



INSA

N°d'ordre NNT : 2023ISAL0111

THESE de DOCTORAT DE L'INSA LYON
opérée au sein de
L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Ecole Doctorale N° ED 34
Matériaux de Lyon

Spécialité de doctorat : Matériaux

Soutenue publiquement le 13/12/2023 par :
Lucas SORIANO BARDON

Évolution de la précipitation et des propriétés mécaniques d'aciers miro-alliés lors d'une opération de soudage.

Devant le jury composé de :

Myriam DUMONT
Hugo VAN LANDEGHEM
Bernard VIGUIER
Michel PEREZ
Sophie CAZOTTES
Thibaut CHAISE
Patrick TODESCHINI
Miguel YESCAS

ENSAM Lille
INP-Grenoble
INP-Toulouse
INSA-Lyon
INSA-Lyon
INSA-Lyon
EDF
FRAMATOME

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse
Co-directrice de thèse
Co-directeur de thèse
Invité
Invité

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
ED 206 CHIMIE	CHIMIE DE LYON https://www.edchimie-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr	M. Stéphane DANIELE C2P2-CPE LYON-UMR 5265 Bâtiment F308, BP 2077 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69616 Villeurbanne directeur@edchimie-lyon.fr
ED 341 E2M2	ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec. : Bénédicte LANZA Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	Mme Sandrine CHARLES Université Claude Bernard Lyon 1 UFR Biosciences Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69622 Villeurbanne CEDEX e2m2.codir@listes.univ-lyon1.fr
ED 205 EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ http://ediss.universite-lyon.fr Sec. : Bénédicte LANZA Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie RICARD-BLUM Laboratoire ICBMS - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Raulin - 2ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tél : +33(0)4 72 44 82 32 sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr
ED 34 EDML	MATÉRIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Yann DE ORDENANA Tél : 04.72.18.62.44 yann.de-ordenana@ec-lyon.fr	M. Stéphane BENAYOUN Ecole Centrale de Lyon Laboratoire LTDS 36 avenue Guy de Collongue 69134 Ecully CEDEX Tél : 04.72.18.64.37 stephane.benayoun@ec-lyon.fr
ED 160 EEA	ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE https://edeea.universite-lyon.fr Sec. : Philomène TRECOURT Bâtiment Direction INSA Lyon Tél : 04.72.43.71.70 secretariat.edeea@insa-lyon.fr	M. Philippe DELACHARTRE INSA LYON Laboratoire CREATIS Bâtiment Blaise Pascal, 7 avenue Jean Capelle 69621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.88.63 philippe.delachartre@insa-lyon.fr
ED 512 INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://edinfomaths.universite-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 infomaths@univ-lyon1.fr	M. Hamamache KHEDDOUCI Université Claude Bernard Lyon 1 Bât. Nautilus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tél : 04.72.44.83.69 direction.infomaths@listes.univ-lyon1.fr
ED 162 MEGA	MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Philomène TRECOURT Tél : 04.72.43.71.70 Bâtiment Direction INSA Lyon mega@insa-lyon.fr	M. Jocelyn BONJOUR INSA Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr
ED 483 ScSo	ScSo¹ https://edsciencesociales.universite-lyon.fr Sec. : Mélina FAVETON Tél : 04.78.69.77.79 melina.faveton@univ-lyon2.fr	M. Bruno MILLY (INSA : J.Y. TOUSSAINT) Univ. Lyon 2 Campus Berges du Rhône 18, quai Claude Bernard 69365 LYON CEDEX 07 Bureau BEL 319 bruno.milly@univ-lyon2.fr

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du laboratoire commun Matéis, LaMCos, EDF et Framatomes. Ainsi, je tiens à remercier ces entités pour le financement de ce travail et les personnes qui y ont contribué en m'apportant aide et soutien.

À Michel Perez, professeur à l'INSA de Lyon et directeur de ma thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de cette thèse. Ses remarques pertinentes m'ont fait avancer dans ma démarche scientifique. Je lui suis très reconnaissant d'avoir consacré de son temps, pour les simulation sur Préciso, ses idées, pour la phase de rédaction et plus particulièrement pour ce dernier mois d'août qui fut difficile mais prolifique! je le remercie vivement.

À Sophie Cazottes, professeur à l'INSA de Lyon et co-directrice de ma thèse pour ses conseils, ses encouragements et son aide sur l'ensemble de la partie expérimentale qui constitue une partie conséquente de ce travail. Ces longue session au MET dans le froid polaire en pleine canicule resteront mémorables. Cette thèse lui doit beaucoup. Pour tout cela merci.

À Thibaut Chause, co-directeur de ma thèse, qui a toujours su être présent et disponible tout le long de ce travail, pour son aide sur la partie simulation qui m'a été bien utile et ses remarques toujours pertinentes. Enfin, ses nombreuses relectures et corrections de cette thèse ont été très appréciables. Il a toute ma gratitude.

À Bernard Viguier, professeur à l'ENSIACET, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Son expertise dans le domaine des matériaux ont offre une vision critique intéressante.

À Myrial Dumont, professeur à l'ENSAM de Lille, et à Hugo Van Landeghem, Chargé de recherche à l'INP de Grenoble d'avoir accepté d'endosser la lourde tâche de rapporteur.

À Hugo VAN LANDEGHEM, chargé de recherche à l'INP de Grenoble pour sa lecture minutieuse du manuscrits et ses retours constructifs.

À toutes les équipes d'EDF et de FRAMATOME qui m'ont suivies pendant ce projet.

Merci à toute l'équipe Metal pour la bonne ambiance et le soutien dont ils ont fait preuve.

Résumé

Les aciers micro-alliés (MA) sont utilisés dans les industries automobile et énergétique pour leurs propriétés de résistance intéressantes, en partie en raison de la présence de précipités nanométriques (Ti,Nb,V)C. Pendant le processus de soudage, il y a une diminution de la ductilité et une augmentation de la dureté de ces aciers dans la Zone Affectée Thermiquement (ZAT). Les opérations de soudage modifient les états de précipitation, et par conséquent, ont un effet sur les propriétés mécaniques du matériau. L'objectif de ce travail est de mieux comprendre les mécanismes conduisant à ces changements de propriétés mécaniques. Par conséquent, une approche expérimentale et une approche numérique ont été couplées afin de décrire à la fois l'état de précipitation et l'évolution des propriétés mécaniques associées en fonction des traitements thermiques. Quatre alliages de laboratoire de compositions différentes (référence, +V, +Nb, +V et Nb) ont été élaborés pour discriminer les effets de chacun des éléments de microalliage.

Tout d'abord, afin de calibrer le modèle de précipitation, des traitements thermiques isothermes à 700 et 1000 °C sont réalisés. Dans un second temps, des traitements thermiques réalisés dans le simulateur thermomécanique Gleeble permettent de reproduire expérimentalement les cycles de soudage simulant différentes distances à la ligne de fusion (0,5 et 4 mm).

Les carbonitrides en solution solide précipitent dans la ferrite et l'austénite. Le modèle de précipitation, préalablement validé pour les traitements thermiques en isotherme est utilisé pour déterminer les paramètres non quantifiables expérimentalement ou donnés dans la littérature (en particulier en ce qui concerne l'énergie d'interface). La localisation, la densité et la fraction volumique des précipités sont corrélées avec la résilience et la dureté dans la ZAT.

La nature et la distribution de tailles des précipités sont caractérisées au moyen de la Microscopie Electronique à Transmission (MET) sur des répliques carbone. Les cinétiques de précipitation dans le domaine austénitique, ainsi que dans le domaine ferritique ont été décrites en utilisant le logiciel de simulation "PreciSo" basé sur les théories de Kampmann et de Wagner[Wagner 01].

Table des matières

Remerciements	v
Résumé	vii
Table des matières	ix
Introduction	1
1 Chapitre I : Étude bibliographique : Les aciers HSLA	7
1.1 Les aciers HSLA	7
1.1.1 Nature des phases formées depuis l'état austénitique	9
1.1.2 Rôle des éléments de microalliage	10
1.1.3 Rôle et types de précipités présents	11
1.1.4 Propriétés mécaniques des aciers HSLA	12
1.2 Modélisation de la précipitation dans les aciers HSLA	16
1.2.1 Composition des précipités	17
1.2.2 Énergie d'interface γ	18
1.2.3 Produit de solubilité des phases de type MX	18
1.2.4 Travaux récents sur la modélisation de la précipitation sur les aciers HSLA.	22
1.3 Lien résilience - microstructure	22
1.4 Effets des énergies de soudage sur la microstructure	22
1.5 Conclusion	29
2 Chapitre II : Matériaux et méthodes	31
2.1 Méthodes	31
2.1.1 Microscopie électronique	31
2.1.2 Méthodes de caractérisations mécaniques	38
2.1.3 Simulateur thermomécanique Gleeble	41
2.2 Matériaux	43
2.3 Traitements thermiques	45
2.3.1 Traitement isotherme	45
2.3.2 Traitement anisotherme "haute température"	46
2.3.3 Traitement anisotherme "basse température"	48

2.4	Caractérisation de l'état brut de réception des matériaux modèles	52
2.4.1	Microstructure et précipitation	52
2.4.2	Propriétés mécaniques	56
2.4.3	Correspondance dureté / limite d'élasticité	59
2.5	Conclusion	60
3	Chapitre III : Cycles isothermes	61
3.1	Traitements isothermes	61
3.2	Nomenclature des alliages et états analysés	62
3.3	Caractérisation microstructurale	63
3.3.1	État SS (remis en solution solide)	63
3.3.2	Précipitation dans la phase α	64
3.3.3	Précipitation dans la phase γ	68
3.4	Comparaison avec la base de données TCFE10	72
3.5	Calibration du modèle de précipitation	74
3.5.1	Présentation du modèle champ moyen	74
3.5.2	Hypothèses du modèle	75
3.5.3	Étude de sensibilité des paramètres d'entrée	75
3.5.4	Énergie d'interface γ	76
3.6	Simulations en isotherme	77
3.6.1	Dans la phase ferritique	77
3.6.2	Dans la phase austénitique	80
3.7	Calibration du modèle mécanique	83
3.7.1	Présentation du modèle mécanique	83
3.7.2	Détermination des paramètres mécaniques	84
3.7.3	Détermination des rayons critiques de transition cisaillement/ contournement	84
3.8	Conclusion	86
4	Chapitre IV : Cycles anisothermes	89
4.1	Microstructures dans la Zone Affectée Thermiquement	89
4.2	Rappel des cycles thermiques	89
4.2.1	Cycles thermiques réels	90
4.2.2	Cycles thermiques expérimentaux	91
4.2.3	Cycles thermiques pour la simulation	92
4.3	Implémentation du modèle de précipitation	92
4.4	Résultats expérimentaux	94
4.4.1	Cycle thermique "basse température"	95
4.4.2	Cycle thermique "haute température"	101
4.4.3	Dureté	102
4.4.4	Conclusions sur le traitement anisotherme haute température	102
4.5	Résultats des simulations	103
4.5.1	Alliage NbV (traitement haute température)	103

4.5.2	Effet de la distance à la ligne de fusion (exemple de l'alliage V) . .	107
4.5.3	Comparaison entre rayons expérimentaux et simulés	110
4.5.4	Discussion sur l'ensemble des résultats expérimentaux	113
4.6	Conclusions	116
Conclusion générale et perspectives		119
4.7	Principaux résultats de cette étude	119
4.7.1	Méthodes expérimentales	119
4.7.2	Détermination des énergies d'interface γ lors de traitements isothermes	120
4.8	Modélisation de la précipitation	120
4.9	Perspectives	121
A Théories classiques de la germination et croissance		123
A.1	Base de la thermodynamique	123
A.2	Equilibre : cas général	124
A.3	Equilibre : cas stoechiométrique	124
A.4	Force motrice de germination	125
A.5	Calcul de l'enthalpie	126
A.6	Énergie d'interface γ	127
A.7	Évaluation du taux de germination	128
A.8	Temps d'incubation	131
A.9	Taux de condensation β^*	132
A.10	Taux de croissance	132
A.11	Effet Gibbs-Thomson	133
A.12	Bilan de masse	136
A.13	Implémentation dans PreciSo	136
B Modèle mécanique		137
B.1	Force appliquée à un précipité	137
B.1.1	Contournement des précipités	138
B.1.2	Cisaillement des précipités	138
B.2	Sphères mono-disperse	140
B.2.1	Cas du cisaillement dans le plan (100)	140
B.2.2	Cas du cisaillement dans le plan (111)	141
B.3	Précipités sphériques poly-dispersés (additionnant toutes les contributions)	142
B.4	Précipités sphériques poly-dispersés (moyenne des forces)	142
C Résultats des simulations pour les traitements anisothermes		145
C.1	Alliage Nb - 1 passe de soudage	145
C.2	Alliage Nb - 2 passes de soudage	147
C.3	Alliage V - 1 passe de soudage	149
C.4	Alliage V - 2 passes de soudage	151
C.5	Alliage NbV - 1 passe de soudage	153

Table des matières

C.6	Alliage NbV - 2 passes de soudage	154
C.7	Comparaison entre 1 cycle et 2 cycles	155
	Références bibliographiques	159

Introduction

Contexte : soudage des aciers HSLA

Les aciers faiblement alliés à haute résistance, abrégé HSLA (High-Strength Low-Alloy), constituent une vaste famille d'aciers. Parmi eux, les aciers de type "carbone-manganèse" avec pour principaux éléments d'alliage le carbone et le manganèse puis dans une moindre mesure le silicium, présentent une microstructure ferrito-perlitique. Le niobium, le vanadium et le titane peuvent optionnellement être ajoutés en faibles quantités et en accord avec les normes européennes afin d'améliorer les propriétés mécaniques, on parle alors de microalliage. Il convient également de noter la présence d'aluminium en solution solide en faible concentration, dont le rôle est de capter l'azote sous la forme AlN, ce précipité jouant un rôle favorable pour l'obtention d'une taille de grains austénitiques fine. De ce point de vue, l'aluminium peut également être considéré comme un élément de microalliage. Le P355NH est un acier de type HSLA utilisé dans la construction du circuit secondaire de refroidissement des EPR (European pressurized reactor). La construction du circuit secondaire nécessite de nombreuses opérations de soudage pour assembler les différentes parties de tuyauterie. Les opérations de soudage, consistées d'une phase de soudage et d'une phase de détensionnement, ont des effets importants sur les propriétés mécaniques du P355NH dans la ZAT (Zone Affectée Thermiquement). L'enjeu de cette étude est de contrôler plus finement la chimie du P355NH en éléments de microalliage pour obtenir les propriétés mécaniques attendues, à savoir une dureté inférieure à 320 HV et une résilience supérieure à 47 J à -20°C .

La mise en œuvre des éléments de microalliage vise à une précipitation fine et homogène de carbonitrides durcissants de niobium, vanadium et titane, suivant les concentrations en ces trois éléments choisis par le fournisseur. L'usage du titane est moins fréquent que celui du niobium et du vanadium et les fournisseurs de nos partenaires industriels n'utilisent pas le titane. Il convient de souligner que le niobium est fortement carburigène. Étant donné la concentration en carbone de l'acier P355 (typiquement 0,18wt%), des carbures primaires de niobium sont observés dès que la concentration en niobium dépasse 0,02wt%, le microalliage au niobium devrait donc être limité à cette concentration. Même avec une aussi faible concentration, le niobium a un effet d'affinement de la taille de grains austénitiques et de durcissement. En effet, les précipités riches en Nb, formés à haute température, permettent de bloquer le mouvement des joints de grains, et jouent un rôle important sur l'état microstructural (obtention d'une structure ferrito-

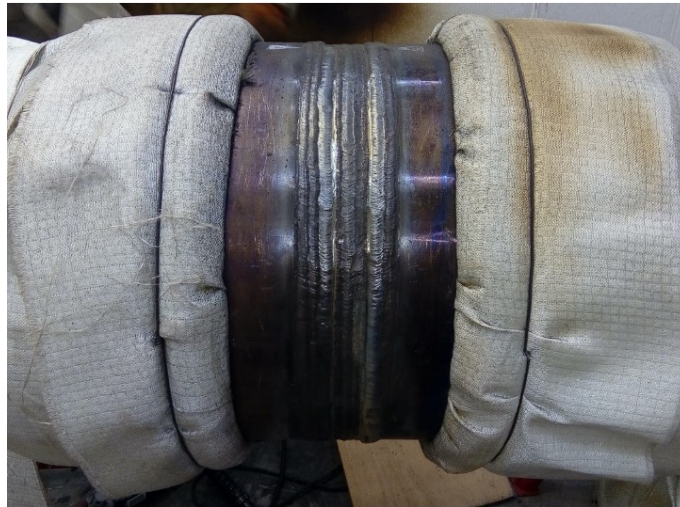


Figure 1 – Joint soudé, 508 mm de diamètre, 38 mm d'épaisseur (image fournie par Framatome/EDF).

perlitique très fine et dispersion de fins carbures durcissants) [Gladman 02]. La vanadium est moins carburigène et peut donc être employé sous une plus forte concentration. Sa précipitation fine et homogène est durcissante. Des effets secondaires du microalliage n'ont cependant pas été envisagés quand le choix de la composition du P355NH a été arrêté (acier HSLA contenant du vanadium : typiquement 0,065wt% et du niobium : par exemple 0,036wt%), affectant les propriétés en résilience des assemblages soudés. Ainsi la dureté au niveau du joint soudé (figure 1) peut devenir trop importante en ZAT proche de la ligne de fusion et la résilience trop faible à environ 4 mm de la ligne de fusion.

Problématique

Lors d'une opération de soudage et de détentionnement, la hausse de température près de la ligne de fusion conduit à une modification microstructurale importante dans la ZAT ayant des effets sur les propriétés mécaniques des tubes du circuit de refroidissement :

- augmentation de la dureté à proximité de la ligne de fusion.
- évolution de la résilience dans la ZAT. Pour certaines localisations, une diminution de résilience peut être observée.

Comme cela a été dit plus haut, la teneur en éléments de microalliage de l'acier HSLA est une option que le forgeron et l'aciériste sont libres de choisir, dans la limite de ce que prescrit la norme (voir table 1). Par contre, même en respectant l'intervalle de composition prescrit par la norme, d'importantes variations de propriétés mécaniques peuvent être observées (notamment dureté et résilience).

L'objectif de ce travail, est donc de comprendre les liens entre composition chimique, microstructure (état de précipitation) et propriétés mécaniques, lors d'une opération de

soudage (soudage et détensionnement) du P355NH.

Table 1 – Composition de l’alliage P355NH [Norme EN 10028-3 :2017]

Alliage	C	Mn	Si	Cr	Al	N	Ti	V	Nb
P355NH	<0,18	1,1-1,7	<0,5	<0,3	>0,02	<0,012	<0,03	<0,05	<0,05

Bien que de nombreuses études aient été menées sur les évolutions des états de précipitation en fonction de la composition chimique et de la température sur les aciers HSLA, très peu d’entre elles font le lien entre état de précipitation et propriétés mécaniques, notamment en rupture. Ce projet de thèse vise donc à essayer de trouver une corrélation entre les propriétés mécaniques du matériau en ZAT (résilience et dureté) et le traitement thermique subi (cycles de soudage et traitement de détensionnement) au travers de simulations et caractérisations de l’état de précipitation.

Stratégie

Pour mener à bien ce projet, deux pistes d’étude sont privilégiées :

- la première piste consiste à étudier l’influence de l’état de précipitation sur les propriétés mécaniques. Pour cela, d’une part des cycles thermiques représentatifs des traitements de soudage seront réalisés dans le simulateur thermo-mécanique Gleeble. Cela permettra de relier l’état de précipitation obtenu aux propriétés mécaniques. D’autre part, une modélisation de l’état de précipitation, en fonction des traitements thermiques sera réalisée, afin de comprendre l’effet des précipités sur les propriétés mécaniques. Le modèle de précipitation a besoin de données expérimentales pour fonctionner. Une étude par étape est menée :
 - élaboration de 4 alliages modèles de composition chimique différente, dans le but d’isoler l’effet de chacun des éléments de microalliage (voir les compositions à la table 2).
 - première série de cycles thermiques isothermes sur chacune des coulées modèles : les états de précipitation sont caractérisés au MET puis utilisés comme données d’entrée pour calibrer les paramètres de la simulation.
 - deuxième série de cycles thermiques anisothermes (représentant les cycles réels lors d’un processus de soudage) sur chacune des coulées modèles à l’aide d’un simulateur thermomécanique Gleeble : les états de précipitation sont à nouveau caractérisés au MET, puis corrélés avec le modèle de précipitation
 - essais de résilience sur les éprouvettes ayant subi les traitements thermiques anisothermes représentatifs de l’état de la ZAT à 4 mm. L’objectif est de prédire le comportement en résilience en fonction de la chimie du matériau.
- La seconde piste concerne l’influence de la nature des phases et de leur taille sur la résilience. Des cycles thermiques représentatifs de ceux subis à 0,5 mm et 4 mm de

la ligne de fusion seront réalisés sur la Gleeble. La microstructure formée (phases, précipitation) sera caractérisée ainsi que la dureté.

Table 2 – Composition des alliages modèles fournis pas OCAS en wt% (laboratoire de R&D en métallurgie situé en Belgique)

Alliage	C	Mn	Si	Cr	Al	N	Ti	V	Nb
Base	0,18	1,3	0,2	0,2	0,025	0,008	0,002	-	-
V	0,18	1,3	0,2	0,2	0,025	0,008	0,002	0,10	-
VNb	0,18	1,3	0,2	0,2	0,025	0,008	0,002	0,10	0,04
Nb	0,18	1,3	0,2	0,2	0,025	0,008	0,002	-	0,04

Approche expérimentale

Ce travail nécessite de disposer de matériaux modèles avec et sans V et/ou Nb, dont les compositions en éléments d’alliage sont proches de la composition de l’alliage P355NH.

Ainsi, la première coulée dite de “base” est la coulée de référence sans élément de microalliage ajouté, puis les trois suivantes (“V”, “VNb”, “Nb”) sont basées sur la même composition chimique de référence, mais avec un ajout d’éléments microalliés (vanadium et niobium). Notons que la composition de l’alliage riche en V est bien supérieure à celle de l’alliage P355NH dans le but d’exacerber les effets de cet élément.

