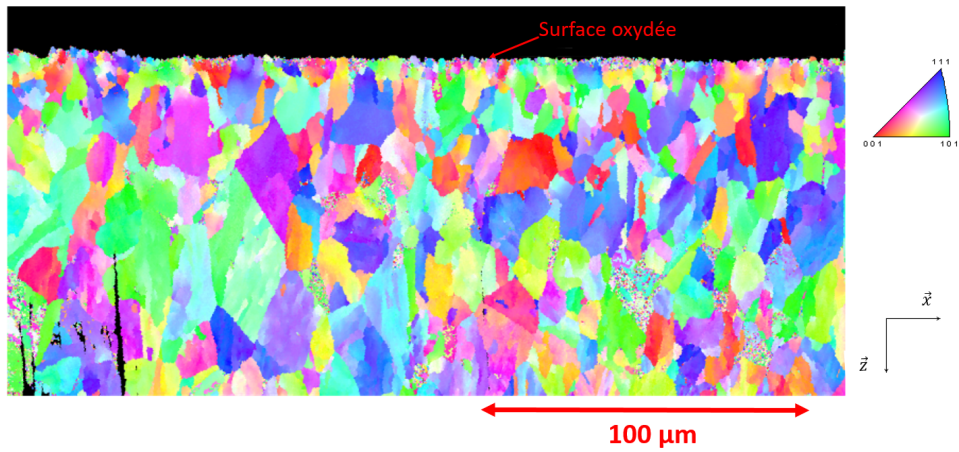


FIGURE E.2 – Cartographie EBSD suivant l'axe \vec{y} d'une surface polie à l'aide du FIB de l'échantillon $T_{800}t_{120}^2$

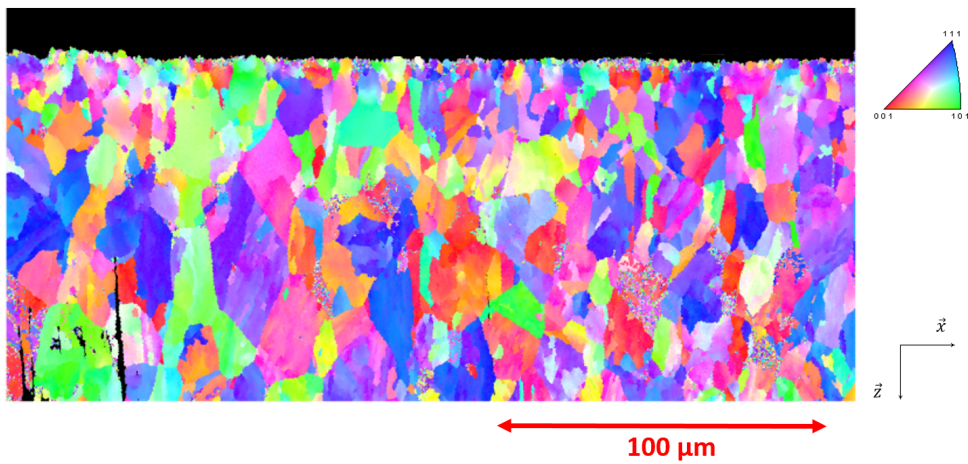


FIGURE E.3 – Figure de pôle inverse pour l'orientation \vec{z}

Nous pouvons dans ce cas obtenir des données statistiques sur la taille des grains. Nous constatons que la surface perpendiculaire à la surface oxydée est majoritairement composée de grains allant de 8 à 22 μm environ (Fig. E.4). Ces dimensions correspondent à ce que nous avons pu mesurer précédemment sur les autres images. La zone proche de la surface oxydée n'est pas caractérisée ici car sa dimension sur l'EBSD est faible devant la zone correspondant au cœur du matériau.

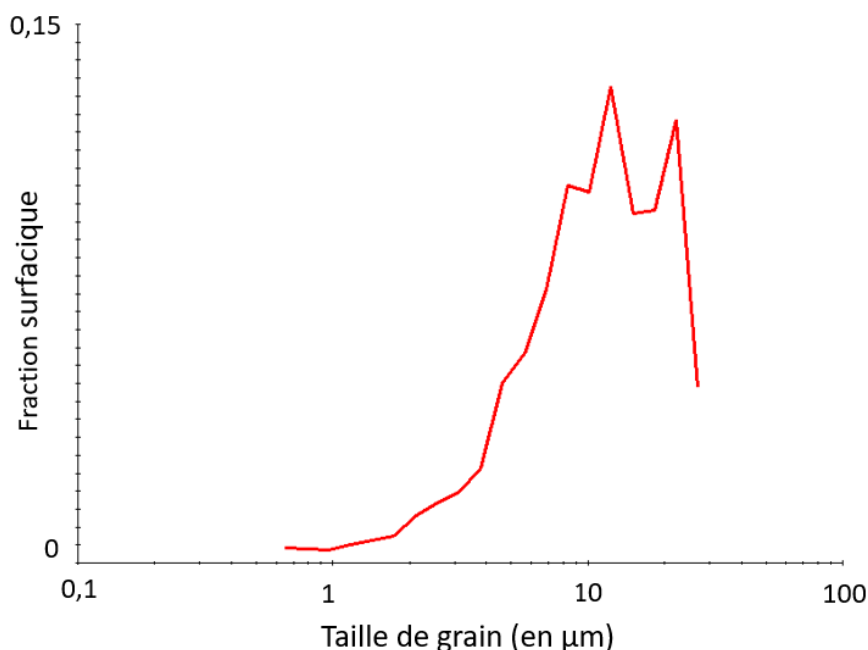


FIGURE E.4 – Densité surfacique des grains en fonction de la taille des grains

Nous observons cependant une différence sur la texture de l'échantillon $T_{800}t_{120}^2$. En effet, il n'y a pas de direction particulière observée sur la figure E.5 contrairement à ce que nous avons pu dire précédemment sur l'échantillon $T_{800}t_{120}^1$. Ces deux échantillons possèdent pourtant les mêmes conditions de recuit, $800\text{ }^\circ\text{C}$ durant 120 s.

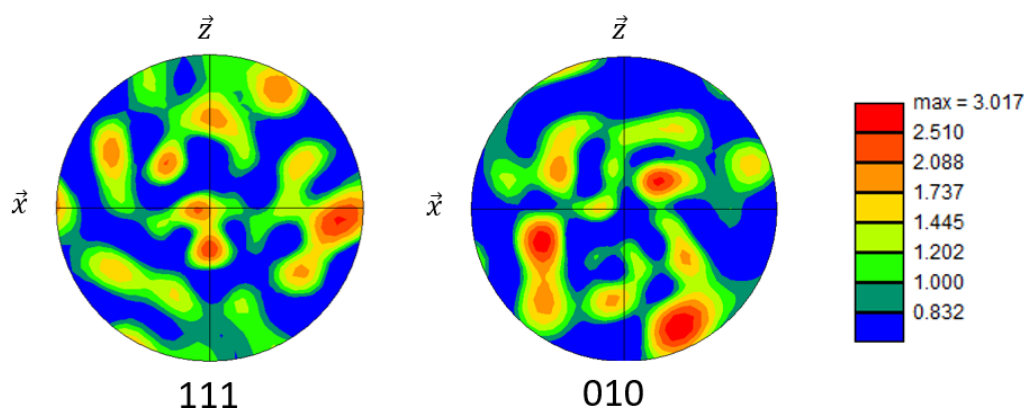


FIGURE E.5 – Figures de pôles associées à la surface représentée sur la figure E.2

Les microstructures de ces deux échantillons sont différentes. L'un des échantillons conserve une texture cristallographique liée au laminage de la tôle d'acier avant le recuit, le second échantillon ne possède aucune texture. Cette différence peut être liée à la fraction d'austénite atteinte à $800\text{ }^\circ\text{C}$ avant le refroidissement de l'échantillon. La fraction d'austénite avant le refroidissement a un rôle dans la formation de la martensite. [Tasan et al. \[2015\]](#) affirment que, si le taux d'austénite est proche de 1, la martensite ne se forme pas par recristallisation de l'acier, mais par une transformation de phase de l'austénite. Ceci peut être la cause d'une conservation de l'orientation ou non d'un échantillon recuit. L'échantillon $T_{800}t_{120}^1$ aurait recristallisé alors que l'échantillon $T_{800}t_{120}^2$ aurait subi une transformation de phase. Dans notre cas, à une température de