L’effet spécifique du soudage sur le métal de base à 0,5 et 4 mm est étudié à l’aide du simulateur Gleeble, qui permet d’appliquer à une éprouvette un traitement thermique reproduisant le cycle thermique du soudage dans la ZAT.

Des caractérisations microstructurales sont conduites pour identifier les effets du microalliage et être en mesure d’établir le lien entre composition, microstructure et propriétés mécaniques aussi bien dans le métal de base que dans la ZAT.

Les techniques expérimentales d’observation de la matière ont été faites principalement au microscope électronique à balayage (MEB) et au microscope électronique à transmission (MET) en fonction de la taille des précipités à observer. En ce qui concerne la microstructure du matériau, une analyse par EBSD et DRX a permis de déterminer avec précision la structure des phases présentes au sein du matériau, ainsi que leur composition chimique. Des tests de microdureté et de nano-indentation ont également été mis en oeuvre sur les coulées expérimentales après le traitement thermique à la Gleeble.

Modélisation de la précipitation et des propriétés mécaniques

Les travaux expérimentaux programmés dans le cadre de cette thèse constituent une opportunité pour faire progresser la modélisation de la précipitation dans les aciers. La modélisation de la précipitation des carbonitrides de microalliage constitue une partie importante des résultats attendus. Les logiciels mis en oeuvre sont THERMOCALC et

PreciSo principalement. L'objectif de la modélisation est d'être capable de prédire les états de précipitations en fonction de la composition chimique, de la température, et du temps. Puis de faire le lien entre traitement thermique (cycles de soudage) et propriétés mécaniques.

La modélisation des états de précipitation se fera en plusieurs étapes :

1. La première étape consiste à définir les paramètres thermodynamiques en fonction de la chimie des matériaux. L'utilisation de ThermoCalc permet de définir un premier jeu de variables : composition chimique des précipités, coefficients de diffusion et de solubilité. La calibration d'un premier modèle de précipitation dans des états simples de référence nécessite des données expérimentales : des traitements isothermes permettant d'obtenir une solution solide homogène.
2. La deuxième étape va, à l'aide du premier modèle établi en isotherme, modéliser l'évolution de la précipitation au cours du temps pour des cycles plus complexes : les cycles de soudages. Ces cycles de soudage sont reproduits expérimentalement à la Gleeble. La caractérisation des états de précipitation permettra une comparaison avec le modèle de précipitation.
3. La troisième et dernière étape revient à simuler l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de l'état de précipitation. Une corrélation entre les propriétés mécaniques et l'état de précipitation pourra être effectuée.

Chapitre I : Étude bibliographique : Les aciers HSLA

Les opérations de soudage sont susceptibles de modifier de manière importante les propriétés des aciers HSLA. D'une part en modifiant la micro-structure (avec la formation de ferrite, perlite et martensite), d'autre part en modifiant l'état de précipitation des carbonitrides.

Dans ce chapitre, les aciers HSLA seront présentés : le rôle des différents éléments d'alliage, les précipités et leur durcissement associé seront détaillés. Une brève revue sur les différentes approches de modélisation de la précipitation sera ensuite présentée. Enfin, l'effet de la microstructure sur les propriétés mécaniques, et notamment la résilience sera présentée.

1.1 Les aciers HSLA

La figure 1.1 montre les propriétés mécaniques en traction des HSLA comparativement aux autres grandes familles d'acier.

Ces aciers HSLA (figure 1.1), sont des aciers bas carbone dont la teneur en carbone est inférieure à 0,40wt% et descend, pour les aciers plus récents, jusqu'à 0,03-0,06wt%. La teneur en manganèse ne dépasse pas 1,5-2wt% [Grumbach 00]. Les éléments de microalliage tels que le titane, le niobium et le vanadium sont présents en faible quantité < 0,1wt%. Ces éléments sont à l'origine à la fois de la formation de carbonitrides durcissants et d'un effet de durcissement par solution solide. Les microstructures obtenues se présentent principalement sous la forme de ferrite renforcée par la présence de précipités et parfois accompagnée de perlite, de bainite ou de martensite (suivant la teneur en carbone et les conditions de refroidissement).

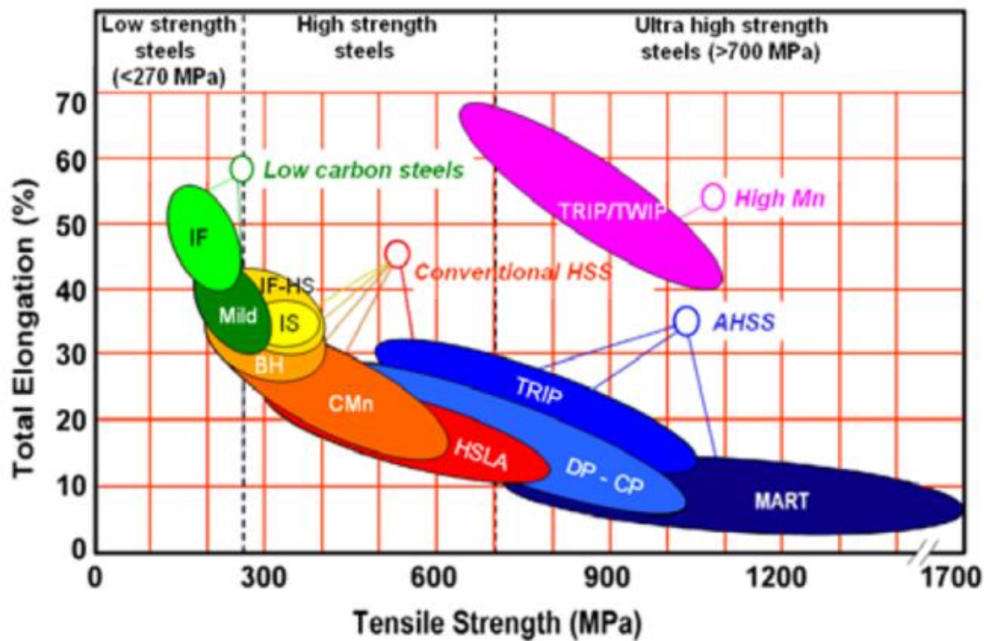


Figure 1.1 – Domaine relevant des aciers HSLA parmi les aciers à haute et très haute résistance (R_m) [Bleck 05]

Les principales caractéristiques chimiques et mécaniques de la nuance d'acier étudiée (le P355NH) sont données dans la table 1.1.

	C (%)	Mn (%)	Nb (%)	V (%)	Re (MPa)	Rm (MPa)
P355NH	$\leq 0,18$	1,10 - 1,70	$\leq 0,05$	$\leq 0,05$	≥ 355	490 - 630

Table 1.1 – Propriétés chimiques et mécaniques du P355NH [Arcelor 23]. Les énergies de rupture lors des essais de résilience doivent être de 50, 40 et 30 joules à 20, 0 et -20°C respectivement.

Les aciers HSLA rencontrés dans les différents milieux industriels peuvent être regroupés en 3 grandes catégories en fonction de leur microstructure :

- les HSLA bainitiques : ils se définissent par une microstructure bainitique très fine. Le principal avantage de ce type d'acier est la combinaison exceptionnelle de haute limite d'élasticité, haute ténacité et d'une bonne soudabilité [Pickering 83, Taira 83]. Ils sont principalement utilisés en temps que tôles dans l'automobile.
- les dual phases : ils ont une microstructure composée d'un mélange de ferrite polygonale et d'îlots martensitiques dispersés dans la matrice ferritique. Ces aciers sont généralement très ductiles et ont la particularité de durcir très fortement lors d'un écrouissage à froid [Thomson 80]. Ce type d'acier HSLA est très utilisé dans le secteur automobile comme pièce de structure.

- les ferrito-perlitique : ils utilisent des éléments d'alliage tels que le niobium et le vanadium en très faibles quantités pour augmenter la limite d'élasticité. Ces deux éléments de microalliages forment des carbo-nitrures lors du laminage à chaud et du refroidissement. De petites quantités de ces éléments (moins de 0.1wt% cumulés) suffisent pour durcir des aciers au carbone-manganèse. La quantité de carbone peut ainsi être limitée pour améliorer la soudabilité et la ténacité du matériau.

Pour tous ces aciers, les microstructures obtenues sont dépendantes des traitements thermiques subis. Dans le cas des HSLA, différentes phases peuvent apparaître, qu'il convient de bien décrire.

1.1.1 Nature des phases formées depuis l'état austénitique

La vitesse de refroidissement est un paramètre de premier ordre sur la microstructure d'un acier. Les différentes phases formées dans un acier HSLA proche du P355NH, selon la vitesse de refroidissement utilisée, sont présentées sur le diagramme TRC (Temps de Refroidissement en Continu) à la figure 1.2.

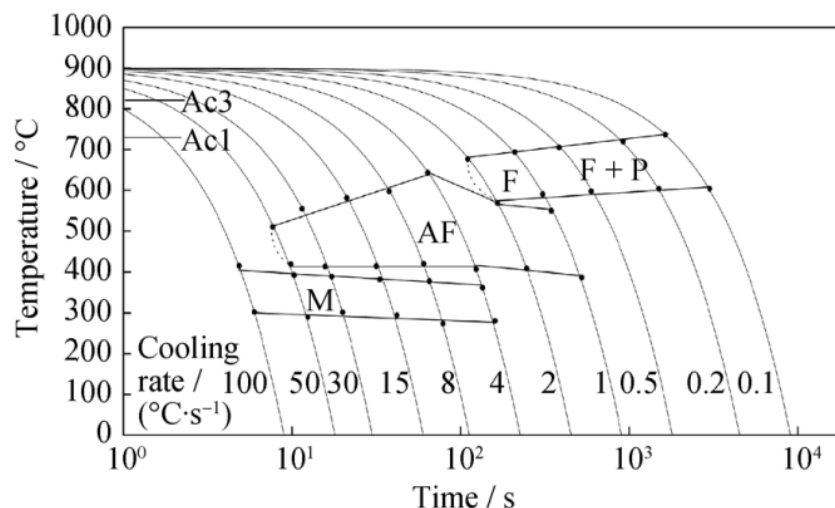


Figure 1.2 – Diagramme TRC d'une nuance d'HSLA proche du P355NH [Villegas 07].
F : ferrite polygonale, P : perlite, AF : ferrite aciculaire, M : martensite

En règle générale, pour des vitesses de refroidissement inférieures à 1 °C/s, un acier de type HSLA formera une structure ferritique/ferrito-perlitique (la formation de perlite dépend principalement de la teneur en carbone) [Tanaka 88]. La dureté de la ferrite (polygonale) se situe aux alentours de 180 HV contre 350 HV pour la perlite. Les aciers ferrito-perlitiques se comportent comme un composite : ils allient la ductilité et la résilience de la ferrite avec la rigidité et la dureté de la perlite.

Lorsque les vitesses de refroidissement sont plus importantes, entre 1 et 10 °C/s une microstructure bainitique se formera majoritairement, avec possiblement l'apparition de ferrite aciculaire. Cette ferrite aciculaire se présente sous la forme d'un arrangement

aléatoire de fines aiguilles de 1-5 μm de large orientées aléatoirement. Les propriétés mécaniques qui en résultent en résilience, ou en limite d'élasticité sont plus élevées que celles de la ferrite polygonale. Cependant, de nombreux paramètres jouent sur la formation de cette ferrite aciculaire : vitesse de refroidissement, composition chimique, taille de grain austénitique, ou encore teneur et taille des inclusions [Loder 17]. Ce type de microstructure permet d'atteindre de hautes limites d'élasticité (supérieure à 600 MPa) pour des énergies de rupture lors d'essais de résilience relativement importantes (jusqu'à 200 J à -20°C), mais avec cependant une dureté se situant autour de 300 HV [Lan 14].

Et enfin, pour des vitesses de refroidissement supérieures à 10°C/s , la microstructure deviendra martensitique (les vitesses de refroidissement mentionnées ne sont que des ordres de grandeur, la composition chimique jouant un rôle déterminant dans les équilibres thermodynamiques). A noter que d'importantes vitesses de refroidissement peuvent conduire en fonction de la composition chimique de l'acier à la formation d'îlots indésirables de MA (martensite et austénite résiduelles), la limite d'élasticité de ces microstructures peut dépasser les 800 MPa avec des duretés supérieures à 400 HV sans détentionnement.

Les éléments d'alliages vont chacun avoir des coefficients de solubilité et des vitesses de diffusion distincts. Ces différents paramètres jouent un rôle important sur les cinétiques de refroidissement et donc sur l'apparition de nouvelles phases [Mathevon 20].

1.1.2 Rôle des éléments de microalliage

Les principaux éléments d'addition des aciers HSLA sont le carbone (C), le manganèse (Mn), le molybdène (Mo), le chrome (Cr), le nickel (Ni), le silicium (Si), le niobium (Nb) et le vanadium (V). D'autres éléments sont présents tel que le titane (Ti), l'aluminium (Al), le soufre (S) ou le phosphore (P) principalement considérés comme des impuretés pouvant avoir des effets indésirables sur les propriétés finales.

Les effets de chacun de ces éléments sont décrits ci-dessous :

- le carbone (C) a un effet direct sur la quantité de perlite formée et est un élément durcissant et peu onéreux. Cependant, une quantité élevée de cet élément réduit la soudabilité et la ténacité des aciers.
- le manganèse (Mn) affine la taille des lamelles de perlite, entraînant un durcissement de l'acier. C'est un élément γ -gène qui stabilise la phase austénitique ce qui a pour conséquence d'abaisser la température de transformation Ac_1 (passage de austénite à ferrite). Cette particularité permet de réduire les vitesses de refroidissement nécessaire à la formation de la microstructure recherchée [Bain 66].
- le molybdène (Mo) est utilisé dans les aciers HSLA laminés à chaud pour améliorer la trempabilité. L'ajout de cet élément favorise la résistance à la corrosion et à l'oxydation [Poole 90].
- le silicium (Si) est principalement utilisé comme désoxydant dans l'acier liquide. Il est présent dans les aciers en quantité allant jusqu'à 0,35wt% [Poole 90].

- le chrome (Cr) est employé dans les aciers pour l'amélioration des propriétés mécaniques, de la résistance à l'oxydation et à la corrosion. Une quantité d'environ 0,20wt% de chrome permet d'éviter les phénomènes de déchaussement des grains de ferrite, limitant ainsi l'usure du matériau [Poole 90].
- le nickel (Ni) est comme le molybdène, un élément γ -gène, il améliore également la résistance à la corrosion atmosphérique, et la ductilité à froid.
- le niobium (Nb) forme des précipités stables thermodynamiquement jusqu'à 1200 °C. Ces précipités se forment lors du laminage, et limitent la taille des grains austénitiques en bloquant leur croissance lors de l'étape de laminage. La microstructure qui résulte de la présence du niobium est un grain de plus petite taille, augmentant indirectement la limite d'élasticité [Grumbach 00].
- le vanadium (V) a des propriétés similaires au niobium, mais pour des plages de températures plus basses (900-1000 °Cmax). La précipitation des carbonitrides de Vanadium induit un durcissement de la matrice et un affinage de la taille de grains [Grumbach 00, Poole 90].
- l'ajout de titane (Ti) n'est pas recherché et peut être considéré comme une impureté. Il a tendance à former de gros précipités de nitrides (TiN), pouvant entraîner une fragilisation [Cardoso 95, Williams 83].
- l'aluminium (Al) conduit à la formation de nitrides d'aluminium dès le bain liquide, ces précipités peuvent jouer un rôle sur le grossissement du grain austénitique [Grumbach 00]. Sa présence, tout comme celle du titane est limitée au possible afin de ne pas fragiliser le matériau par la formation de macro-précipités.
- le soufre S est une impureté généralement nocive (fragilisante), qui est éliminée autant que possible des bains d'aciers. Il se combine de préférence avec le manganèse (Mn), mais aussi au fer pour former des sulfures (Fe, Mn)S. Dans les aciers il nuit à la ténacité [Bain 66].

Tous les éléments d'alliage présentés ci-dessus peuvent former des précipités. Il est important de savoir les caractériser pour les discriminer, ce qui constitue le cœur même de cette étude.

1.1.3 Rôle et types de précipités présents

Comme nous l'avons vu, la précipitation des éléments d'alliage (sous la forme de carbures, nitrides ou de carbonitrides) joue un rôle important sur les propriétés mécaniques des aciers microalliés de type HSLA. La stabilité chimique, le domaine de dissolution et la nature des précipités dépendent de la composition chimique du matériau.

Selon leur taille, nature, localisation et température d'apparition, les précipités peuvent jouer un rôle majeur sur [Escobar 18, Vervynckt 12, Nishioka 12] :

- la tenue des joints de grains austénitiques, et donc la taille des grains austénitiques avant transformation de phase .
- les cinétiques de recristallisation.

- la température de transformation de phase (indirectement).
- le durcissement du matériau (à basse température, après les transformations de phase).

Les principaux précipités présents dans les aciers HSLA sont regroupés dans le tableau 1.2.

Précipité	Masse molaire (g mol ⁻¹)	Masse volumique (g cm ⁻³)	Paramètre de maille (Å)	Structure cristalline	Groupe d'espace
TiN	61,87	5,42	$a=4,212$	CFC	Fm3m
AlN	40,98	3,26	$a=3,112$ $b=4,982$	HC	P6_3mc
NbC	104,92	7,60	$a=4,471$	CFC	Fm3m
NbN	106,91	8,47	$a=4,385$	CFC	Fm3m
VC	62,95	5,77	$a=4,165$	CFC	Fm3m
VN	64,95	6,13	$a=4,137$	CFC	Fm3m

Table 1.2 – Propriétés physiques des différents précipités présents dans les aciers HSLA [Gladman 02, Radis 12]

Les 6 carbonitrides présentés au tableau 1.2 constituent les principales phases précipitées. Bien que ces éléments soient tous présents dans les aciers HSLA microalliés au vanadium et au niobium, la teneur en carbure par rapport à celle en nitrure est radicalement différente. L'azote (N) est présent en très faible quantité dans ces aciers ($\leq 0,002\text{wt}\%$), contrairement au carbone qui avoisine les $0,20\text{wt}\%$. La force motrice permettant la formation des carbures et des nitrures étant dépendante de la teneur en carbone et en azote, la formation des nitrures de vanadium et de niobium est très difficile et peu stable d'après la base de données "aciers" du logiciel Thermocalc [Andersson 02]. De plus, la majorité de l'azote présent dans l'acier a déjà précipité sous forme de nitrure de titane et d'aluminium préalablement, La précipitation des NbN et des VN sera donc négligée dans la suite de cette étude.

Concernant les 2 autres précipités encore considérés dans cette étude, il est nécessaire d'évaluer les effets de la précipitation des carbures de vanadium (VC) et de niobium (NbC) sur les propriétés mécaniques.

1.1.4 Propriétés mécaniques des aciers HSLA

Dans les aciers microalliés de type HSLA (avec $0,1-0,2\text{Cwt}\%$) présentant une microstructure majoritairement ferritique (moins de 20% de perlite), la contribution potentielle sur la limite d'élasticité σ_y peut être décrite par la relation suivante [Gladman 02, Pickering 83] :

$$\sigma_y = \sigma_0 + \Delta\sigma_p + \Delta\sigma_{ss} + \Delta\sigma_g \quad (1.1)$$

σ_0 correspond à la limite d'élasticité du fer pur : (environ 50 MPa); $\Delta\sigma_p$ est la contribution des phases précipitées; $\Delta\sigma_{ss}$ provient du durcissement par solution solide (en substitution comme le manganèse, le nickel ou le cuivre ou en insertion comme le carbone et l'azote qui vont mettre sous contrainte la structure cristalline); $\Delta\sigma_g$ correspond aux différentes contributions des joints de grains.

Les valeurs des différents σ peuvent être déterminées par des méthodes expérimentales, ou par des calculs analytiques. Dans le cas de σ_p , on peut estimer l'augmentation de la limite d'élasticité en fonction de la taille et de la teneur en niobium (figure 1.3) [Steels 90].

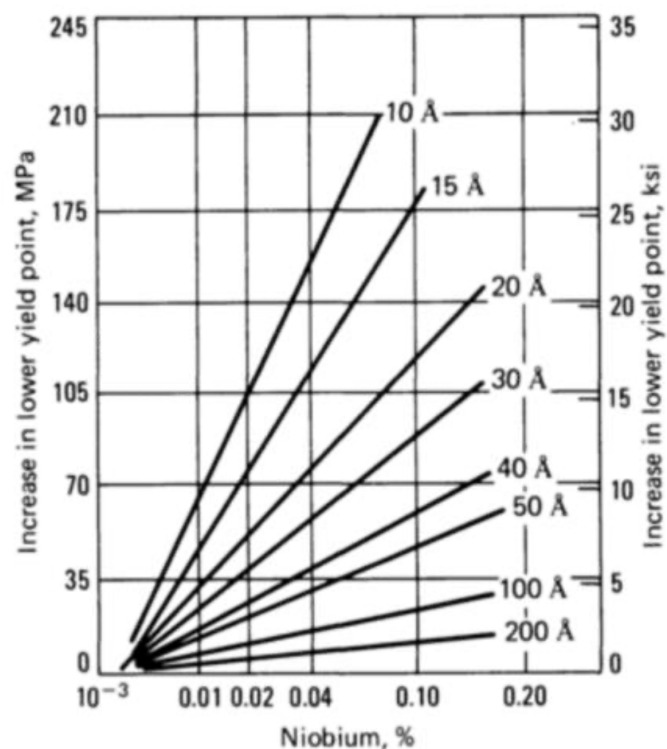


Figure 1.3 – Augmentation de la contribution des précipités à la limite d'élasticité (σ_p) en fonction du wt% de niobium et de la taille des précipités de niobium [Steels 90]

L'augmentation de la limite d'élasticité induite par la présence de précipités dépend de la taille des précipités, ainsi que de leur teneur en niobium. Pour une teneur de 0,10wt% de niobium, entre 15 Å et 30 Å de diamètre, l'augmentation de la limite d'élasticité varie de 175 MPa à 90 MPa respectivement. Les propriétés mécaniques semblent très sensibles à une faible variation du rayon des carbures de niobium. Expérimentalement, la présence d'une seule famille de précipités homogènes en taille et en dispersion est peu probable. La contribution des précipités au durcissement a été l'objet de nombreuses études [Friedel 64] [Cordero 16] [Gladman 02].