800 °C correspondant à une température standard d'un recuit sur une chaîne de galvanisation. Les données thermodynamiques obtenues par ThermoCalc nous permettent de dire que nous avons une fraction d'austénite environ égale à 1 dans le cas où nous prenons seulement en compte le manganèse et le carbone dans l'acier (§ 1.2.1). Les conditions placent alors le matériau dans un état où la microstructure formée durant le refroidissement provient d'une recristallisation ou d'une transformation de phase [Tasan et al., 2015].

Bibliographie

- N Abid, R. Abu Al-Rub, and A. Palazotto. Micromechanical finite element analysis of the effects of martensite morphology on the overall mechanical behavior of dual phase steel. International Journal of Solids and Structures, 104-105 : 8–24, 1 2017.
- J. Agren. A revised expression for the diffusivity of carbon in binary Fe-C austenite. Scripta metallurgica, 20 : 1507–1510, 1986.
- P. Arnaud, E. Heripre, F. Douit, V. Aubin, S. Fouvry, R. Guiheux, V. Branger, and G. Michel. Micromechanical tensile test investigation to identify elastic and toughness properties of thin nitride compound layers. Surface and Coatings Technology, 421 : 127303, 2021.
- S. Ban-Ya, J.F. Elliott, and J. Chipman. Thermodynamics of austenitic Fe-C alloys. Metallurgical and Materials Transactions B, 1 :1313–1320, 1970.
- G. Ben Salem, E. Héripré, P. Bompard, S. Chapuliot, A. Blouin, and C. Jacquemoud. Mechanical behavior characterization of a stainless steel dissimilar metal weld interface : In-situ micro-tensile testing on carburized martensite and austenite. Experimental Mechanics, 60 : 1037–1053, 2020.
- H. Bester and K.W. Lange. Abschätzung mittlerer werte für die diffusion von kohlenstoff, sauerstoff, wasserstoff, stickstoff und schwefel in festem und flüssigem. Archiv für das Eisenhüttenwesen, 43(3) : 207–213, 1972.
- N. Birks, G.H. Meier, and F.S. Pettit. Oxidation of alloys, page 101–162. Cambridge University Press, 2 edition, 2006.
- W. Bleck, A. Frehn, and J. Ohlert. Niobium in dual phase and trip steels. Science and Technology, pages 727–752, 2001.
- M. S. Bobji, K. Shivakumar, H. Alehossein, V. Venkateshwarlu, and S. K. Biswas. Influence of surface roughness on the scatter in hardness measurements-a numerical study. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 36(3) : 399–404, 1999.
- J.-B. Brunac, D. Huin, and J.-B. Leblond. Numerical implementation and application of an extended model for diffusion and precipitation of chemical elements in metallic matrices. Oxidation of Metals, 73 : 565–589, 06 2010.
- L. Cho, E.J. Seo, G.S. Jung, Suh D.W, and B.C. De Cooman. Surface selective oxidation of Sn-added CMnSi trip steel. Metallurgical and Materials Transactions A : Physical Metallurgy and Materials Science, 47 : 1705–1719, 2016.
- G. Cliff and G.W. Lorimer. Theory of thin film transistor. Journal of Microscopy, 103(1) : 203–207, 1975.
- I. Cvijović, I. Parezanović, and M. Spiegel. Influence of H₂-N₂ atmosphere composition and annealing duration on the selective surface oxidation of low-carbon steels. Corrosion Science, 48(4) : 980–993, 2006.
- F. De Las Cuevas and J. Gil Sevillano. Loss of ductility due to the decarburation and Mn depletion of a coarse-grained twip steel. Revista de Metalurgia, 53 :e109, 2017.

- G. Dehm, B. N. Jaya, R. Raghavan, and C. Kirchlechner. Overview on micro- and nanomechanical testing : New insights in interface plasticity and fracture at small length scales. Acta Materialia, 142 :248–282, 1 2018.
- P. Drillet, Z. Zermout, D. Bouleau, and J. M. Maigne. Selective oxidation of IFTi stabilized steels during recrystallization annealing, and steel/Zn reactivity. 5th international conference on zinc alloy coated steel sheet, Galvatech, pages 195–202, 2001.
- G. Drouet. Selective oxidation mechanism of Fe-Al binary alloys during recrystallization annealing. PhD thesis, CentraleSupélec, 2021.
- H. E. Evans. Stress effects in high temperature oxidation of metals. International Materials Reviews, 40 (1) : 1–40, 1995.
- W.F. Gale and T.C. Totemeier. Diffusion in metals, in : Smithells metals reference book. ch. 13, tableau 13.2 - Elsevier Butterworth-Heinemann, Burlington, USA, 8th edition, 2004.
- H. Gaye. Mécanismes métallurgiques de base, les équilibres thermodynamiques. Séminaire Cessid, 1995.
- C. Geuzaine and J.-F. Remacle. Gmsh : A 3-d finite element mesh generator with built-in pre-and post-processing facilities. International journal for numerical methods in engineering, 79(11) :1309–1331, 2009.
- M-L Giorgi, J. Diawara, S. Chen, A. Koltsov, and J-M. Maigne. Influence of annealing treatment on wetting of steels by zinc alloys. Journal of Materials Science, 47 : 8483–8495, 2012.
- M.L Giorgi and J.M. Maigne. Acier à haute résistance et revêtements, chapitre 5, le développement des aciers à très haute résistance, coordination M. Gouné, T. Iung et J.-H. Schmitt. ISTE Editions, page 137–168, 2022.
- L. Gong, N. Ruscassier, P. Chrétien, P. Haghi-Ashtiani, L. Yedra, and M.L. Giorgi. Nucleation and growth of oxide particles on a binary Fe-Mn (1wt. %) alloy during annealing. Corrosion Science, 177 : 108952, 2020.
- K. Hayashi and T. Nishibata. Prediction of the Ferrite Layer Microstructure during Decarburization. Nippon steel sumitomo metal technical report, (120) : 22–29, 2018.
- F. Hild and S. Roux. Digital Image Correlation : From Displacement Measurement to Identification of Elastic Properties - A Review. Strain, 42(2) : 69–80, 2006.
- D. Huin, P. Flauder, and J. B. Leblond. Numerical simulation of internal oxidation of steels during annealing treatments. Oxidation of Metals, 64 : 131–167, 2005.
- F.J Humphreys and M. Hatherly. Recrystallization and related annealing phenomena. Elsevier, 2012.
- K Jaason, P. Peetsalu, M. Saarna, P. Kulu, and J. Beilmann. Decarburisation effect on hardened strip steel fastening components. Medziagotyra, 22 : 148–152, 2016.
- A. Jahanara, Y. Mazaheri, and M. Sheikhi. Correlation of ferrite and martensite micromechanical behavior with mechanical properties of ultrafine grained dual phase steels. Materials Science and Engineering : A, 764, 9 2019.
- X. Jin, G. Hu, L. Wang, and H. Wang. Characterization of surface layers of oxidation-reduction treated Si and Mn added advanced high strength steel. Surface and Coatings Technology, 382 : 125172, 2020.
- Y.-A. Jing, Y.-M. Yuan, X.-L. Yan, L. Zhang, and M.-H. Sha. Decarburization mechanism during hydrogen reduction descaling of hot-rolled strip steel. International Journal of Hydrogen Energy, 42 : 10611–10621, 2017.
- J.S. Kirkaldy. On the theory of internal oxidation and sulphation of alloy. Canadian Metallurgical Quarterly, 8 : 35–38, 1969.
- A. Koltsov, M.J. Cornu, and J. Scheid. In situ apparatus to study gas–metal reactions and wettability at high temperatures for hot-dip galvanizing applications. Journal of materials engineering and performance, 27 : 4993–5001, 2018.