1.1.4.1 La contribution des phases précipitées $\Delta\sigma_p$

La théorie d'Ashby-Orowan [Ashby 58, Orowan 68] permet de donner une estimation du durcissement $\Delta\sigma_p$ induit par la présence de précipités de différentes natures.

$$\Delta\sigma_p = 5,9(\text{N/mm}^2)f^{\frac{1}{2}} \cdot \ln \frac{x/\mu\text{m}}{2,5 \times 10^{-4}} \quad (1.2)$$

où f correspond à la fraction volumique de précipités et x a leur diamètre moyen des précipités.

Cette expression a été reprise dans l'article de revue de Gladman [Gladman 99] et représentée par Grumbach [Grumbach 00] (voir figure 1.4), avec en ordonnée la contribution au durcissement, et en abscisse la fraction volumique de précipités.

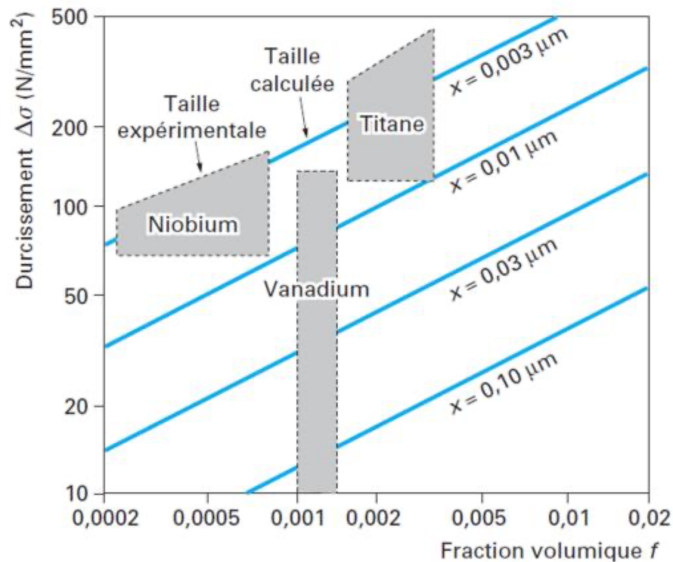


Figure 1.4 – Augmentation de la limite d'élasticité ($\Delta\sigma_p$) en fonction de la fraction volumique f et du diamètre moyen des précipités x [Grumbach 00].

La théorie d'Ashby-Orowan a été complétée par Friedel [Friedel 64], elle permet alors de différencier les contributions des mécanismes de contournement ($\Delta\sigma_p^{bp}$) et de cisaillement ($\Delta\sigma_p^{sb}$) au durcissement en fonction du rayon moyen r des précipités et de leur fraction volumique f :

$$\Delta\sigma^{sb} = \frac{M\pi\mu k^{3/2}}{16} \sqrt{\frac{3f_v r}{\beta b}} \quad (1.3)$$

$$\Delta\sigma^{bp} = \frac{M\beta\mu b}{r} \sqrt{\frac{3\sqrt{3}f_v}{\pi}} \quad (1.4)$$

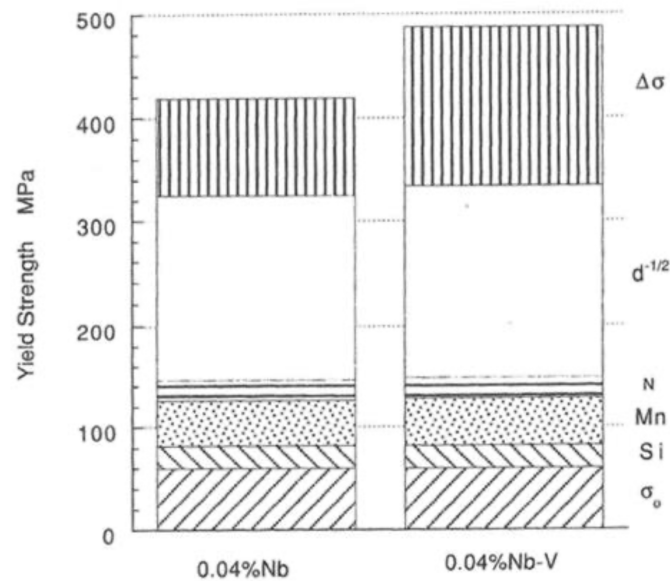


Figure 1.5 – Augmentation de la limite d'élasticité et des différentes contributions à l'origine du durcissement de deux aciers HSLA contenant 0,04Nb ou 0,04Nb+0,07V [Gladman 02]

avec M le facteur de Taylor; μ le module de cisaillement de la matrice; k une constante liée à la force de cisaillement des précipités; β la tension de ligne et b le vecteur de Burgers¹.

1.1.4.2 Contribution des joints de grains $\Delta\sigma_g$

La contribution des joints de grains $\Delta\sigma_g$ est régie par la relation de Hall-Petch (voir la revue de Cordero [Cordero 16]) :

$$\sigma_g = \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (1.5)$$

avec d le diamètre moyen des grains et k une constante. La contribution de la taille des grains sur l'augmentation de la limite d'élasticité est de l'ordre de 150 MPa.

Pour conclure sur le durcissement, un exemple issu des travaux de Gladman [Gladman 02] sur l'influence de chacune des contributions au durcissement est donné figure 1.5 dans le cas de deux aciers HSLA : le premier alliage contient 0,04wt% de niobium tandis que le second contient 0,04wt% de niobium et 0,07wt% de vanadium.

L'ajout de vanadium à l'alliage contenant initialement du niobium augmente la limite d'élasticité du matériau par précipitation, la taille des grains et l'effet des autres éléments d'alliage restant inchangés.

1. Cette forme très utile sera complétée par la suite pour prendre en compte la distribution des précipités donnée par la simulation de la précipitation.

Il est donc primordial de connaître l'état de précipitation en fonction du temps et de la température pour prédire et de comprendre les modifications des propriétés mécaniques qui en découlent.

1.2 Modélisation de la précipitation dans les aciers HSLA

La simulation des états de précipitation peut se faire à plusieurs échelles. Nous allons présenter les principales approches en partant des échelles les plus fines.

Les simulations de dynamiques moléculaires (DM) prennent en charge quelques millions d'atomes simultanément sur des échelles de temps d'environ 10^{-12} - 10^{-9} secondes. Si ces échelles de temps ne permettent pas de traiter des transformations de phase, la diffusion des atomes, avec notamment la prise en compte des couplages entre espèces peut être étudiée à cette échelle. Liu *et al* [Liu 13] ont étudié l'effet du Ni sur la diffusion du Cu dans un acier ferritique.

L'utilisation de telles approches permet de décrire avec précision des cinétiques de diffusion atomique ou encore des champs de contraintes/déformations en fonction de la température et du temps, mais atteint ses limites pour des études plus macroscopiques, avec notamment des changements de phases.

Une autre approche de simulation à l'échelle atomique se base sur la méthode de Monte-Carlo cinétique. Cette méthode considère des échanges d'atomes sur un réseau cristallographique fixe. Les lois d'échange sont basées sur la physique statistique en connaissant les énergies d'interaction des différentes espèces atomiques. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'obtenir des cinétiques de l'ordre de ce qui est observé expérimentalement. Son principal point faible est le réseau rigide : il n'est pas possible de modéliser la précipitation d'une phase dans un réseau cristallin différent de la matrice, sauf en utilisant des sous-réseau (comme dans les travaux de Hin *et al* [Hin 08]). La méthode de Monte-Carlo peut être couplée avec la dynamique moléculaire pour des cas simples [Veiga 10].

A une échelle supérieure, la modélisation par champ de phase ou "phase field" permet une approche plus mésoscopique des transformations de phase (voir la revue de Qin et Bhadeshia [Qin 10]). Le volume de matière pris en charge dans ces modèles est de quelques millimètres cube. Les systèmes sont décrits uniquement par des variables spatio-temporelles telles que les concentrations, des paramètres d'ordre, de phases, contraintes... Les simulations en champ de phase permettent de décrire les mouvements d'interfaces et donc la genèse de microstructures tridimensionnelles (avec leurs hétérogénéités). Cependant une description physique des interfaces fines nécessite un maillage, et donc un temps de calcul important..

Les modèles de type "champ moyen" renoncent à donner une description spatiale du système étudié (localisation des phases et des interface) et se basent sur la croissance de précipités dans un milieu infini représentatif du système étudié. Dans le domaine de

la précipitation, le modèle KWN (Kampmann and Wagner Numerical) [Wagner 01], basé sur les théories classiques de la germination/croissance, est l'un des plus utilisés. Il s'appuie sur les données thermodynamiques ainsi que sur la statistique de Boltzmann. De nombreux logiciels de simulation de la précipitation utilisent cette approche : on peut mentionner les plus connus (PRISMA [Moiseenkov, A 16], Matcalc [Kozeschnik 22], JMATPRO [Saunders 03]) ou encore PreciSo [Perez 08] développé à l'INSA et qui sera utilisé dans la suite de cette thèse.

Le modèle KWN peut se résumer en 3 étapes : germination A.8, croissance A.52 et coalescence [Wagner 01]. La théorie classique de la germination permet de calculer le taux de particules formées, ainsi que le rayon des *nucleii*, qui représente le rayon minimum que doivent avoir les particules pour assurer leur stabilité. L'étape de croissance décrit l'évolution de la taille de ces particules formées en fonction des gradients de concentration (et des coefficients de diffusion) entre la solution solide et le précipité. La dernière étape, la coalescence, est généralement décrite par l'effet Gibbs-Thomson [Perez 08] : les précipités de grandes tailles vont croître au détriment des plus petits, qui vont finir entièrement re-dissous.

Les détails de la physique et des équations des théories classiques de la germination/croissance sont donnés à l'annexe A. Les paramètres d'entrée de ce type de modèle de précipitation sont : la composition des précipités, l'énergie d'interface et les produits de solubilité. Ils seront détaillés dans les paragraphes suivants dans le cas des aciers HSLA.

1.2.1 Composition des précipités

Les changements de composition à l'équilibre des carbonitrides lors de la phase de refroidissement peuvent être modélisés à l'aide des bases de données thermodynamiques.

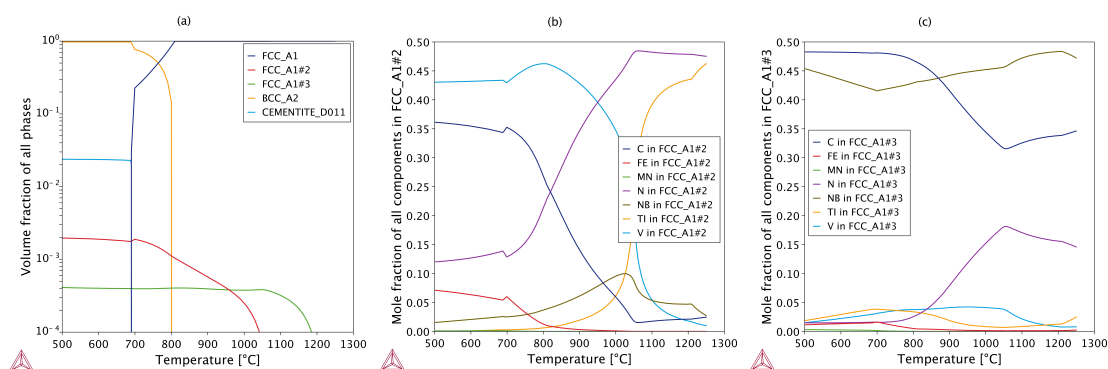


Figure 1.6 – Fraction (a) et composition (b) et (c) des carbonitrides en fonction de la température d'un acier microallié dont la teneur est proche du P355NH (0,18%C ; 1,3%Mn ; 0,1%V ; 0,004%Nb ; 0,002%Ti et 0,008%N). Les données sont issues de la base TCFE10 de thermocalc [Andersson 02].

La figure 1.6 montre l'évolution des fractions volumiques de phases dans un acier microallié de composition proche du P355NH (0,18%C ; 1,3%Mn ; 0,1%V ; 0,004%Nb ;

0,002%Ti et 0,008%N) en fonction de la température. Il est possible de distinguer plusieurs domaines de fraction et composition sur ce graphique.

Au dessous de 700 °C, le carbonitride majoritaire (nommé “FCC_A1#2”) est majoritairement composé de vanadium et carbone (VC). Vers 800-900 °C, l’azote remplace le carbone, puis le précipité se dissout vers 1050 °C.

Le carbonitride minoritaire (nommé “FCC_A1#3”) est majoritairement composé de niobium et carbone (NbC). Vers 800-1000 °C, l’azote remplace partiellement le carbone, puis le précipité se dissout vers 1200 °C.

A chaque étape du calcul, l’équilibre thermodynamique est supposé atteint, *i.e.* on admet que les précipités sont homogènes (pas de structure cœur/coquille).

1.2.2 Énergie d’interface γ

Le paramètre clef sur lequel repose la théorie classique de la germination est l’énergie d’interface entre les précipités et la matrice. Il est extrêmement sensible (au cube dans une exponentielle - voir eqs. A.20 et A.43), et est très difficile, voire impossible à mesurer [Costa e Silva 20, Borba 17]. Il est généralement ajusté pour que les résultats du modèle soient en bon accord avec les expériences.

De nombreux auteurs ont déterminé les énergies d’interface appliquées à des aciers HSLA entre les précipités (carbonitrides) et la matrice (voir table 1.3).

La plage de valeur des énergies d’interface proposée dans la littérature est vaste. Le tableau 1.3 regroupe quelques études basées sur des aciers possédant une chimie proche du P355NH. La composition du métal de base est différente pour chaque cas. De plus, la présence de contraintes résiduelles, la densité de dislocation ou la taille de grains peuvent être des paramètres ayant une influence sur la valeur d’énergie d’interface. Comme évoqué précédemment, cette variable étant complexe à estimer, elle sera dans cette étude considérée comme un paramètre ajustable.

1.2.3 Produit de solubilité des phases de type MX

Les solubilités des carbonitrides dans l’austénite et la ferrite sont données par le produit de solubilité K_s (pour un précipité de composition A_xB_y) :

$$Ks = X_A^x X_B^y \quad (1.6)$$

où X_A et X_B sont les fractions massiques donnant la composition de la matrice en équilibre avec le précipité A_xB_y .

Dans la littérature, ce paramètre est souvent donné en fonction des pourcentages massiques sous la forme [Gladman 02] :

$$\log_{10}(Ks) = \log_{10}([A]_{wt\%}^x [B]_{wt\%}^y) = -\frac{A}{T} + B_w \quad (1.7)$$

Table 1.3 – Energies d’interface entre l’austénite et les carbonitrides proposées dans la littérature pour des aciers microalliés.

Alliage (%massique)	Éner. d’interf. [$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$]	Carbonitride	Référence
0,40C; 0,035Nb	0,7 – 0,8	γ/NbC	[Hansen 80, Murr 75]
0,084C; 0,06Nb	0,5	γ/NbC	[Dutta 01],[Aaron 70]
-	0,103	γ/NbC	[Akamatsu 89]
0,11C; 0,045Nb	0,3	γ/NbC	[Aaron 70]
-	0,2 – 0,3	γ/NbC	[Liu 04]
0,018C; 0,052Nb	0,23	γ/NbC	[Okamoto 98]
0,11C; 0,045Nb	0,2 – 0,3	γ/NbC	[Fujita 01]
0,067C; 0,04Nb	1,1 – 1,2	γ/TiN	[Sun 20]
	0,5 – 0,6	γ/NbC	
0,165C	1	γ/NbC	[Yang 01]
	0,4	γ/VC	
	0,32	γ/NbC	
-	-0,05	γ/VC	[Jung 11]
0,04C; 0,04Nb	0,4 et 0,93	γ/TiN	[Lee 00]
	0,37 et 0,4	γ/NbC	
-	0,847	γ/NbC	[Borba 17]
0,04C	0,409 – 0,489	γ/TiN	[Jang 13]
-	0,5	γ/NbC	[Leguen 10]
	0,46 - 0,52	γ/NbC	
-	0,38 - 0,44	γ/VC	[Acevedo-Reyes 07]
-	0,26	γ/NbC	[Jin 16]

où A et B_w sont des constantes (attention, la valeur du paramètre B_w dépend de l'unité dans laquelle est exprimée la composition de la solution solide : des pourcentages massiques dans ce cas).

Le tableau 1.4 regroupe différentes valeurs trouvées dans la littérature pour les coefficients A et B_w dans le cas de l'équilibre de VC et de NbC dans l'austénite et dans la ferrite. Ces expressions sont déterminées à partir de données expérimentales et/ou de calculs thermodynamiques. Il existe une dispersion importante des valeurs de la littérature, rendant difficile le choix d'une valeur lors de l'étape de modélisation de l'état de précipitation.

Table 1.4 – Valeurs des différents produits de solubilité trouvées dans la littérature

Matrice	Type de précipité	A (K)	B	Source
Austénite	VC	-5531	3,69	[Acevedo-Reyes 07]
Austénite	VC ^{0,75}	-6560	4,45	[Grumbach 00]
Austénite	VC	-8500	6,70	[Opiela 18]
Austénite	VC	-9500	6,72	[Gladman 02]
Austénite	NbC ^{0,87}	-7020	2,81	[Grumbach 00]
Austénite	NbC	-7900	3,42	[Balliger 80]
Austénite	NbN	-12265	8,05	[Pickering 83]
Austénite	VN	-10960	5,43	[Hudd 71]
Ferrite	VC	-9930	3,90	[Pickering 83]
Ferrite	NbC	-13161	6,02	[Pichler 94]
Ferrite	NbC	-10800	3,70	[Opiela 21]
Ferrite	NbC ^{0,87}	-7840	3,02	[Opiela 18]

Les carbures d'éléments intermétalliques (V, Nb, ...) présentent souvent un écart à la stoechiométrie important. Le produit de solubilité correspond à la constante de réaction de dissolution de ces carbures MX.

Les coefficients de solubilité des carbures des niobium trouvés dans la littérature ont des valeurs très proches pour des températures comprises entre 900 et 1500 °C (voir figures 1.7 et 1.8). Les valeurs obtenues pour les carbures de vanadium présentent de fortes divergences qui peuvent s'expliquer par une phase qui devient thermodynamiquement instable au dessus de 900 °C dans l'austénite d'après la base de données TCFE de ThermoCalc.

Les coefficients thermodynamiques des états d'équilibres des phases MX, peuvent être déterminés par une régression linéaire de $\log(Ks)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ des valeurs expérimentales.

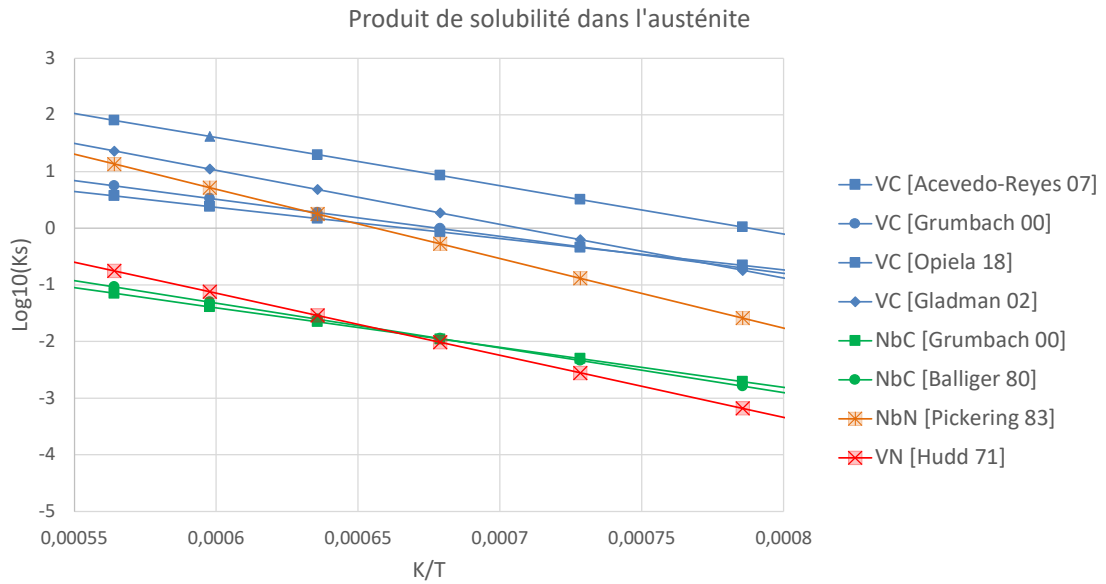


Figure 1.7 – Tracé des produits de solubilité des carbonitrides de vanadium et de niobium dans l'austénite en fonction de $1/T$ en K^{-1} à partir des valeurs de la table 1.4.

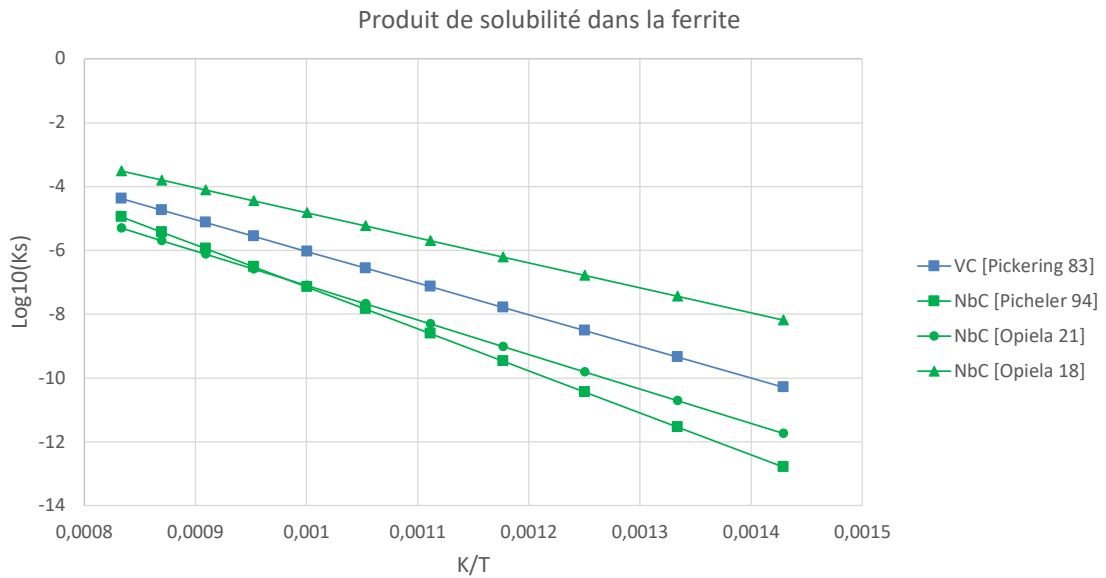


Figure 1.8 – Tracé des produits de solubilité des carbonitrides de vanadium et de niobium dans la ferrite en fonction de $1/T$ en K^{-1} à partir des valeurs de la table 1.4.

1.2.4 Travaux récents sur la modélisation de la précipitation sur les aciers HSLA.

Des exemples de travaux récents sur la modélisation de la précipitation dans les aciers microalliés sont présentés dans la table 1.5.

Si les logiciels de modélisation utilisés pour étudier la précipitation sont variés, les modèles de précipitation se basent pour la plupart sur la théorie KWN (développée à l'annexe A).

1.3 Lien résilience - microstructure

Le contrôle de la microstructure au niveau du joint soudé et à proximité (zone affectée thermiquement : ZAT) est très important pour la maîtrise des propriétés mécaniques. Il est nécessaire d'optimiser la composition de deux matériaux différents : celle du métal d'apport, et celle du métal "de base". Chacun de ceux deux matériaux subit des traitements thermiques très différents, avec un refroidissement rapide depuis la phase liquide pour le métal d'apport, et une large plage de gradients thermiques pour le métal de base en fonction de la distance avec la ligne de fusion.

L'optimisation des propriétés mécaniques (résilience et limite d'élasticité), se traduit par la compréhension des différents phénomènes physiques et chimiques : mécanismes de rupture fragile/ductile, propagation des fissures, présence d'inclusions, de joints de grains...

La suite de cette partie a pour objectif de faire le lien entre traitement thermique (de soudage plus spécifiquement) et propriétés mécaniques et de comprendre quels en sont les paramètres de premier ordre.

Des études sur des essais de soudage reproduits expérimentalement à la Gleeble [Hutten 21, Luo 18, Cao 15] ont montré des changements de limites d'élasticité et de résilience en fonction de l'énergie utilisée pour le processus de soudage.

1.4 Effets des énergies de soudage sur la microstructure

L'énergie de soudage représente le rapport du produit de l'intensité de soudage I en ampères, multiplié par la tension de soudage U en volt divisé par la vitesse de soudage v en millimètre par seconde, puis on multiplie par le facteur de rendement thermique k dépendant du procédé de soudage.

Les énergies d'impact absorbées lors des essais de résilience (à -20°C , table 1.6) sur le métal d'apport ont des valeurs relativement constantes, indépendamment de l'énergie de soudage d'apport, contrairement à celles du métal de base dans la ZAT. Ces modifications peuvent être expliquées principalement par des différences de microstructures.

La microstructure du métal d'apport forme une fine ferrite aciculaire, elle est caractérisée par ses cristaux en forme d'aiguilles (figure 1.9 (a) et (c)) disposées dans toutes les

Table 1.5 – Bilan et référence des travaux récents sur la modélisation de la précipitation dans les aciers HSLA.

Auteurs	Date	Comp. alliage (C,V,Nb en wt%)	Modèle utilisé	Logiciel	Référence
K. Xu, B.G. Thomas, R. O'Malley	2011	0,035C; 0,027V; 0,012Nb	KWN	JMat-Pro	[Xu 11]
R. Radis, E. Kozeschnik	2012	0,006-0,170C; 0,040-0,105Nb	KWN	MatCalc	[Radis 12]
S.F. Medina, A. Quispe, M. Gomez	2014	0,1-0,4C; 0-0,12V; 0-0,1Nb	MLSW*		[Medina 14]
Q. Chen, K. Wu, G. Sterner, P. Mason	2014	-	KWN	PRISMA	[Chen 14]
S. Jin, Q. Chen, J. Bratberg	2015	0,01-0,11C; 0,04-0,08Nb	KWN	PRISMA	[Jin 16]
L. Zhanga, X. Wen, Y. Liu	2017	0,15C;0,08V; 0,05Nb	-	JMatPro	[Zhang 14]
E.C. Borba, M.S. Andrade, A. Costa e Silva	2017	-	KWN	PRISMA	[Borba 17]
] E.C. Borba, M.S. Andrade, A. Costa e Silva	2017	0,36C;0,078V	Théorie classique / CA méthode	MPCA	[Borba 17]
A. Graux, S. Cazottes, M. Perez	2019	0,062C;0,039Nb	KWN	PreciSo	[Graux 19]
Y. Zhanga, X. Li, H.Li	2020	0,09C;0,04V; 0,02Nb	-	-	[Zhang 20]
A. Costa e Silva	2020	0,08C;0,02Nb	KWN	PRISMA	[Costa e Silva 20]
X. Sun, J. Kang, Q. Yong	2020	0,060C;0,19V	Theorie de Yong	-	[Sun 93]
E. Hutten, S. Liang, H. Zurob	2021	0,08C; 0,20V; 0,05Nb	KWN	-	[Hutten 21]

directions de l'espace; cette phase confère de bonnes propriétés en résilience. La formation de ferrite aciculaire est principalement attribuée aux mécanismes de germination intra-granulaire sur des inclusions [Mills 87, Ricks 82].

La microstructure du métal de base, dans la zone affectée thermiquement (ZAT), est

Table 1.6 – Propriétés mécaniques d'un acier type HSLA (0,07C; 0,34Si; 1.65Mn; 0.85Ni; 0,035Nb; 0,025Ti) pour différents paramètres de soudage. La microstructure est ferrito-perlitique pour le métal d'apport, tandis qu'elle est plutôt bainitique pour le métal de base (figure 1.9) [Lan 16]

Energie d'apport (kJ/mm)	Limite d'élast. (MPa)	Contr. max. (MPa)	Élong. (%)	Réduc. section (%)	ZAT Résilience (J)(-20 °C)	Metal d'apport Résilience (J)
1,43	715	810	15	65	109 ± 12	124 ± 11
2,4	650	770	14,5	64	52 ± 20	135 ± 9
4,5	595	730	14	67	31 ± 17	113±15

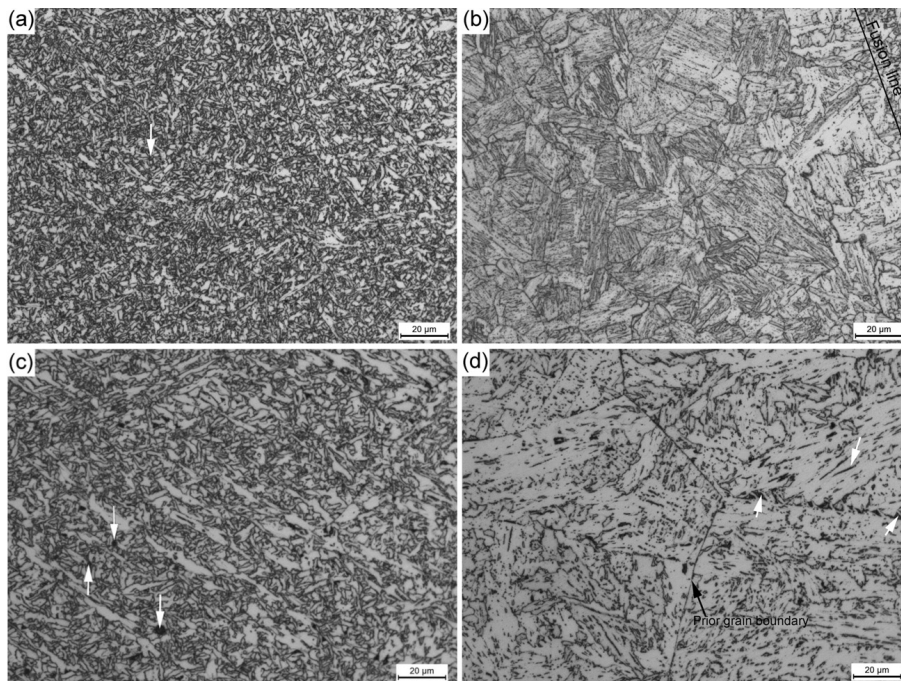


Figure 1.9 – Microscopie optique : (a,c) métal d'apport et (b,d) ZAT pour différentes énergies d'apports : (a,b) 1.43 kJ/mm et (c,d) 4.5 kJ/mm au MEB [Lan 16].

principalement bainitique/martensitique (figure 1.9 (b) et (d)). Les importantes vitesses de refroidissement entraînent la formation d'un gradient de microstructure, ainsi que la formation de carbures de taille nanométrique, ne permettant pas leur observation au microscope optique.

Avec une énergie d'apport plus importante : 4.5 kJ/mm, la microstructure du métal d'apport reste globalement inchangée : formation de ferrite aciculaire, mais avec une taille de lattes plus importante (de 5 à 40 μm) et répartie de façon plus hétérogène dans la matière. La croissance des lattes ferritiques dépend de la vitesse de diffusion du carbone dans l'austénite [Ricks 82, Wang 13, Miranda 09]. Une énergie d'apport plus importante

va accentuer la diffusion du carbone en raison des températures atteintes plus élevées. La présence d'inclusions joue également un rôle important dans la formation de la phase de ferrite aciculaire (flèches figure 1.9 (c)).

La microstructure dans la ZAT soumise à 4.5 kJ/mm (figure 1.9 (d)) est ferrito-bainitique. La taille moyenne des grains, très supérieure à la taille des grains dans la zone centrale composée du métal d'apport, résulte de la taille des grains austénitiques qui ont pu croître plus vite lors de la montée en température au cours du processus de soudage. La taille des grains augmente avec l'énergie d'apport [Cao 15, Shome 07].

La microstructure de la ZAT à forte énergie comprend de nombreux îlots de phase MA d'environ 2-3 μ m de diamètre, principalement regroupés le long des anciens joints de grains austénitiques (figure 1.9 (d)).

La prédominance de phase ferritique aciculaire dans la zone de fusion conduit à de bonnes propriétés en résilience [Thewlis 00] quelle que soit l'énergie de soudage. Cela pourrait être expliqué par la présence de nombreuses interfaces qui gênent la propagation de la fissure (effet "composite"). Par contre, dans la ZAT, pour les fortes énergies de soudage, il est supposé que les îlots de phase MA participent à la chute de résilience à l'état brut de soudage, en tant que sites de germination des fissures.

La microstructure obtenue après soudage est principalement régie par la vitesse de refroidissement et l'énergie d'apport. L'étude de Cao *et al* [Cao 15] a montré l'effet de l'énergie d'apport sur la vitesse de refroidissement de l'acier dans la ZAT 1.10 : plus l'énergie d'apport est grande, plus la vitesse de refroidissement est lente (chauffage d'une plus grande zone).

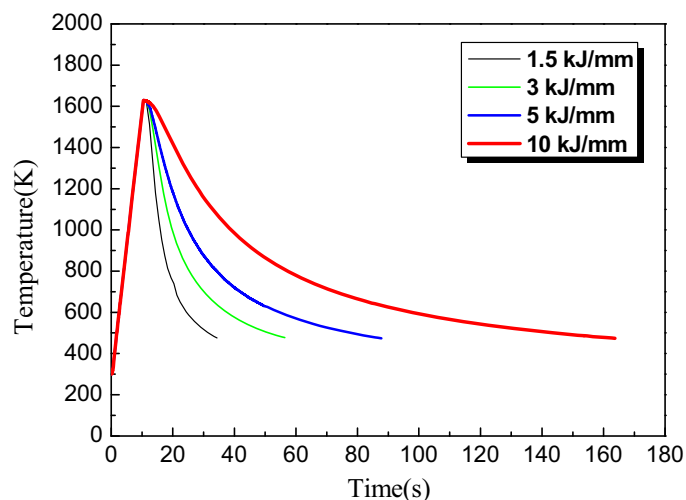


Figure 1.10 – Température en fonction de l'énergie d'apport [Cao 15]

L'observation des éprouvettes de résilience prélevées dans la ZAT réalisée par Lan *et al* [Lan 16] montre un profil de rupture fragile et explique la faible résilience pour une énergie de soudure faible (1.43 kJ/mm) dans la ZAT.

Concernant la zone de rupture au niveau du métal d'apport, Lan *et al* [Lan 16]

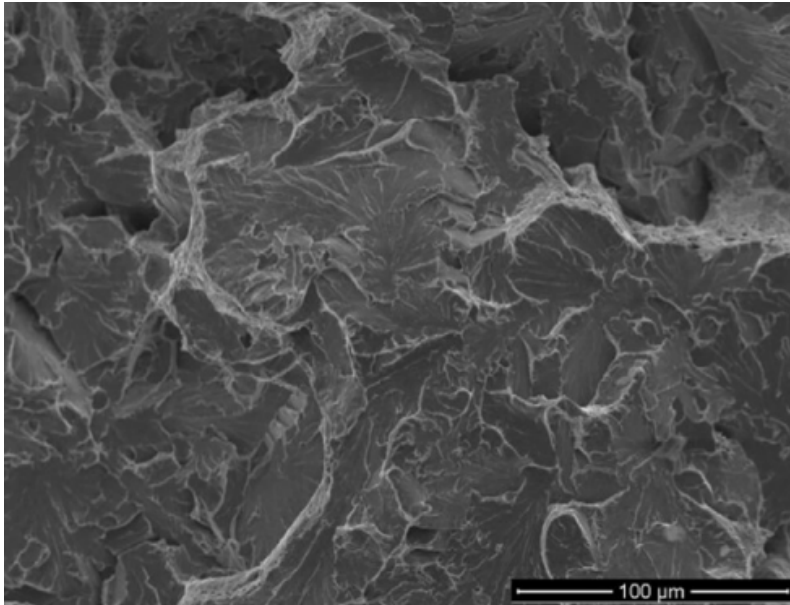


Figure 1.11 – Fractographie MEB montrant une rupture fragile en ZAT pour une énergie d'apport de 1.43 kJ/mm [Lan 16].

montrent que les éprouvettes traitées à 1.43 kJ/mm présentent un profil de rupture ductile caractérisé par une surface formée d'alvéoles de faible taille uniformément réparties. Des inclusions, composées de nombreux éléments d'alliage tel que : Ti, Al, Mn, Si, O et S sont présentes au fond de chacune de ces cupules figure 1.12.

D'autres auteurs aboutissent à la même conclusion : la présence d'îlots MA aux joints de grains dégrade la résilience à l'état brut de soudage [Ramachandran 21, Luo 18]. En raison d'importantes différences de propriétés mécaniques, les îlots MA vont accumuler les gradients de déformation, favorisant la rupture. Les valeurs des résiliences figure 1.13 sont 122 J, 41 J, et 29 J pour les images (a), (b) et (c) respectivement. Les îlots MA favorisent donc une rupture fragile, tandis que la ferrite aciculaire favorise une rupture ductile.

Les inclusions formées dans le métal d'apport ont deux effets opposés sur la résilience : elles permettent la germination de la ferrite aciculaire, ce qui améliore la limite d'élasticité et la résistance à la rupture [Avazkonandeh 09, Lee 00], mais initient des zones de rupture fragile [Tweed 87, Stone 85]. La désorientation cristalline de la ferrite aciculaire ainsi que la faible taille de grains : de l'ordre de 5-10 µm augmentent de façon importante l'énergie nécessaire à la propagation de fissures [Lambert-Perlade 04].

L'effet négatif de ces inclusions est visible sur l'image 1.12, ces inclusions initient la formation de cupules. Une rupture ductile se déroule de la manière suivante : germination des cupules, germination et croissance des alvéoles (compétition), et enfin, coalescence, ce qui provoque à terme à une rupture ductile. L'énergie d'interface matrice/cavité est un paramètre clef contrôlant la germination et la croissance des cavités. La taille et le nombre des inclusions/précipités jouent donc un rôle majeur sur les propriétés de résis-

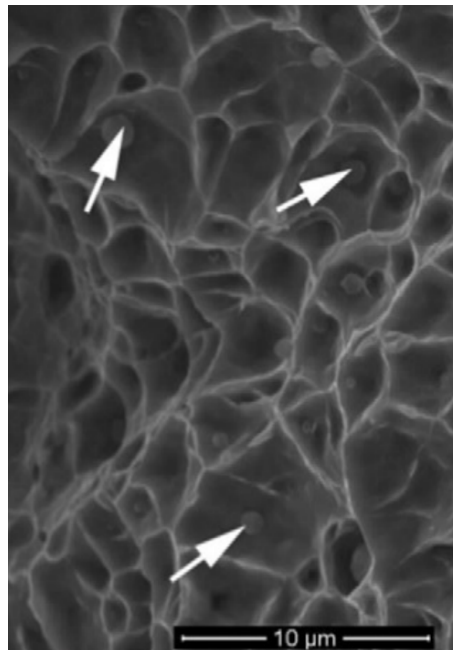


Figure 1.12 – Profil de rupture, présence d’inclusions au fond de chaque alvéole au MEB. Un précipité de TiN ou AlN se trouve au fond de chaque cupule [Lan 16]

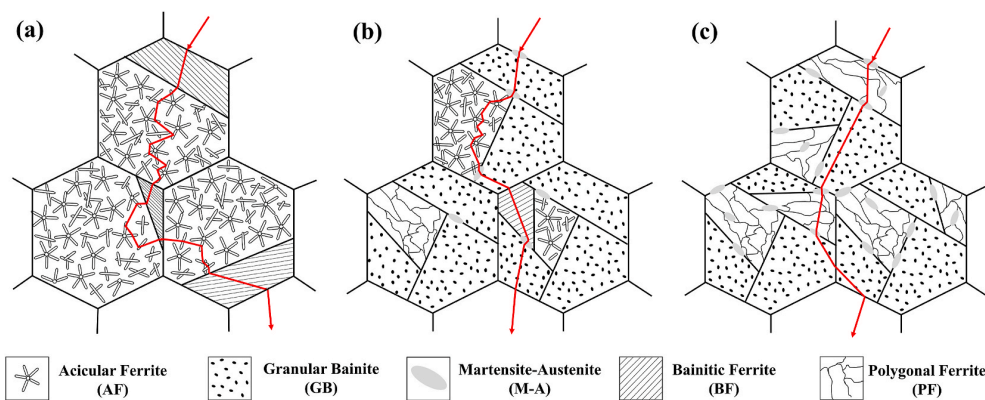


Figure 1.13 – Évolution de la microstructure pour une même chimie en fonction de la vitesse de refroidissement, (a) : -100 °C/s^{-1} pour 1.5 kJ/mm (fig 1.10), (b) : -20 °C/s^{-1} pour 10 kJ/mm , (c) -8 °C/s^{-1} [Ramachandran 21]. La ligne rouge représente la propagation d'une fissure suite à une rupture mécanique. Figure (a), la phase ferritique aciculaire rend la propagation plus difficile (haute résilience). Figure (b) et (c), la propagation traverse préférentiellement les îlots MA, qui concentrent les contraintes.

tance à la rupture.

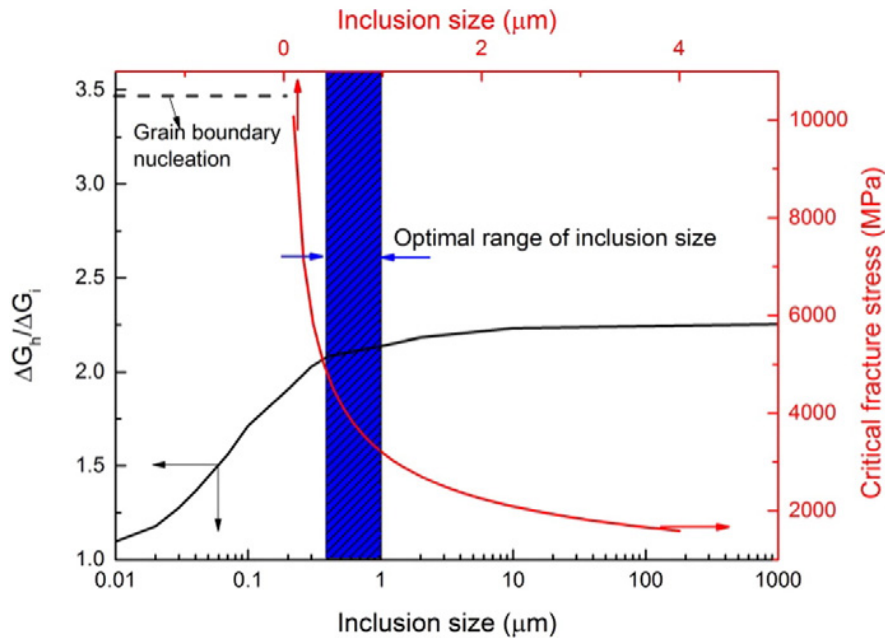


Figure 1.14 – Compétition entre l'énergie critique avant rupture, et l'énergie de germination des inclusions [Lan 16].

D'après Lan *et al* [Lan 16], il existe une taille d'inclusion optimale. Des inclusions de trop faible taille, (moins de $0.45 \mu\text{m}$) rendraient la germination de la ferrite aciculaire difficile (fragilisation), tandis que des inclusions de grande taille (plus de $1 \mu\text{m}$) favoriseraient la germination de fissures de clivage (voir figure 1.14).