- O. Kubaschewski, E.L. Evans, and C.B. Alcock. Metallurgical thermo-chemistry. 4^{ème} éd., Pergamon Press, New York, 1967.
- V. Kuklik and J. Kudlacek. Hot-dip galvanizing of steel structures. Elsevier, 2016.
- K. Kuwata, Y. Takemoto, M. Okayasu, J. Bian, and T. Senuma. Decarburizing behavior and its effect on mechanical properties of ultrahigh strength steel sheets. ISIJ International, 61 : 1300–1308, 2021.
- V.A. Lashgari, G. Zimbitas, and C. Kwakernaak. Kinetics of internal oxidation of Mn-steel alloys. Oxidation of Metals, 82 : 249–269, 2018.
- A.D Le Claire. Diffusion of C, N and O in metals, in : Diffusion in solid metals and alloys. Ed. H. Mehrer, Landolt-Börnstein, New series III, Springer Berlin, vol. 26, ch. 8, pp. 480,481,496, 1990.
- J.B. Leblond. A note on a nonlinear version of Wagner's classical model of internal oxidation. Oxidation of Metals, 75(1-2) : 93–101, 2011.
- H. Leclerc, J. Neggers, F. Mathieu, F. Hild, and S. Roux. Correli 3.0. IDDN.FR.001.520008.000.S.P.2015.000.31500. Agence pour la Protection des Programmes, (1), 2015.
- S. Lee, D.K. Matlock, and C.J. Van Tyne. An empirical model for carbon diffusion in austenite incorporating alloying element effects. ISIJ International, 51 : 1903–1911, 2011.
- F.S. Lepera. Improved etching technique to emphasize martensite and bainite in high-strength dual-phase steel. Journal of metal, 32 : 38–39, 1980.
- H. Li, Z. Kong, J. Zhang, and N. Kong. Numerical study on the effects of chemical composition and microstructure inconsistencies on mechanical properties of dual-phase steel. Steel Research International, 90, 1 2019.
- L. Liu, G. Jiang, H. Wang, and H. Teng. Effect of dew point during heating on selective oxidation of trip steels. Metallurgical Research and Technology, 114 :609, 2017.
- J.A. Lobo and G.H. Geiger. Thermodynamics and solubility and ferritic Fe-Mo alloys of carbon in ferrite and ferritic FeMo alloys. Metallurgical transactions A, 7A :1347–1357, 1976.
- D. Loison, D. Huin, V. Lantéri, J. P. Servais, and R. Cremer. Selective oxidation of Fe-Mn alloys : surface characterization and modelling. 5th international conference on zinc alloy coated steel sheet, Galvatech, pages 203–209, 2001.
- M. Maderthaner, A. Jarosik, G. Angeli, and R. Haubner. Effect of dew point on the selective oxidation of advanced high strength steels. Materials Science Forum, 891 : 292–297, 2017.
- R. Maeda, Wang Z.L., T. Ogawa, and Y. Adachi. Stress-strain partitioning behavior and mechanical properties of dual-phase steel using finite element analysis. Materials Today Communications, 25, 12 2020.
- W. Mao, Y. Ma, and W.G. Sloof. Internal oxidation of Fe–Mn–Cr steels, simulations and experiments. Oxidation of Metals, 90 : 237–253, 2018.
- A. Marder. The metallurgy of zinc-coated steel. Progress in Materials Science, 45 : 191–271, 2000.
- A. Marder and F. Goodwin. The Metallurgy of Zinc Coated Steels. Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering. Elsevier Science, 2023a.
- A.R. Marder and F.E. Goodwin. The metallurgy of zinc coated steels. Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering. Elsevier, 2023b.
- Yousef Mazaheri, Ahmad Kermanpur, and Abbas Najafzadeh. Nanoindentation study of ferrite–martensite dual phase steels developed by a new thermomechanical processing. Materials Science and Engineering : A, 639 :8–14, 2015.
- A. Mendoza, J. Neggers, F. Hild, and S. Roux. Complete mechanical regularization applied to digital image and volume correlation. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 355 : 27–43, oct 2019.