Les anciens joints de grains austénitiques sont des sites préférentiels de propagation des fissures. Plusieurs études [Davis 94, Lan 16] montrent que le départ de ces zones de propagation conduisant à une rupture fragile à l'état brut de soudage, vient des îlots MA formés lors du refroidissement. La détérioration des propriétés en résilience de la ZAT a été quantifiée par Hutten *et. al* [Hutten 21] en se basant principalement sur les travaux de A. Di Schino évaluant l'effet de la microstructure sur la résilience des aciers [Di Schino 09]. Dans le cas de Hutten *et al* [Hutten 21], le rayon critique des inclusions conduisant à la propagation de fissures est calculé en se basant sur les valeurs des essais de résilience qu'il a obtenues. Il trouve un rayon critique estimé à $2.2 \mu\text{m}$, ce qui coïncide avec la taille moyenne des îlots MA formées dans la ZAT de son alliage. Cette valeur est aussi du même ordre de grandeur que la taille optimale proposée par Lan *et al* [Lan 16].

1.5 Conclusion

La précipitation des carbonitrides de vanadium et de niobium semblerait être un paramètre de premier ordre sur les propriétés mécaniques des HSLA (dureté/limite d'élasticité et résilience). Cette revue bibliographique montre qu'il est possible de prédire l'état de précipitation sur ce type d'alliage, et, chose plus rarement présentée, de le relier à un mécanisme de durcissement.

Les modèles de précipitation développés depuis plus de 20 ans permettent de prédire l'état de précipitation pour un traitement thermique donné. Ces modèles supposent de bien connaître les données thermodynamiques (énergies d'interface, coefficient de diffusion, produit de solubilité, composition chimique des phases). Certaines de ces données sont accessibles à l'aide de base de données thermodynamiques type ThermoCalc. D'autres devront être déterminées expérimentalement. L'état de précipitation obtenu peut ensuite être relié à la limite d'élasticité via la description du lien dislocation/précipités.

Le **chapitre "matériaux et méthodes"** 2 présentera les alliages modèles réalisés dans le cadre de ce travail dans le but d'obtenir des données d'entrées fiables pour calibrer le modèle de précipitation. Les méthodes de caractérisation microstructurales seront détaillées dans cette partie.

Le modèle a été calibré à l'aide des matériaux modèles avant et après traitements isothermes réalisés dans les domaines ferritiques et austénitiques. La caractérisation microstructurale de ces états sera présentée dans le **chapitre "cycles isothermes"** 3. De plus, ce chapitre détaillera les équations et hypothèses du modèle de précipitation, ainsi que sa calibration en isotherme et introduira les bases de l'approche permettant de relier l'état de précipitation à l'évolution de la limite d'élasticité.

Finalement, le **chapitre "cycles anisothermes"** 4 présentera les résultats de simulation obtenus pour des traitements thermiques anisothermes et représentatifs des opérations de soudage. Les résultats seront confrontés aux microstructures et mesures de duretés observés expérimentalement sur ces mêmes traitements thermiques.

Chapitre II : Matériaux et méthodes

Ce chapitre présente les techniques expérimentales utilisées lors de cette thèse, puis les matériaux modèles étudiés sont présentés et caractérisés dans leur état brut de réception (BdR), qui servira d'état de base pour la suite de l'étude.

2.1 Méthodes

2.1.1 Microscopie électronique

La microscopie électronique propose différentes techniques qui permettent de mesurer la distribution de tailles des précipités. Le but de cette partie est de décrire les avantages et inconvénients des techniques utilisées dans ce travail pour la caractérisation de la microstructure et des précipités.

2.1.1.1 Le MEB (Microscope Electronique à Balayage)

Une première méthode consiste à observer des échantillons massifs. Une attaque chimique est nécessaire pour révéler les phases. L'attaque chimique (au Nital dans notre cas) constitue une étape clef pour réussir à mesurer les diamètres des précipités. Le principal avantage de cette technique réside dans sa facilité et rapidité de mise en œuvre. Cependant, l'analyse des précipités de faibles tailles (<50 nm) est difficile en raison de la limite de résolution de l'appareil. De plus, le volume saisi par la poire d'interaction n'est pas connu avec précision, ce qui rend les observations dans des matériaux massifs plus difficiles à exploiter. A cela s'ajoute le fait que le contraste obtenu ne permet pas de faire une analyse automatique des images, mais nécessite un détournage manuel des particules observées.

Une seconde méthode consiste à observer des répliques d'extraction (voir figure 2.1). Lors de l'imagerie d'une réplique en mode BSE (Backscattered Scanning Electron), le contraste entre la 'matrice' composée de carbone ($Z=6$) et les précipités (Vanadium $Z=23$, niobium $Z=42$) est maximum, ce qui permet de mieux les distinguer, et améliore leur détection automatique, ce qui est plus difficile à réaliser avec une matrice composée de fer ($Z = 26$).

Lors de l'observation des répliques au MEB, le détecteur BSE récupérant le signal est placé sous l'échantillon, c'est le mode STEM in SEM (Scanning Transmission Electron Microscopy in Scanning Electron Microscopy).

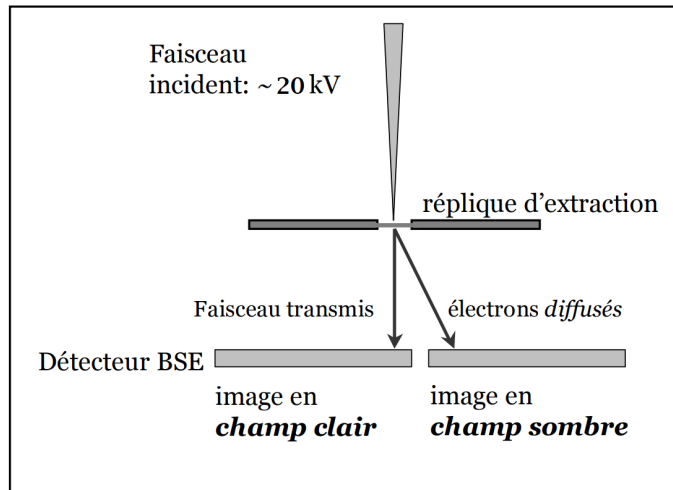
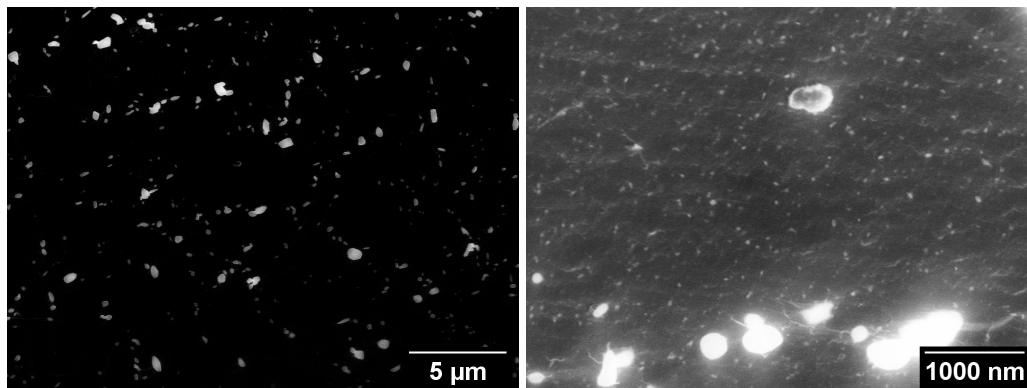


Figure 2.1 – Principe de fonctionnement du MEB lors de l'observation de réplique [Acevedo-Reyes 07]

La figure 2.2 réalisée sur l'alliage P355NH illustre qu'on distingue aisément les nodules de cémentite grossiers (figure 2.2(a)) et des précipités fins (figure 2.2(b)).



(a) Précipités grossiers à faible grossissement. (b) Précipités fins et grossiers à fort grossissement.

Figure 2.2 – Images en champ sombre au MEB du P355NH sur réplique.

Les limites de cette méthode viennent de la résolution spatiale. Il n'est pas possible de caractériser la taille de particules ayant un diamètre inférieur à 50 nm. L'utilisation du MET s'avère alors nécessaire pour réaliser les mesures des distributions de tailles de particules.

2.1.1.2 Le MET

Deux types d'imageries différentes au MET seront principalement utilisées dans la suite de cette étude : en champ clair ou par HAADF (High Angle Annular Dark Field). Ces deux techniques se différencient principalement par l'angle de réception des électrons (voir figure 2.3).

2.1.1.3 Le champ clair

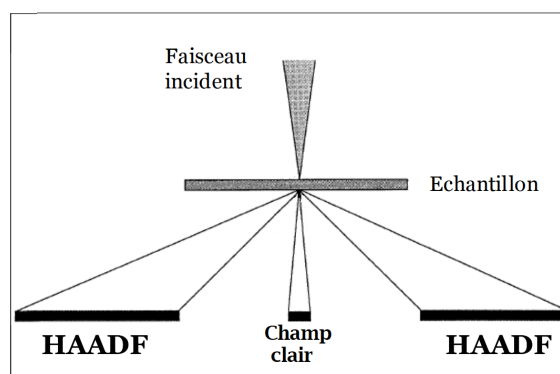


Figure 2.3 – Schéma du principe de la détection des électrons en mode champ clair, et en HAADF (High Angle Annular Dark Field) [Acevedo-Reyes 07]

L'écran est placé dans le plan image. On sélectionne uniquement le faisceau transmis par l'échantillon à l'aide d'un diaphragme d'objectif.

L'acquisition d'une image en champ clair résulte de la détection des électrons n'ayant pas été déviés (diffractés), on observe ainsi en clair les zones de l'échantillon pour lesquelles il n'y a pas eu de diffraction (la réplique en carbone par exemple). A cela s'ajoute un contraste d'épaisseur. La rugosité de la réplique figure 2.4 donne lieu à des contrastes "gris" de topographie.

La caractérisation de l'état de précipitation se fait par traitement d'image, et plus particulièrement, à travers les différents contrastes chimiques obtenus. Une topographie très hétérogène peut conduire à un contraste important, perturbant le traitement d'image de l'état de précipitation comme illustré figure 2.4

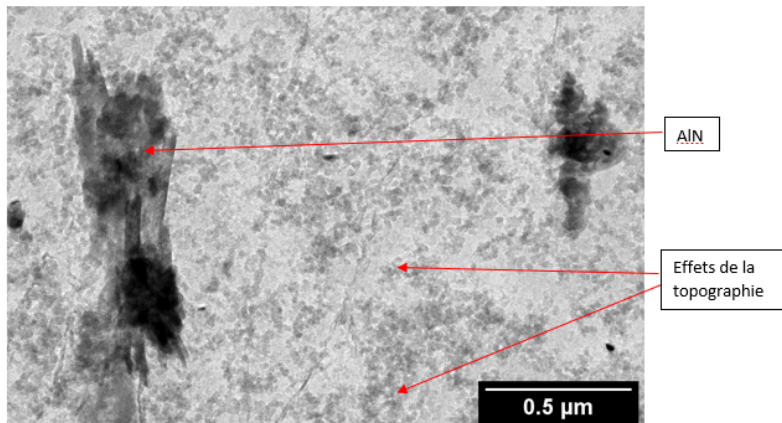


Figure 2.4 – Illustration des effets de topographie en champ clair sur du P355NH : on distingue clairement un précipité sur la réplique carbone.

2.1.1.4 Le champ sombre annulaire à grand angle, HAADF

Cette technique repose sur la détection exclusive des électrons diffusés de manière quasi-élastique mais incohérente, à des angles très supérieurs aux angles de Bragg, à l'aide d'un détecteur annulaire en mode STEM. L'intensité diffusée devrait théoriquement être proportionnelle au carré du facteur de diffusion de Rutherford : $F_{\text{atome}}(q)$, qui est donné par la relation suivante :

$$F_{\text{atome}}(q) = \frac{Z}{2\pi^2 a_0 q^2} \quad (2.1)$$

avec $q = \frac{2}{\lambda} \sin \delta$, a_0 le rayon de Bohr, et Z le numéro atomique. Ainsi, l'intensité recueillie en mode HAADF dépend du carré du numéro atomique, et permet donc d'obtenir des images à contraste chimique, tout en étant exemptes de contraste de diffraction.

Le couplage du détecteur HAADF avec le module STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), qui permet d'obtenir un balayage régulier de la surface étudiée, constitue un outil très adapté et particulièrement performant pour l'étude des carbures de métaux de transition déposés sur un film de carbone (répliques d'extraction) du fait de la différence de numéros atomiques. Plus particulièrement, cette technique s'avère très adaptée pour la mesure statistique de la taille de particules, comme peut l'illustrer l'image 2.5.

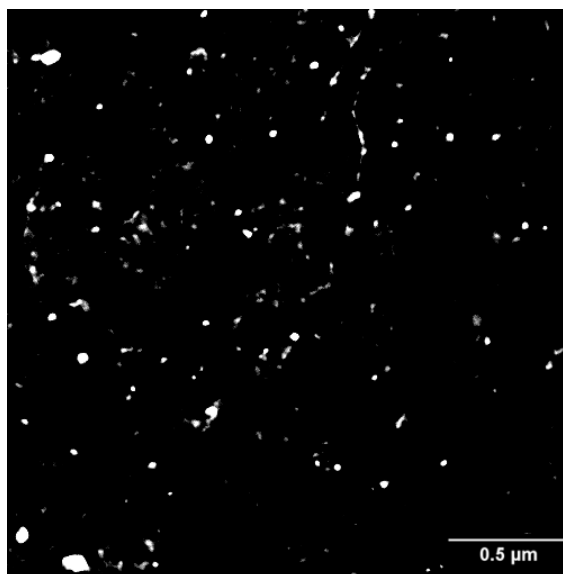


Figure 2.5 – Illustration des capacités du champ sombre annulaire (HAADF) sur réplique en mode balayage au MET sur du P355NH. Le fort contraste entre les précipités et la réplique va faciliter grandement le traitement d'image.

Les distributions de tailles de particules faites dans cette étude reposent sur l'analyse d'images prises en champ sombre annulaire sur réplique au MET.

2.1.1.5 Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX)

Le fonctionnement de la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) repose sur l'interaction entre les électrons et les atomes de l'échantillon étudié. Lorsqu'un faisceau d'électrons traverse l'échantillon, certains électrons sont éjectés des atomes de l'échantillon, créant ainsi un réarrangement des électrons qui conduit à l'émission de rayons X de différentes énergies. Les énergies de ces rayons X émis sont caractéristiques des éléments chimiques qui composent l'échantillon.

Le MET est équipé d'un détecteur qui mesure les rayons X émis par l'échantillon. Ces données sont ensuite utilisées pour construire un diagramme d'énergie qui montre les différentes énergies des rayons X émis et leur intensité. Chaque pic de rayons X correspond à un élément chimique spécifique.

L'EDX ne permet pas de quantifier la teneur en éléments légers tels que le carbone, l'azote et l'oxygène, mais il est performant pour la mesure des éléments plus lourds tels que le fer, le cuivre et le zinc. Il permet de déterminer la composition chimique d'un échantillon avec une résolution allant jusqu'à quelques pourcents par rapport à la composition totale mesurée. Il est donc utilisé pour caractériser les matériaux et les composants électroniques, pour l'analyse des éléments traces en médecine, en biologie, en environnement et en archéologie.

Cette technique a été largement utilisée dans cette thèse pour la caractérisation chimique des précipités observés. En particulier pour la détection du niobium et du vana-

dium sur les répliques en carbone.

Notons ici que l'Al est souvent détecté par EDX sur les répliques dans le MET, y compris dans les zones libres de précipités. Nous avons donc décidé de ne pas tenir compte de la quantité d'Al détectée dans les précipités. Celui-ci provenant probablement de la grille supportant la réplique ainsi que de l'environnement autour. En raison de la méthode de préparation, la quantité de fer détecté dans la matrice ou sur des précipités de faible taille est également négligée.

2.1.1.6 Préparation des répliques

Plusieurs étapes de préparation sont nécessaires pour la préparation de répliques.

- Les échantillons sont polis à 3 μm , puis attaqués quelques secondes par une solution de Nital à 2%, laissant les précipités (inertes chimiquement) surexposés et marquant par la même occasion les différentes phases au sein du matériau selon leur réactivité vis-à-vis de l'acide.
- Suite à ce premier traitement, un film de carbone est déposé à la surface de l'échantillon. Ce film de carbone va « piéger » les précipités en surface de la matrice, et prendre la forme des diverses phases selon leur réactivité vis-à-vis de l'attaque chimique.
- Enfin, l'échantillon recouvert du film de carbone est plongé dans une solution de Nital à 4% pendant 5 h afin de dissoudre partiellement la matrice présente sous le film de carbone, permettant son décollement. Ces morceaux de film de carbone sont ensuite récupérés à l'aide de supports en cuivre se présentant sous la forme de « grilles ».

La figure 2.6 permet de résumer l'ensemble des étapes nécessaires à la préparation des répliques carbonées.

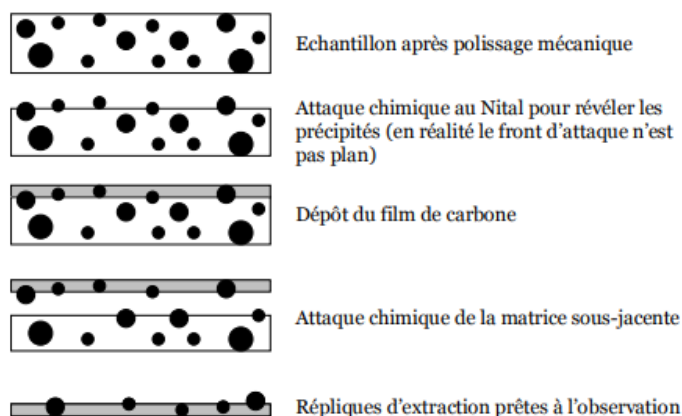


Figure 2.6 – Préparation des répliques [Acevedo-Reyes 07]

Ces répliques seront par la suite, observées au MEB et au MET.

2.1.1.7 Mesure de la fraction volumique de précipités

La fraction volumique de précipités est difficile à obtenir par les techniques d'imageries classiques (MEB/MET) car on mesure une densité surfacique de particules alors qu'on cherche la fraction volumique, mais on peut en estimer l'ordre de grandeur. Il est possible d'observer uniquement les précipités qui se sont fixés à la réplique lors de l'observation au MET, ce qui a pour conséquence de sous estimer la quantité de précipités de plus petite taille (comme schématisé figure 2.7). On suppose que le volume observé est de la même hauteur que le rayon du plus gros précipité fixé à la réplique, mais les petits précipités situés dans ce volume vont s'échapper lors de l'attaque et être "manqués", d'autant plus que l'épaisseur de la réplique n'est pas négligeable (environ 15 nm).

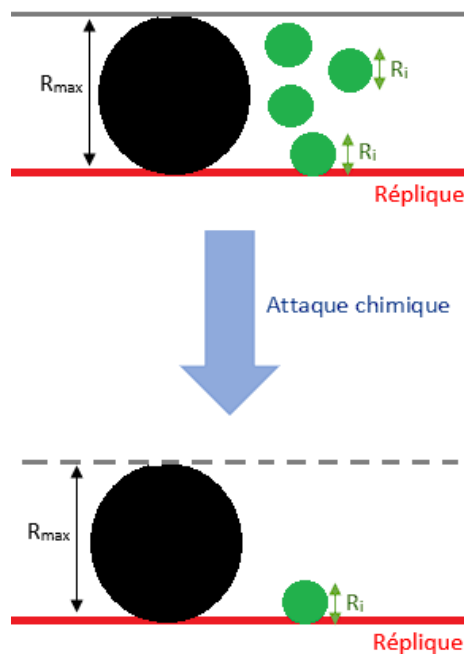


Figure 2.7 – Représentation schématique des précipités adhérents sur une réplique lors de la mise en oeuvre expérimentale

Pour estimer la fraction volumique précipitée, on peut proposer un encadrement basé sur le raisonnement suivant (voir figure 2.7) : si les précipités sont présents sur la réplique, l'épaisseur attaquée est comprise entre $2R_{\min}$ et $2R_{\max}$.

Ainsi, sur une réplique d'épaisseur e et de surface S sur lesquelles sont présents des précipités de taille R_i , la fraction volumique maximale (f_v^{\max}) et la fraction volumique minimale (f_v^{\min}) peuvent être calculées à l'aide des relations suivantes :

$$f_v^{\max} = \frac{1}{S} \sum_i \frac{\frac{4}{3} \pi R_i^3}{2R_i + e} \quad (2.2)$$

$$f_v^{\min} = \frac{1}{S} \frac{\sum \frac{4}{3} \pi R_i^3}{2R_{max} + e} \quad (2.3)$$

Ces formules permettent d'estimer avec le plus de confiance possible la fraction volumique des précipités par imagerie au MET. Cependant, il est nécessaire d'avoir une distribution de tailles représentative en données d'entrée (*i.e.* prendre des images de zones aléatoires, y compris sans précipités). L'imagerie étant faite par un opérateur humain, dans le cas de répliques contenant une faible densité de précipités (1-5 par image), on a toujours tendance à prendre des images là où il y a plus de précipités, faussant ainsi la statistique.

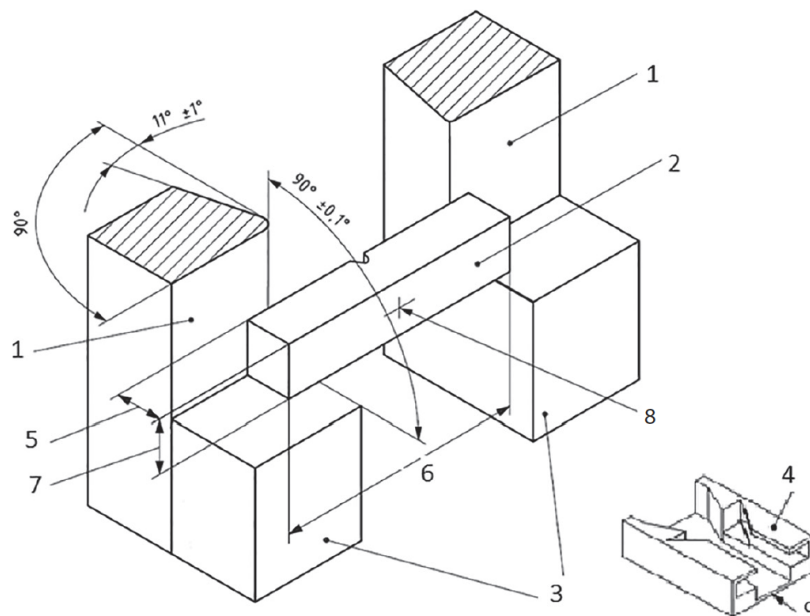
2.1.2 Méthodes de caractérisations mécaniques

Les propriétés mécaniques des alliages modèles sont caractérisées en résilience et en traction à l'état BdR

2.1.2.1 Résilience

Les éprouvettes de résilience sont usinées selon des cotes très strictes pour le test Charpy avec entaille en V. L'entaille est placée transversalement par rapport au sens de laminage initial du matériau. Les cotes d'usinage sont présentées sur les figures 2.8, 2.9 et 2.10.

ISO 148-1:2016(F)

**Légende**

- 1 appui
- 2 éprouvette de dimensions normalisées
- 3 supports de l'éprouvette
- 4 guide
- 5 largeur de l'éprouvette, W
- 6 longueur de l'éprouvette, L
- 7 épaisseur de l'éprouvette, B
- 8 centre de l'impact
- 9 direction de l'oscillation du mouton-pendule

Figure 2.8 – Protocole expérimental pour les essais Charpy [ISO 148-1 ;2016].

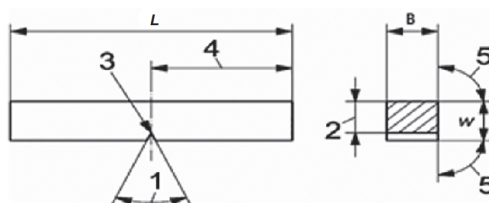


Figure 2.9 – Géométrie de l'entaille en V [ISO 148-1 ;2016].

Désignation	Symbole et numéro.	Éprouvette avec entaille en V			Éprouvette avec entaille en U		
		Dimension nominale	Tolérance d'usinage	Classe de tolérance ^a	Dimension nominale	Tolérance d'usinage	Classe de tolérance ^a
Longueur	<i>L</i>	55 mm	±0,60 mm	js15	55 mm	±0,60 mm	js15
Largeur	<i>W</i>	10 mm	±0,075 mm	js12	10 mm	±0,11 mm	js13
Épaisseur ^c	<i>B</i>	10 mm	±0,11 mm	js13	10 mm	±0,11 mm	js13
— éprouvette normalisée		10 mm	±0,11 mm	js13	10 mm	±0,11 mm ±	js13
— éprouvette de section réduite		7,5 mm	± 0,11 mm	js13	7,5 mm	0,11 mm ±	—
— éprouvette de section réduite		5 mm	± 0,06 mm	js12	5 mm	0,06 mm	—
— éprouvette de section réduite		2,5 mm	± 0,05 mm	js12	—	—	—
Angle de l'entaille	1	45°	±2°	—	—	—	—
Ligament	2	8 mm	±0,075 mm	js12	5 mm	±0,09 mm	js13
Rayon de l'entaille	3	0,25 mm	±0,025 mm	—	1 mm	±0,07 mm	js12
Position de l'entaille (centrage)	4	27,5 mm	±0,42 mm ^d	js15	27,5 mm	±0,42 mm ^d	js15
Angle entre le plan de symétrie de l'entaille et l'axe longitudinal de l'éprouvette		90°	±2°	—	90°	±2°	—

Figure 2.10 – Tolérances sur les dimensions spécifiques des éprouvettes de Charpy en V et en U [ISO 148-1 ;2016].

Les essais de résilience ont été sous-traités à l'entreprise OCAS, aciériste belge¹. Ils ont été réalisés selon la norme ISO 148-1. Chaque valeur de résilience est la moyenne de trois essais. Pour limiter le nombre d'essais, seules trois températures d'échantillons ont été testées avant impact Charpy : -20, 0 et 20 °C.

2.1.2.2 Traction

Les essais de traction ont été aussi sous-traités à l'entreprise OCAS. Ils ont été réalisés selon la norme EN ISO 6892-1 sur des échantillons cylindriques de diamètre 6 mm, de longueur 42 mm et de longueur utile 30 mm. Deux essais ont été réalisés par échantillon/état permettant de déterminer les limites d'élasticité (R_e) et la limite avant rupture (R_m).

2.1.2.3 Dureté

Les essais de dureté ont été réalisés à MATEIS sur un indenteur Vickers FutureTech. Chaque mesure est une moyenne de 10 indentations réalisées sous 10 kg. Ces mesures ont été réalisées sur les éprouvettes de résilience, sur les éprouvettes ($100 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$) issues des traitements anisothermes "basse température" (chapitre 4) et sur les éprouvettes ($100 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$) issues des traitements anisothermes "haute température" (chapitre 4).

De plus pour les échantillons issus des traitements isothermes (chapitre 3), un nano-indenteur G200 Agilent a été utilisé avec une charge de 50 g (éprouvettes de $20 \times 10 \times$

1. <https://www.ocas.be>

1 mm³).

2.1.3 Simulateur thermomécanique Gleeble

Le simulateur thermomécanique Gleeble permet de réaliser des essais mécaniques et des traitements thermiques simultanément. Dans le cadre de cette thèse seul le module thermique a été utilisé : les mors de la machine étaient libres en déplacement.

Pour la partie thermique, le fonctionnement de la Gleeble repose sur l'utilisation de l'effet joule pour atteindre des températures élevées, allant jusqu'à 2000 °C. Les échantillons sont placés dans un dispositif de serrage qui permet d'appliquer une contrainte nulle quelle que soit la dilatation thermique de l'échantillon (mors "low force"); le tout est généralement combiné avec un système de refroidissement pour simuler les conditions de refroidissement rapide.

Les échantillons peuvent être soumis à des cycles de température (et de contrainte) spécifiques, qui peuvent être programmés à l'aide d'un logiciel de contrôle. Les données de température (vitesse maximale de chauffe de l'ordre de plusieurs milliers de degrés par seconde et possibilité de réaliser une trempe à l'eau ou au gaz), de contrainte et de déformation peuvent être enregistrées en continu pendant l'expérience. De plus, ce simulateur Gleeble permet de réaliser, en même temps que le traitement thermique, des essais de traction ou de compression avec une large gamme de vitesses de déplacement (de 0.001 m/s à 1 m/s) sous vide ou sous atmosphère contrôlée.



Figure 2.11 – Simulateur thermomécanique Gleeble 3500 utilisé lors de cette thèse.

Lors d'un essai de résilience, la zone de l'échantillon sollicitée lors de la rupture est d'environ 10 mm de chaque côté de l'entaille. Il est alors nécessaire d'assurer un gradient de température le plus faible possible dans cette zone.

Comme détaillé dans le paragraphe suivant, le choix a été fait de travailler sur des éprouvettes de résilience "allongées" de 100 × 10 × 10 mm³ au lieu des tailles standards en 60 × 10 × 10 mm³ afin d'optimiser le gradient de température au niveau de la zone utile.

2.1.3.1 Mesure de la zone utile pour les éprouvettes de résilience

Lors d'un test préliminaire avec une éprouvette déjà entaillée de $55 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$, l'apparition d'un fort gradient thermique proche du centre de l'éprouvette a été mesuré. En effet, la température est pilotée par un thermocouple soudé au niveau de l'entaille et l'extrémité de l'éprouvette est refroidie par des mors en cuivre, très conducteur de la chaleur. Notons que le gradient thermique est exacerbé par la présence de l'entaille qui concentre les lignes de courant et modifie la conduction de l'électricité par effet de peau.

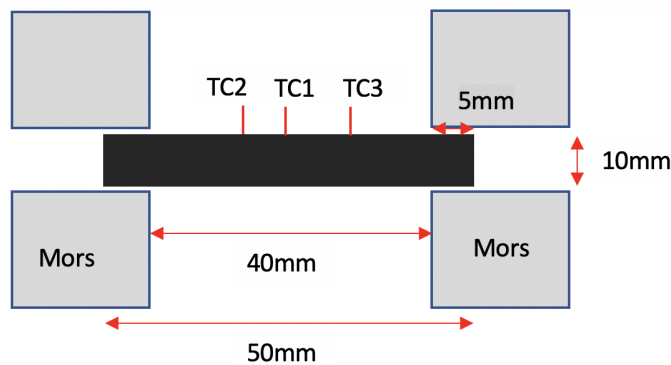


Figure 2.12 – Éprouvette de résilience placée dans la Gleebles pour un traitement thermique. On mesure le gradient thermique pour connaître la taille de la zone utile.

Or, pour que les essais soient reproductibles, il est nécessaire d'assurer un gradient thermique relativement faible et contrôlé dans la zone sollicitée mécaniquement lors d'un essai de traction ou de résilience. Pour diminuer le gradient thermique, il a été décidé de ne réaliser l'entaille qu'après le traitement thermique.

Dans le but d'améliorer l'homogénéité de la température dans la zone utile, nous avons quantifié le gradient thermique en fonction de la longueur de l'éprouvette. Ainsi, 3 éprouvettes (type résilience) de longueurs différentes (sans entaille) de dimensions suivantes ont été usinées afin de mesurer ce gradient thermique.

- $55 \times 10 \times 10 \text{ mm}$
- $75 \times 10 \times 10 \text{ mm}$
- $100 \times 10 \times 10 \text{ mm}$

La figure 2.13 montre le gradient thermique en fonction de la taille de l'éprouvette. Il existe un important gradient thermique pour des éprouvettes de taille ($55 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$); en effet, entre le thermocouple TC1 (où T_{max} est de $950 \text{ }^\circ\text{C}$) qui est placé au centre de l'échantillon (à 0 mm), et le deuxième thermocouple TC2, un écart de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ est observé alors qu'ils ne sont espacés que de 5 mm. L'écart entre TC1 et TC3 atteint $100 \text{ }^\circ\text{C}$ pour une distance de 8 mm.

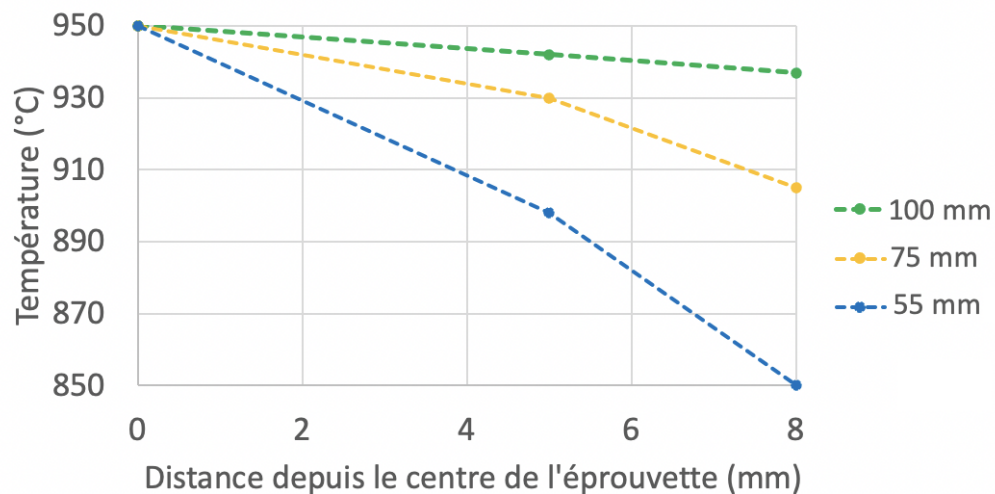


Figure 2.13 – Gradients thermiques sur différentes longueurs d'éprouvettes de résilience de P355NH. La zone utile lors d'un essai Charpy étant de ± 8 mm, il faut donc limiter le gradient sur cette distance : les éprouvettes de 100 mm permettent l'homogénéité du traitement thermique.

Le passage d'une éprouvette de longueur 55 mm à une éprouvette de longueur 100 mm permet de réduire le gradient thermique qui est initialement de 100 °C à 8 mm du centre de l'éprouvette, à 17 °C. La longueur des ébauches d'éprouvettes de résilience traitées thermiquement à la Gleeble est donc de 100 mm. Les échantillons seront remis à la taille normalisée de 55 mm ultérieurement.

2.1.3.2 Dilatométrie dans la Gleeble

Pour caractériser les transformations de phase dans nos aciers, des essais de dilatométrie ont été réalisés grâce à un dilatomètre mécanique mesurant l'épaisseur de l'éprouvette dans la direction transverse au gradient thermique.

2.2 Matériaux

L'objectif final de ce projet est d'être en mesure de prédire l'évolution de l'état de précipitation des carbures de vanadium et de niobium, pour ensuite faire le lien avec les propriétés mécaniques (résilience et dureté), en fonction des conditions de traitements thermiques.

Pour dissocier les effets des carbures de Nb et de V, il a été décidé d'élaborer 4 alliages modèles : (i) sans V et sans Nb, (ii) avec V et sans Nb, (iii) avec Nb et sans V, et (iv) avec Nb et V.

Les compositions des alliages modèles ont été choisies pour avoir les mêmes teneurs en éléments d'addition (hors Nb et V) que le P355NH et avoir des teneurs en V et Nb

légèrement exacerbées pour amplifier les effets de ces éléments.

La composition des 4 coulées modèles ainsi que celle du P355NH est donnée dans le tableau 2.1 :

Alliage	Nb	V	C	N	Al	Ti	Mn	S	P	Si	Cr	O
P355NH	0,036	0,065	0,18	0,008	0,025	0,0020	1,30	0,0016	0,009	0,20	0,20	0,002
B-alloy	-	-	0,18	0,006	0,018	0,0018	1,26	0,0015	0,009	0,20	0,20	0,002
Nb-alloy	0,04	-	0,18	0,007	0,015	0,0016	1,27	0,0015	0,008	0,19	0,20	0,002
V-alloy	-	0,10	0,18	0,007	0,015	0,0016	1,28	0,0016	0,008	0,19	0,20	0,002
NbV-alloy	0,04	0,10	0,18	0,008	0,016	0,0017	1,28	0,0016	0,008	0,19	0,20	0,002

Table 2.1 – Composition des alliages modèles en wt%, analyse chimique faite par OCAS

Les coulées ont été réalisées par l'entreprise OCAS. Après solidification, les coulées modèles ont été laminées à chaud (de 1200 à 1000 °C) puis refroidies à l'air **pour obtenir une microstructure ferrito-perlitique similaire à celle de l'alliage P355NH avant soudure**. Ainsi, les traitements thermiques que nous ferons subir aux alliages modèles sont représentatifs des traitements thermiques réels subis par l'alliage P355NH, partant du même état de départ.



Figure 2.14 – Coulées modèles faites par OCAS.

Les échantillons livrés se présentent sous la forme de lingots d'environ 10 kg chacun (voir figure 2.14). Ces lingots ($330 \times 130 \times 30 \text{ mm}^3$) étaient initialement au nombre de 24.

2.3 Traitements thermiques

Ce travail se divise en trois parties avec chacune ses traitements thermiques spécifiques :

- étude de la précipitation lors de **traitements isothermes** (dans la ferrite et dans l'austénite) pour calibrer les modèles de précipitation (chapitre 3).
- étude de l'évolution de la microstructure initiale (état BdR) au cours d'un **traitement anisotherme "haute température"**, caractéristique du traitement subi par le matériau proche de la ligne de fusion lors d'une opération de soudage (problématique du contrôle de la dureté, chapitre 4).
- étude de l'évolution de la microstructure initiale (état BdR) au cours d'un **traitement anisotherme "basse température"**, caractéristique du traitement subi par le matériau dans la ZAT lors d'une opération de soudage (problématique de la chute de résilience, chapitre 4).

2.3.1 Traitement isotherme

Pour la calibration du modèle de précipitation, il faut des données expérimentales issues de traitements simples (isothermes) dans la ferrite et dans l'austénite. Les échantillons provenant des coulées expérimentales subissent donc les traitements thermiques suivants (voir figure 2.15) :

- une remise en solution solide (SS) du V et du Nb à 1280 °C dans un four Nabertherm dans une ampoule en quartz sous vide pendant 30 min.
- une trempe à l'eau (l'ampoule est projetée dans un bac d'eau et brisée)
- un traitement isotherme à 700 °C (état ferritique) ou à 1000 °C (état austénite) dans un four Nabertherm dans une ampoule en quartz sous vide pendant 20 min, 3 h, 16 h et 72 h.
- une trempe à l'eau.

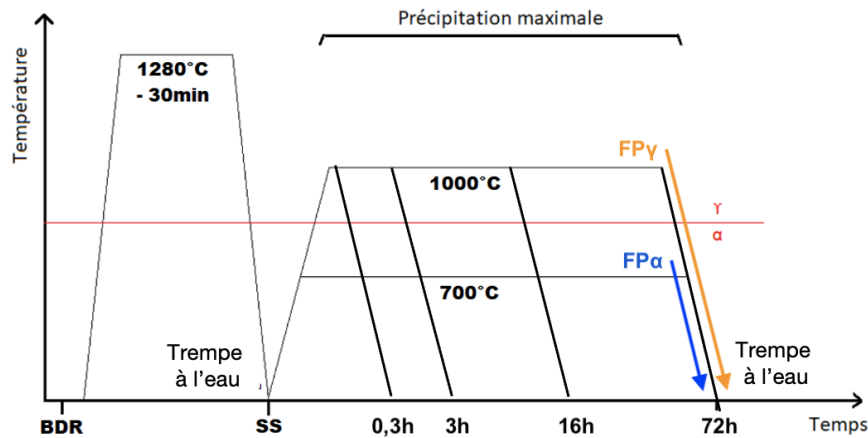


Figure 2.15 – Traitements thermiques isothermes réalisés à partir de l'état BdR sur les alliages modèles.

Ces cycles de températures sont expliqués plus en détail 3.1

2.3.2 Traitement anisotherme “haute température”

Le traitement anisotherme “haute température” est destiné à faire subir à l'échantillon un traitement caractéristique de ce que subit un matériau près de la zone de fusion. Ce traitement vise à mieux comprendre le rôle des éléments d'alliages dans la dureté mesurée proche de la zone de fusion.

Dans un premier temps, nous avons déterminé la température maximale d'un traitement anisotherme que peut subir un échantillon de type plaque ($100 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$) dans la Gleeble. Ainsi, nous avons remarqué qu'au dessus de $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, l'échantillon est fondu (voire vaporisé) et très oxydé, malgré le vide présent dans l'enceinte de la Gleeble. Le traitement anisotherme “haute température” sera donc un traitement caractéristique d'une opération de soudage avec une température maximale de $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ (voir chapitre 4). La montée en température s'effectue ($100/200 \text{ }^\circ\text{C/s}$) sous vide et le refroidissement ($-100 \text{ }^\circ\text{C/s}$) sous argon pulsé par une buse sur l'échantillon. Seul un refroidissement à l'aide d'un gaz, de préférence inerte permet d'atteindre les vitesses de refroidissement voulues.

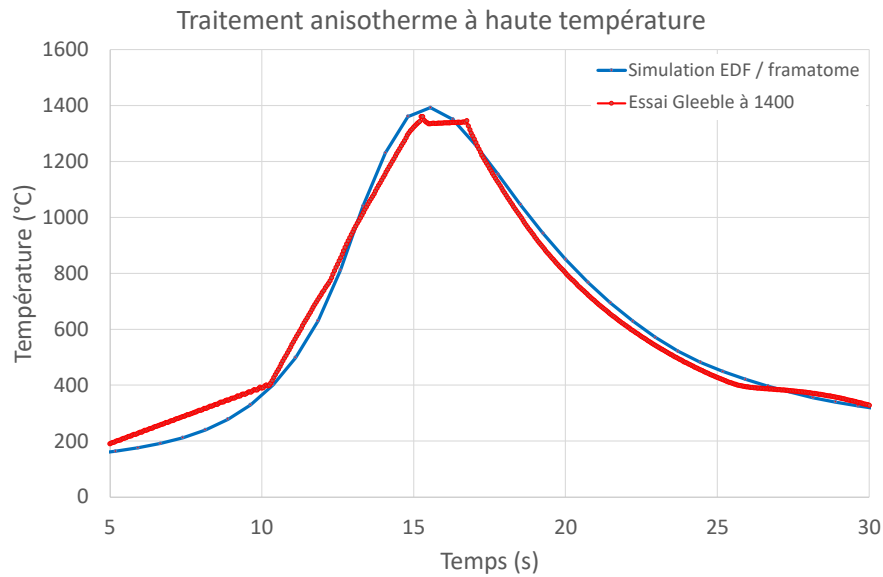


Figure 2.16 – Traitements thermiques anisothermes “haute température” réalisés à partir de l’état BdR sur les alliages modèles.

Le profil thermique de la consigne et celui de la température réelle mesurée dans la Gleeble sont montrés à la figure 2.16. On remarque que la température réelle suit bien la consigne. De plus l’échantillon ressort non oxydé et non déformé. Cela valide donc ce traitement pour représenter ce que subit un matériau près de la ligne de fusion.