- D. Mercier, X. Decoopman, and D. Chicot. Model to determine the depth of a diffusion layer by normal indentations to the surface. Surface and Coatings Technology, 202 : 3419–3426, 4 2008.
- K. Miernik and S. Pytel. Microstructure and mechanical properties of dual-phase steel. Archives of Metallurgy and Materials, 59 : 1257–1261, 12 2014.
- A. Mishra and S. Thuillier. Investigation of the rupture in tension and bending of dp980 steel sheet. International Journal of Mechanical Sciences, 84 : 171–181, 2014.
- NF EN ISO 3887. Aciers - détermination de la profondeur de décarburation. 2017.
- K. Nohara and K-I. Hirano. Diffusion of Mn54 in iron and iron-manganese alloys. Proceedings ICSTIS, pages 1267–1273, 1971.
- M. Norden, M. Blumenau, T. Wuttke, and K.-J. Peters. The change of steel surface chemistry regarding oxygen partial pressure and dew point. Applied Surface Science, 271 : 19–31, 2013.
- H. Oikawa. Lattice diffusion of substitutional elements in iron and iron-base solid solutions. Materials Science, 48 : 7–77, 1983.
- I. Olefjord, W. Leijon, and U. Jelvestam. Selective surface oxidation during annealing of steel sheets in H₂/N₂. Applications of Surface Science, pages 241–255, 1980.
- A. Ollivier Leduc. Étude des mécanismes de germination et de croissance d'oxydes sélectifs sur un acier ferritique. PhD thesis, Centale Paris, 2009.
- T. Onishi, S. Nakakubo, and M. Takeda. Calculations of internal oxidation rate equations and boundary conditions between internal and external oxidation in silicon containing steels. Materials Transactions, 51 : 482–487, 2010.
- A. Paunoiu. Effet de l'atmosphère du recuit de recristallisation sur l'oxydation sélective et les réactions GalvAnnealing d'un acier TRIP MnAl. PhD thesis, CentraleSupélec, 2018.
- N. Peranio, Y. J. Li, F. Roters, and D. Raabe. Microstructure and texture evolution in dual-phase steels : Competition between recovery, recrystallization, and phase transformation. Materials Science and Engineering : A, 527(16-17) : 4161–4168, 2010.
- J. Philibert. Diffusion et transport de matière dans les solides. Éditions de physique, Les Ulis, 1985.
- M. Pourmajidian and J.R. McDermid. On the reactive wetting of a medium-Mn advanced high-strength steel during continuous galvanizing. Surface and Coatings Technology, 357 : 418–426, 2019.
- R. Rapp. Kinetics, microstructures and mechanism of internal oxidation : Its effect and prevention in high temperature alloy oxidation. Corrosion, 21 : 382–401, 1965.
- A. Rist, M.-F. Ancey-Moret, C. Gatellier, and P.-V. Riboud. Élaboration de la fonte et de l'acier – données thermodynamiques. Techniques de l'Ingénieur, M1733 V1 : 1–11, 1974.
- R. O. Rocha, T. M.F. Melo, E. V. Pereloma, and D. B. Santos. Microstructural evolution at the initial stages of continuous annealing of cold rolled dual-phase steel. Materials Science and Engineering, 391 : 296–304, 2005.
- R. Sagl, A. Jarosik, G. Angeli, T. Haunschmied, G. Hesser, and D. Stifter. Tailoring of oxide morphology and crystallinity on advanced high-strength steel surfaces prior hot-dip galvanizing. Acta materialia, 72 : 192–199, 2014.
- N. Saunders and A.P. Miodownik. Calphad calculation of phase diagrams : A comprehensive guide pergamon. Guildford, UK, 478, 1998.
- J.-H. Schmitt and J.L. Raphanel. Yield surfaces of b.c.c. crystals with crystallographic slip. Materials Science and Engineering, 80(2) : L31–L35, 1986.
- V.F. Sciuti, R.B. Canto, J. Neggers, and F. Hild. On the benefits of correcting brightness and contrast in global digital image correlation : Monitoring cracks during curing and drying of a refractory castable. Optics and Lasers in Engineering, 136 :106316, 2021.