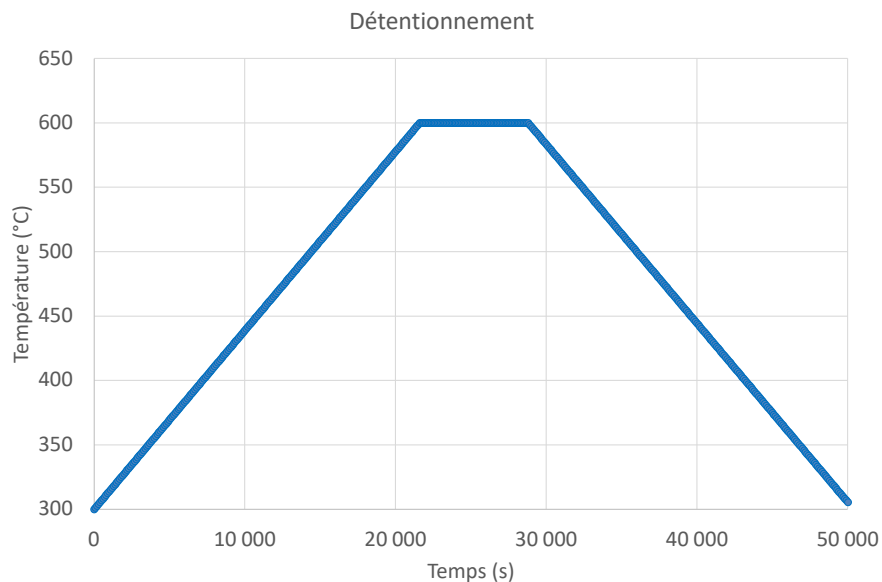


Figure 2.17 – Traitement thermique de détentionnement identique à ce que subit le matériau réel après soudage sur site.

A l'issue de ce traitement anisotherme, un traitement de détentionnement sera appliqué (montée à 600 °C à 50 °C/h, maintien à 600 °C pendant 2 h et refroidissement à 50 °C/h). Les échantillons sont placés sous vide dans une ampoule en quartz. Ce traitement a été réalisé au centre de recherche EDF des Renardières à Fontainebleau.

A l'origine, ce traitement est réalisé pour réduire les contraintes internes dues au soudage. Par contre, il est aussi susceptible de modifier fortement l'état de précipitation. C'est pourquoi il a été inclus dans l'étude.

2.3.3 Traitement anisotherme “basse température”

Le traitement anisotherme “basse température” est destiné à faire subir à l'échantillon un traitement caractéristique de ce que subit un matériau dans la ZAT. Ce traitement vise à mieux comprendre le rôle des éléments d'alliages dans la chute de résilience mesurée à environ 4 mm de la zone de fusion.

Dans un premier temps, nous avons déterminé la température maximum pour laquelle l'échantillon reste exclusivement dans le domaine ferritique. Dans un deuxième temps, nous avons vérifié que la température réelle de l'échantillon suivait bien la consigne pour le traitement sélectionné.

2.3.3.1 Détermination de la température maximale du traitement anisotherme “basse température”

D'après les experts d'EDF et Framatome, la chute de résilience se situe dans un domaine de la ZAT pour lequel l'échantillon reste en phase ferritique. Nous avons donc cherché à déterminer la température maximale du traitement anisotherme “basse température” qui permette de rester dans le domaine ferritique.

Des essais de dilatométrie à la Gleeble ont donc été réalisés dans le but de mesurer les changements de phase au cours du temps. Ces tests sont effectués sur temps longs (comparativement à la durée du cycle thermique de soudage), afin de bien visualiser les éventuels changements de phase. Le traitement thermique des essais de dilatométrie est le suivant : une montée à 100 °C s⁻¹, puis 3 min de maintien en température sous vide suivi d'un refroidissement à l'air pulsé. Les températures d'essais sont comprises entre 700 et 780 °C par palier de 20 °C .

La figure 2.18 montre le déplacement mesuré par dilatométrie dans la Gleeble lors des traitements anisothermes. Les transitions de phases lors de la montée en température sont très difficiles à repérer. Cependant, lors du refroidissement, des paliers de transformation sont clairement visibles pour les températures supérieures à 720 °C (courbes rouge, orange et jaune). Pour les températures de 700 et 720 °C, aucune transition de phase n'est visible, mais une analyse de la microstructure obtenue est indispensable afin de confirmer que la phase austénitique ne s'est pas formée, même en faible quantité.

Il est nécessaire dans un premier temps de caractériser l'éprouvette traitée à 780 °C afin d'identifier la phase problématique formée (martensite/bainite) au cours du traitement anisotherme. Les micrographies de la figure 2.19 montrent clairement la présence de

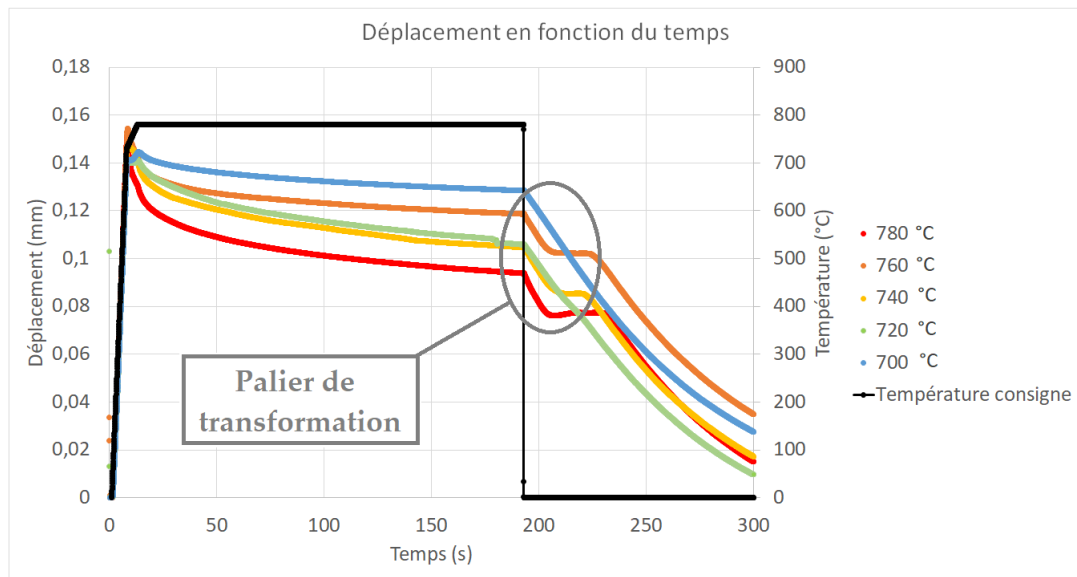


Figure 2.18 – Essais de dilatométrie lors de traitements anisothermes (montée à $100^{\circ}\text{C}\text{s}^{-1}$, 3 min de maintien à différentes températures et refroidissement air). Sur l'échelle secondaire est indiquée la température de consigne du palier à 780°C . Les paliers de transformation observés à 780°C , 760°C et 740°C sont caractéristiques d'un changement de phase ($\gamma \rightarrow \alpha$). Pour le palier à 720°C , une analyse microstructurale est nécessaire afin de savoir si la phase austénitique a été formée ou non.

phase type bainite/martensite. Rappelons que cette phase n'est pas souhaitée lors des traitements anisothermes "basse température".

L'analyse microstructurale de l'éprouvette traitée à 720°C (figure 2.20) ne montre aucun signe d'apparition de phase bainitique/martensitique observée pour le traitement à 720°C . Le traitement à 720°C assure donc l'absence de transformation de phase allotropique.

2.3.3.2 Les traitements anisothermes à 720°C sur les éprouvettes de résilience

Le cycle thermique anisotherme à 720°C est appliqué 2 fois sur 80 éprouvettes de résilience allongées (10 éprouvettes par essais, 2 traitements thermiques : avec ou sans détentionnement, 4 chimies différentes, soit 80 éprouvettes) afin de reproduire expérimentalement à la Gleeble ce qui se passe dans la ZAT à une distance de la zone de fusion telle qu'aucune transformation allotropique n'ait lieu.

Sur le graphique 2.21, les températures de TC1 et TC2 suivent correctement les valeurs de la consigne. La courbe de température de la consigne rentrée dans la Gleeble est issue d'une simulation par éléments finis réalisée par EDF et Framatome citeEDF/Framatome20 (voir détails au chapitre 4).

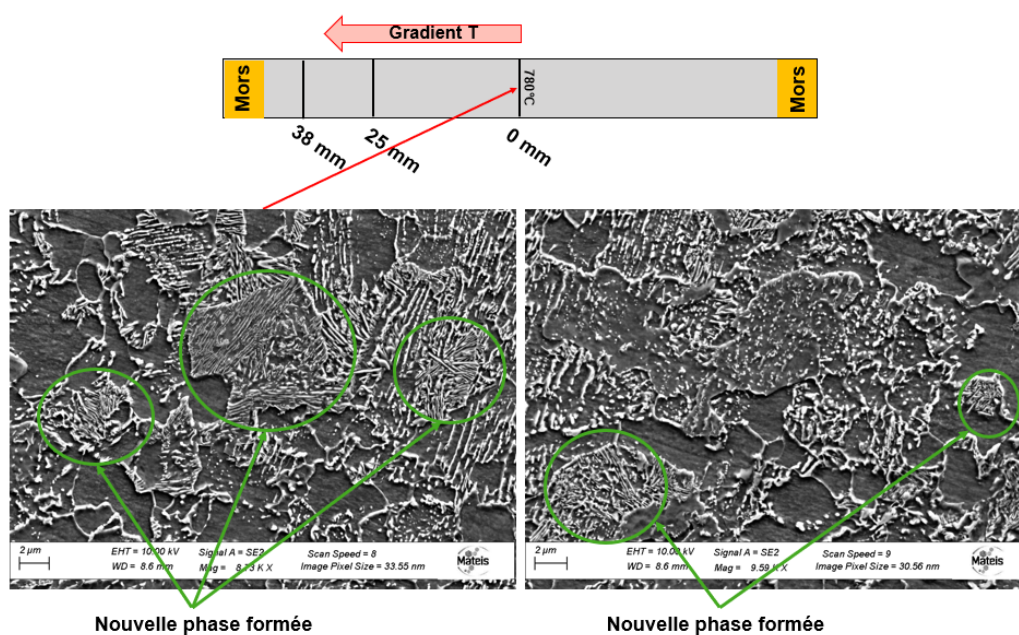


Figure 2.19 – Micrographies de l’alliage NbV issu du traitement anisotherme “basse température” à 780 °C (coupe effectuée à 0 mm, position du thermocouple de consigne). Une phase type martensite/bainite (entourée en vert) est clairement visible. La perlite initiale est un peu globularisée et alignée, alors que les îlots de martensite/bainite présentent une structure plus lamellaire/en lattes.

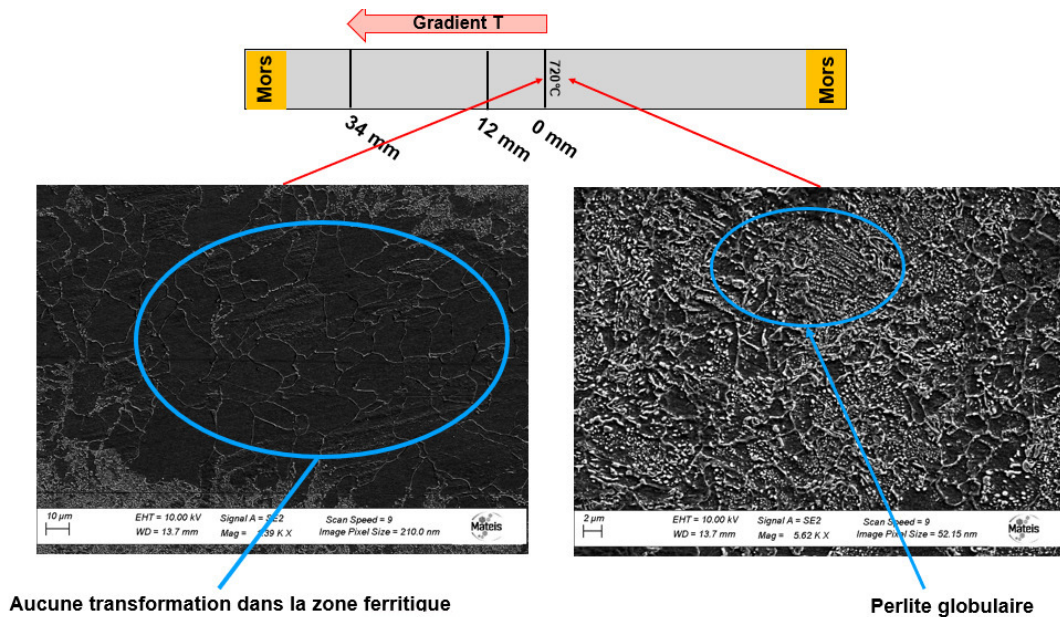


Figure 2.20 – Micrographies de l’alliage NbV issu du traitement anisotherme “basse température” à 720 °C (coupe effectuée à 0 mm, position du thermocouple de consigne). On n’observe pas d’apparition de phase martensitique/bainitique comme à la figure 2.19. Le traitement à 720 °C assure l’absence de transformation de phase allotropique.

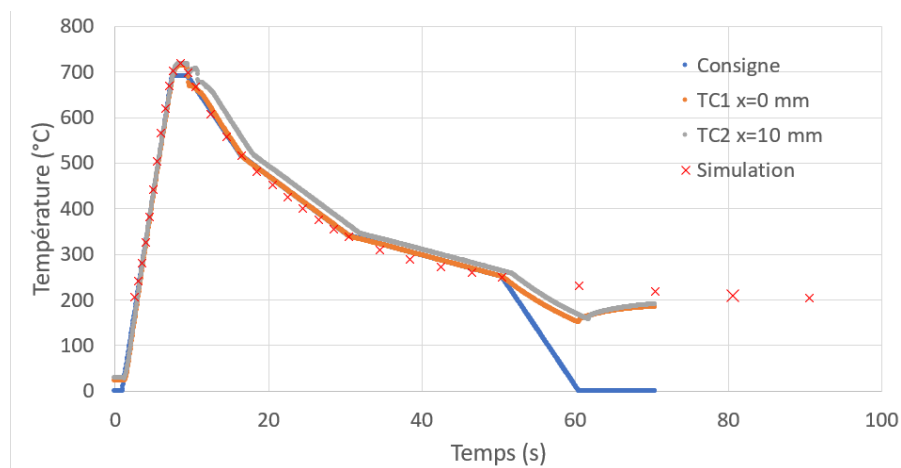


Figure 2.21 – Traitement thermique anisotherme à 720 °C. La température de consigne en bleu, et les thermocouples TC1 et TC2 reproduisent bien la température simulée par le modèle.

L’écart entre TC1 et TC2 est faible

- Lors de la montée, la différence de température entre TC1 et TC2 est de 1-2 °C
- Au niveau du maximum : 720 °C pour TC1 et 717 °C pour TC2.
- Pour le refroidissement, il y a entre 30 et 40 °C entre TC1 et TC2, ce qui fait entre

1 et 2 s de décalage.

Le cycle de soudage tel que montré à la figure 2.21 est donc correctement reproduit à la Gleeble. Il a donc été validé et sera utilisé par la suite au chapitre 4.

2.4 Caractérisation de l'état brut de réception des matériaux modèles

2.4.1 Microstructure et précipitation

Les matériaux brut de réception ont déjà subi chez OCAS un certain nombre de traitements thermo-mécaniques (voir figure 2.22) : un laminage à chaud à 1200 °C, suivi d'un refroidissement à l'air (environ 55 °C/h), puis d'un traitement de normalisation de 60 min à 860 °C et d'un nouveau refroidissement à l'air.

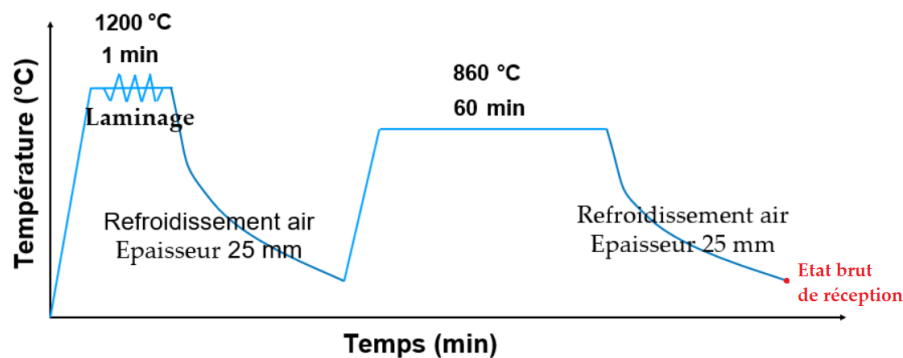


Figure 2.22 – Histoire thermo-mécanique de l'état brut de réception (BDR) des alliages modèles.

Le traitement de normalisation à 860 °C post-laminage est censé permettre la formation de phases précipitées, en particulier les phases contenant du niobium. Les phases précipitées contenant du vanadium seront présentes en faible quantité en raison de la solubilité partielle du vanadium au dessus de 700 °C et se formeront lors du refroidissement.

Les états bruts de réception (BDR) ont une micro-structure ferrito-perlitique en bande avec une taille de grains Θ autour de 20 μm (figures 2.23 et 2.24). Ces bandes sont le résultat de l'étape de laminage à chaud lors de la mise en forme du matériau. L'état métallurgique des coulées de laboratoire est similaire à celui de l'alliage industriel P355NH.

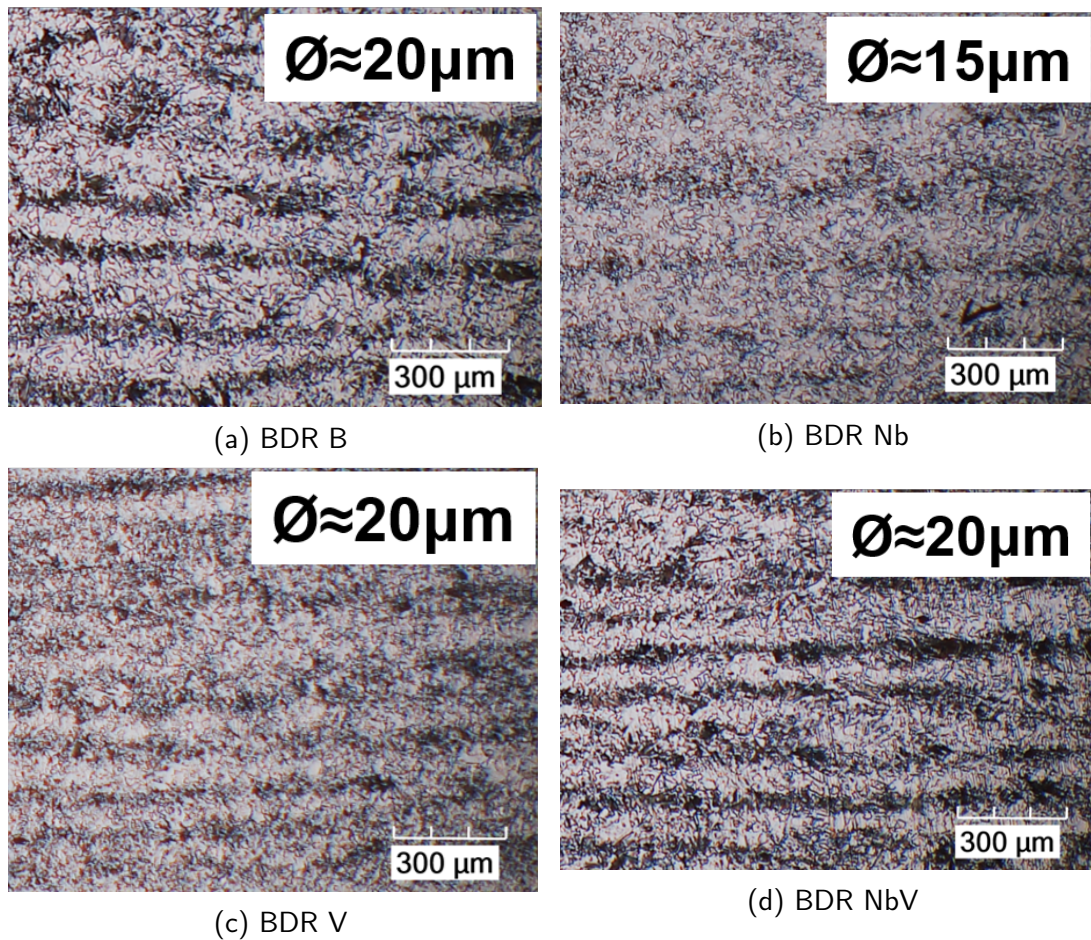


Figure 2.23 – Microscope optique, état Brut De Réception (BDR) (la taille de grains est reportée sur les images). Entre chaque bande de perlite (en noir), une bande de ferrite (en blanc) est observée, espacées les unes des autres d'environ $200 \mu\text{m}$

Les images figures 2.23 et 2.24 représentent les mêmes matériaux mais pour différentes valeurs de grossissement.