- G. Seyed Mousavi, B. Langelier, and J.R. McDermid. Effect of Sn addition, process atmosphere pO_2 , and annealing time on the selective oxidation of a C-2Mn-1.7Si (wt. pct) advanced high-strength steel during continuous galvanizing. Metallurgical and Materials Transactions A : Physical Metallurgy and Materials Science, 2019.
- G. Shen, B. Hu, C. Zheng, J. Gu, and D. Li. Coupled simulation of ferrite recrystallization in a dual-phase steel considering deformation heterogeneity at mesoscale. Computational Materials Science, 149 : 191–201, 2018.
- J. C. Stinville, M. P. Echlin, D. Texier, F. Bridier, P. Bocher, and T. M. Pollock. Sub-grain scale digital image correlation by electron microscopy for polycrystalline materials during elastic and plastic deformation. Experimental Mechanics, 56 :197–216, 2 2016.
- J.H. Swisher and E.T. Turkdogan. Solubility, permeability and diffusivity of oxygen in solid iron. Trans. Metall. Soc. AIME., 239 : 426–431, 1967.
- C. C. Tasan, M. Diehl, D. Yan, M. Bechtold, F. Roters, L. Schemmann, C. Zheng, N. Peranio, D. Ponge, M. Koyama, K. Tsuzaki, and D. Raabe. An Overview of Dual-Phase Steels : Advances in Microstructure-Oriented Processing and Micromechanically Guided Design. Annual Review of Materials Research, 45 : 391–431, 2015.
- D. Texier, J.-C. Stinville, M.-A. Charpagne, Z. Chen, V. Valle, P. Villechaise, T. Pollock, J. Cormier, and T. M. Pollock. Role of non-metallic inclusions and twins on the variability in fatigue life in alloy 718 nickel base superalloy. 14th International Symposium on Superalloys, pages 629–639, 2021.
- D. Texier, Q. Sirvin, A. Dziri, H. Proudhon, V. Yastrebov, and M. Legros. Effect of oxygen content on the sub-grain nanoindentation response in titanium affected by high temperature oxidation. 2023.
- X. Vanden Eynde, J. P. Servais, L. Bordignon, and M. Lamberigts. Application of surface analysis techniques in the investigation of coating metallurgical problems. 5th international conference on zinc alloy coated steel sheet, Galvatech, pages 187–194, 2001.
- C. Wagner. Reaktionstypen bei der oxydation von legierungen. Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 63 : 772–782, 1959.
- H. Wang, G. Yuan, J. Kang, G. Cao, C. Li, R. Misra, and G. Wang. Microstructural evolution and mechanical properties of dual phase steel produced by strip casting. Materials Science and Engineering : A, 703 : 486–495, 8 2017.
- G.C. Wood. High-temperature oxidation of alloys. Oxidation of Metals, 2 : 11–57, 1970.
- WorldAutoSteel. Metallurgy, defining steels, graphical presentation. WorldAutoSteel, date de consultation : 01/04/2024. URL <https://ahssinsights.org/metallurgy/defining-steels/>.
- G. Wu and J. Zhang. Insight into selective oxidation of dual-phase steel after annealing in pure H_2 atmosphere at different heating rates and temperatures. Materials and Corrosion, 71 : 543–552, 2020.
- P. Wu, G. Eriksson, and Pelton A.D. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the CaO–FeO, CaO–MgO, CaO–MnO, FeO–MgO, FeO–MnO, and MgO–MnO Systems. Journal of the american ceramic society, 76(8) : 2065–2075, 1993.
- X. Zhang, C. Corrêa da Silva, C. Liu, M. Prabhakar, and M. Rohwerder. Selective oxidation of ternary Fe-Mn-Si alloys during annealing process. Corrosion Science, 174 : 108859, 2020.