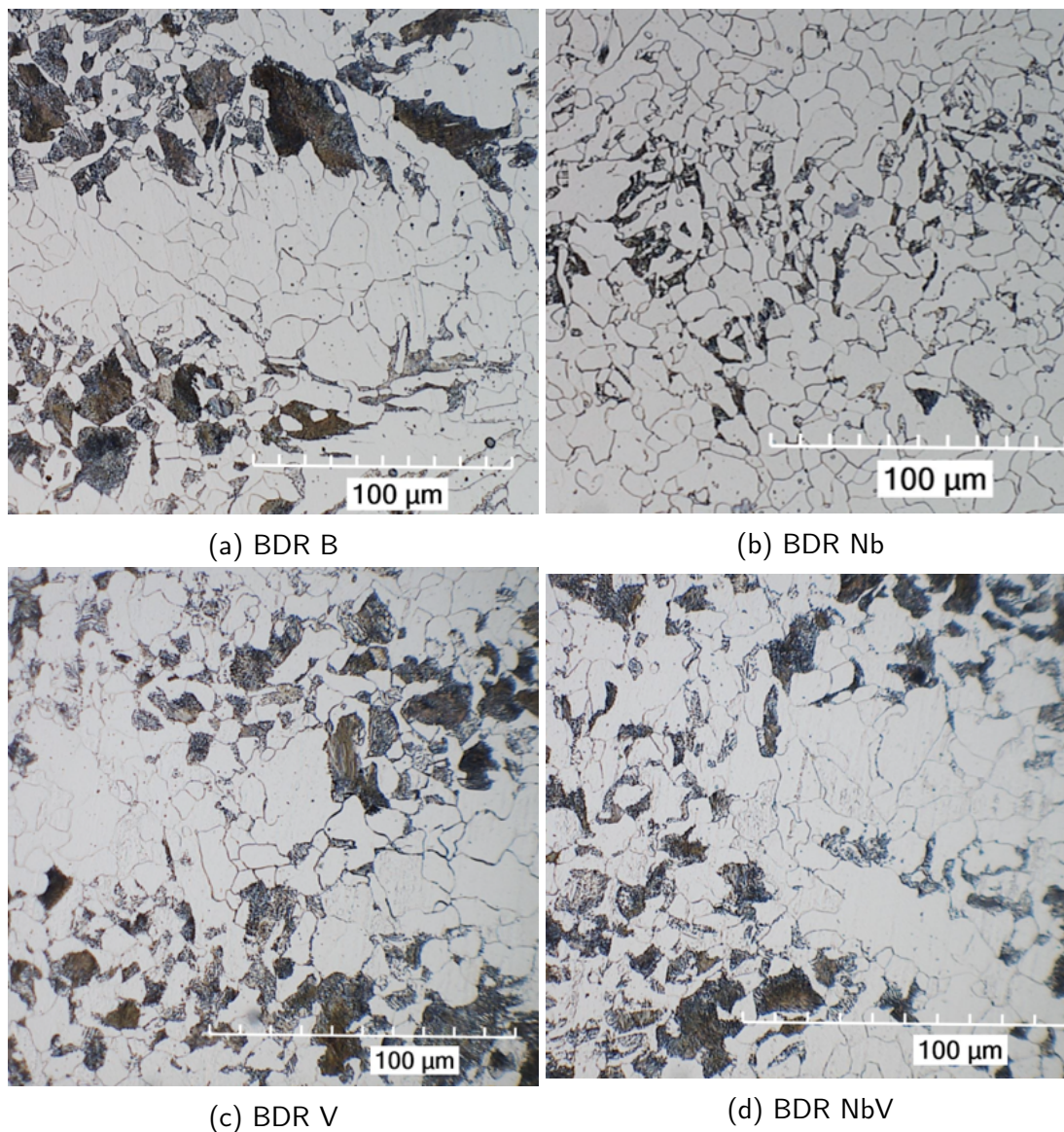


Figure 2.24 – Microscope optique, état Brut De Réception (BDR). Les 4 nuances présentent toutes une microstructure ferrite perlitique, avec des tailles de grains variant entre 15 et 20 μm .

Une observation au MEB nous permet de voir la présence de nodules de cémentite en quantité importante (figure 2.25) dans la ferrite.

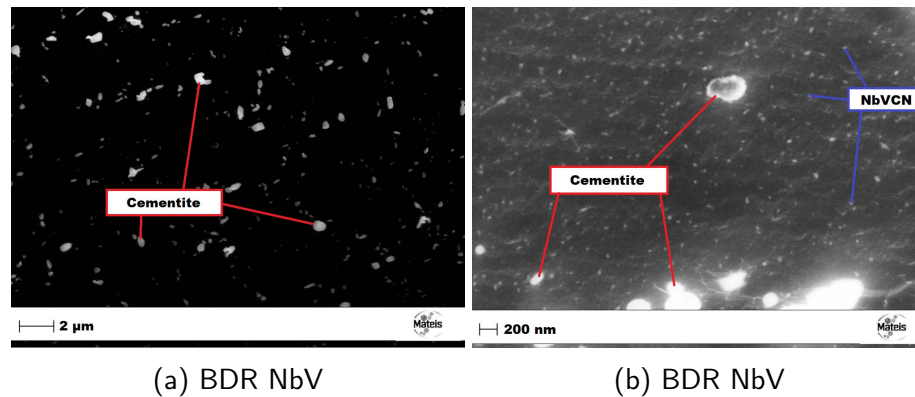


Figure 2.25 – Image MEB, alliage modèle, état Brut De Réception. Figure (a), les particules observés sont composées de cémentite, et figure (b) (obtenue à plus fort grossissement) des carbonitrures peuvent être aperçus autour des nodules de cémentite.

Sur l'image 2.25 (a), les nodules de cémentite de quelques centaines de nanomètres sont visibles. A plus fort grossissement au MEB (figure 2.25 (b)), de petits précipités en quantité importante au sein de la matrice sont visibles. Pour les quantifier en taille, composition chimique et densité surfacique, l'utilisation du MET s'impose à cette échelle (<50 nm).

La quantité de Nb et de V contenue dans les précipités est déterminée par EDS au MET sur réplique carbone avec une précision de $\pm 1\%$, puis à l'aide d'un logiciel de traitement d'image des distributions de tailles de précipités ont pu être estimées. Seul l'alliage sans Nb ni V n'a pas été caractérisé au MET.

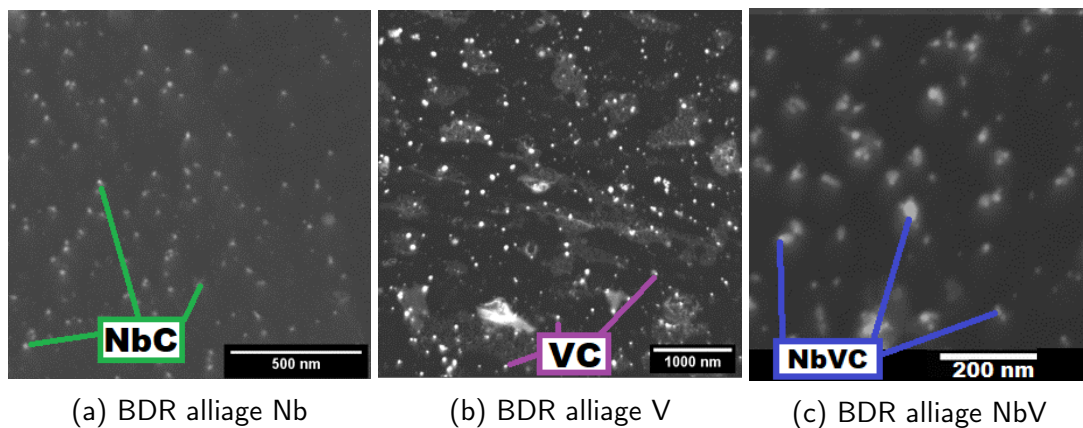
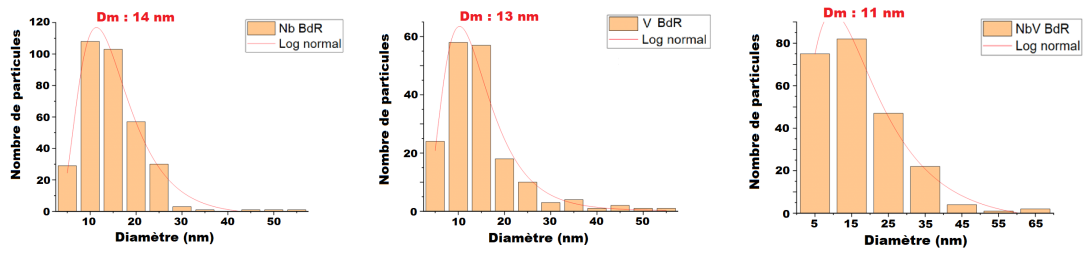


Figure 2.26 – Image MET mode HAADF sur répliques des alliages modèles à l'état BDR. Chaque alliage modèle forme sa propre population de carbonitrures.

La figure 2.26 montre des images MET mode HAADF des alliages modèles à l'état BDR.



(a) BDR alliage Nb (331 particules) (b) BDR alliage V (316 particules) (c) BDR alliage NbV (233 particules)

Figure 2.27 – Distribution de tailles de particules des différents alliages modèles (BDR), avec Dm le diamètre moyen estimé par la loi normale.

Pour chaque alliage, les images HAADF ont été analysées et ont permis de mesurer les distributions de tailles des précipités reportées à la figure 2.27.

Les diamètres, densités et compositions des précipités sont résumés à la table 2.2. La densité et le diamètre des précipités sont relativement similaires pour l’alliage contenant du niobium et celui avec du vanadium. Cependant, la présence de ces deux éléments de microalliage semble donner lieu à plus de précipités. Notons que les précipités présentent une composition élevée en Nb, loin de la composition d’équilibre. Ce qui suppose qu’une grande partie du V reste en solution solide dans l’état BdR. Ceci aura des conséquences importantes sur les traitements subis par l’alliage à partir de l’état BdR, pendant lesquels le V sera susceptible de précipiter.

Alliage	Diamètre moyen	Densité	Composition des précipités
Nb	14 nm	34 Part/ μm^2	Nb(C,N)
V	13 nm	25 Part/ μm^2	V(C,N)
NbV	11 nm	160 Part/ μm^2	(Nb _{0,67} V _{0,33})(C,N)

Table 2.2 – État de précipitation dans l’état BDR

2.4.2 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des 4 coulées modèles élaborées par OCAS à l’état brut de réception sont présentées figure 2.29 et 2.28.

La coulée O240 (base) correspond à la coulée témoin ne contenant aucun élément d’alliage. Les trois autres coulées ont une composition identique en dehors de l’ajout de 0,10% de vanadium (O241), 0,04% de niobium et 0,10% de vanadium pour la seconde (O242) et 0,04% de niobium pour la dernière (O243) respectivement.

Les éprouvettes de traction sont conformes à la norme NBN EN ISO 6892-1 standard, avec un diamètre nominal $D_0 = 6$ mm, de longueur $L_0 = 30$ mm et $L_c = 42$ mm avec les mors.

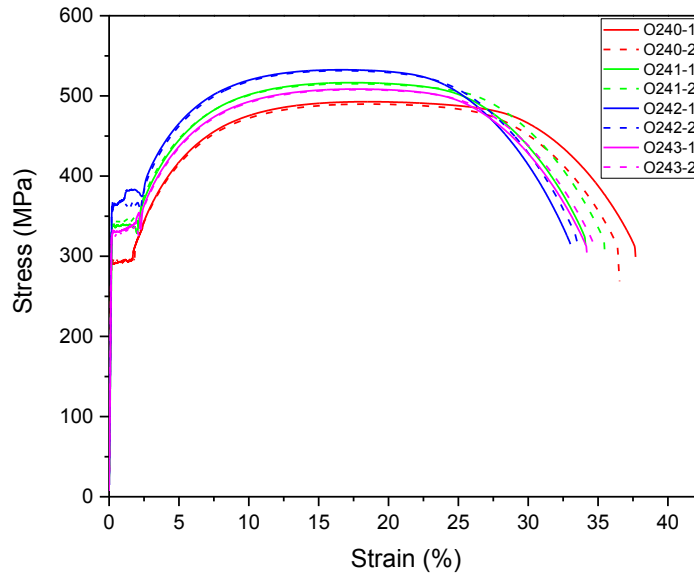


Figure 2.28 – Propriétés en traction des coulées modèles en fonction de leur composition chimique (Fourni par OCAS).

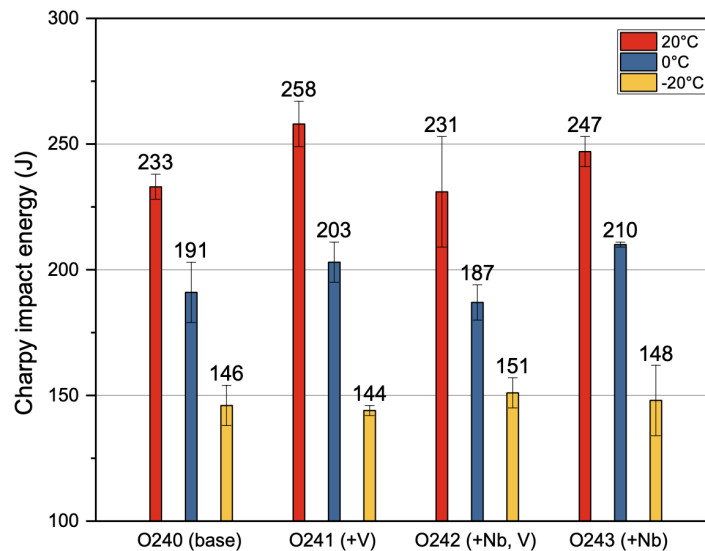


Figure 2.29 – Propriétés en résilience des coulées modèles en fonction de leur composition chimique. Les écarts observés ne sont pas suffisamment significatifs pour conclure sur un effet du microalliage à l'état brut de réception (Fourni par OCAS).

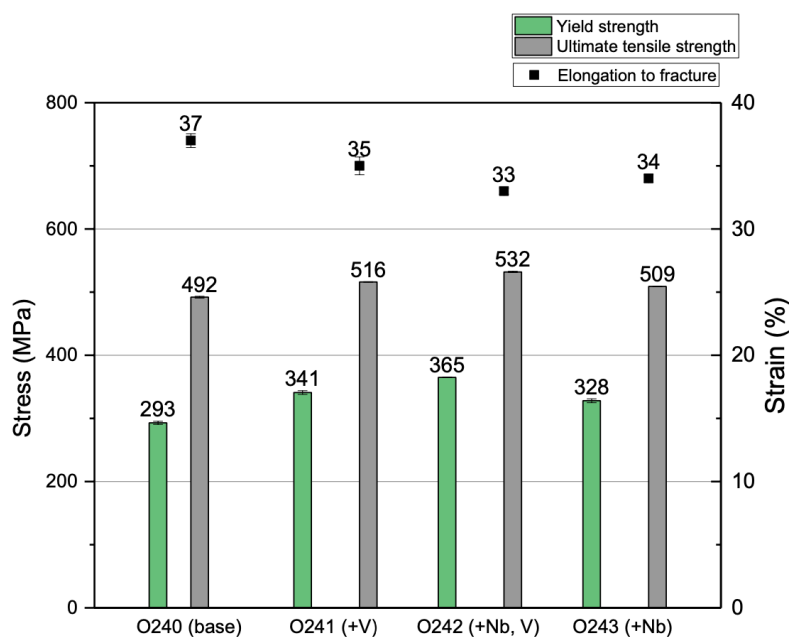


Figure 2.30 – Propriétés en traction des coulées modèles en fonction de leur composition chimique. On observe une augmentation importante (+25%) de la limite d'élasticité sur les coulées contenant du vanadium et/ou du niobium comparativement à la coulée de référence. Cette augmentation se fait au détriment de l'élongation avant rupture qui diminue de 5 à 10% pour les matériaux riches en microalliage (Fourni par OCAS).

La figure 2.30 présente les propriétés en traction des alliages modèles en fonction de leur composition chimique. On observe une augmentation importante (+25%) de la limite d'élasticité sur les coulées contenant du vanadium et/ou du niobium comparativement à l'alliage de référence. Cette augmentation se fait au détriment de l'élongation avant rupture qui diminue de 5 à 10% pour les matériaux riches en microalliage.

En conclusion, les effets des éléments de microalliage sont notables sur les propriétés en traction (limite d'élasticité +25%), mais moins significatifs sur les résiliences (peu de dégradations ou d'améliorations significatives).

2.4.3 Correspondance dureté / limite d'élasticité

Pour passer des valeurs mesurées de dureté aux limites d'élasticité prédites par la simulation, il est nécessaire d'avoir une correspondance entre les deux grandeurs. Nous avons donc mesuré la dureté des alliages à l'état brut de réception.

Alliage	Dureté d (Hv)
B	129 ± 11
Nb	155 ± 14
V	144 ± 18
NbV	163 ± 9

Table 2.3 – Dureté des alliages modèles à l'état brut de réception.

Le tableau 2.3 présente les valeurs de dureté des alliages à l'état brut de réception.

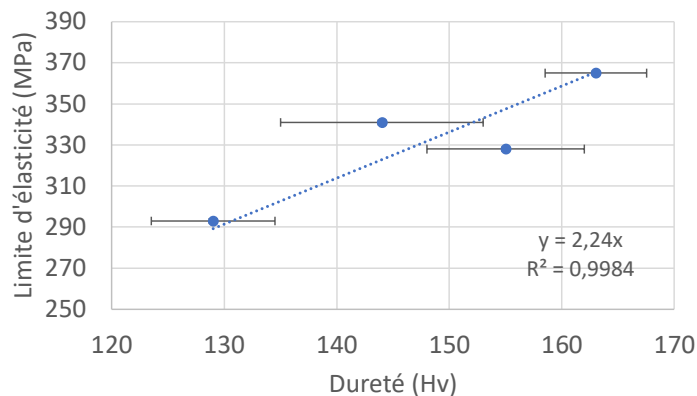


Figure 2.31 – Représentation de la limite d'élasticité et de la dureté des quatre alliages modèles à l'état brut de réception. L'incertitude de la mesure de limite d'élasticité n'est pas connue avec précision.

La figure 2.31 représente la limite d'élasticité et la dureté des quatre alliages modèles.

Une régression linéaire passant par l'origine donne le rapport entre ces deux grandeurs :

$$\frac{\sigma_y}{d} = 2.24 \text{ MPa/Hv} \quad (2.4)$$

Malgré son caractère approximatif (compte tenu des incertitudes sur la dureté), cette relation sera utilisée par la suite pour comparer les limites d'élasticité simulées avec les valeurs expérimentales de la dureté.

2.5 Conclusion

Cette première partie consistait à présenter les différentes techniques d'observation utilisées pour la caractérisation de nos échantillons. Ces méthodes d'observation seront par la suite réutilisées pour chaque traitement thermique et pour chaque alliage.

Les premiers résultats de l'état brut de réception (BdR) permettent d'avoir les premières distributions de tailles de particules qui seront indispensable dans le chapitre-IV 4 comme données d'entrée. De plus les essais de traction fournis par OCAS couplés avec des duretés expérimentales permettent de déterminer le rapport entre dureté et limite d'élasticité, ce rapport nous sera indispensable pour la calibration du modèle mécanique 3, ainsi que pour l'interprétation des résultats des cycles anisothermes 4.

Chapitre III : Cycles isothermes

La modélisation en champ moyen de la précipitation dans les aciers nécessite un certain nombre de paramètres d'entrée (profils thermiques, produits de solubilité, chimie des précipités, coefficients de diffusion des solutés et énergies d'interface matrice/précipités). Certains d'entre eux peuvent être trouvés dans la littérature avec un bon degré de fiabilité (produit de solubilité, coefficient de diffusion), d'autres sont difficiles, voire impossibles à trouver avec précision. C'est le cas de l'énergie d'interface qui, en plus, est l'un des paramètres les plus sensibles du modèle. Pour ajuster ces paramètres, il est donc nécessaire de calibrer le modèle sur des traitements simples : des traitements isothermes pour la ferrite et l'austénite. C'est l'objet de ce chapitre.

Ce chapitre s'articule en 3 parties. La première consiste à caractériser expérimentalement la précipitation des carbo-nitrides pour des traitements thermiques isothermes, suffisamment longs pour s'approcher le plus possible des états d'équilibre prédits par les bases de données thermodynamiques, en fonction de la chimie de chacun de nos alliages modèles. La deuxième partie de ce chapitre présente le logiciel de précipitation utilisé (PreciSo) basé sur le modèle KWN [Wagner 01]. La dernière partie de ce chapitre fait le lien entre les résultats expérimentaux et les simulations pour fixer les paramètres du modèle qui seront utilisés pour la modélisation des traitements de soudage au chapitre 4.

3.1 Traitements isothermes

Comme évoqué au chapitre 2, nous avons réalisé pour chaque alliage modèle, un traitement de remise en solution pendant 30 min à 1280 °C, suivi d'une trempe à l'eau, puis d'un traitement de précipitation isotherme de 20 min, 3 h, 16 h ou 72 h à 700 °C (dans la ferrite) ou à 1000 °C (dans l'austénite) et enfin, une trempe à l'eau. Ces traitements sont décrits à la figure 3.1), pour 4 alliages modèles, 4 temps de traitement de précipitation dans la ferrite et dans l'austénite, soit un total de 32 échantillons qui vont nous permettre d'analyser la microstructure.

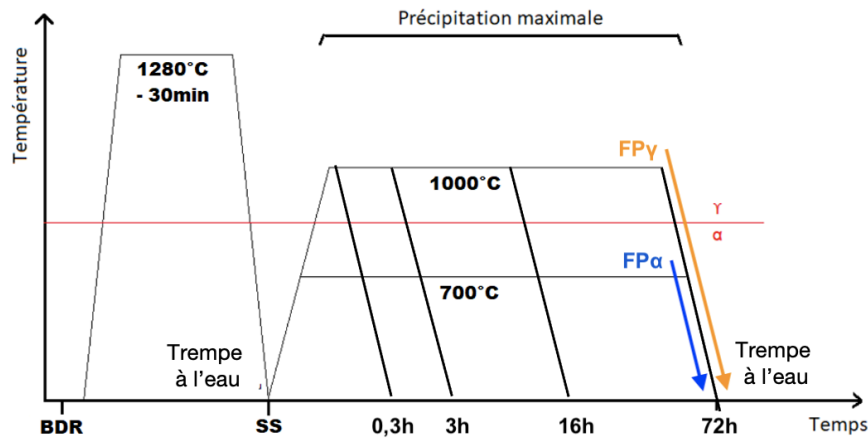


Figure 3.1 – Traitements thermiques sur les alliages modèles en fonction des phase alpha (ferrite) et gamma (austénite)

3.2 Nomenclature des alliages et états analysés

Dans ce chapitre, les différents états des matériaux seront référés selon la nomenclature suivante :

- l'état BdR (Brut de Réception) : état de réception, caractérisé dans le chapitre 2.
- l'état SS (Solution Solide) : état où tous les solutés sont remis en solution.
- l'état FPα (Fully Precipitated) : précipitation complète après 72 h dans la phase ferritique.
- les état Pα-XX, où XX représente la durée en heure du traitement de précipitation dans la phase α (XX vaut 0.3, 3 ou 16)
- l'état FPγ (Fully Precipitated) : précipitation complète après 72 h dans la phase austénitique.
- les état Pγ-XX, où XX représente la durée en heure du traitement de précipitation dans la phase γ (XX vaut 0.3, 3 ou 16)

Les 4 alliages modèles sont appelés :

- Base : pour l'alliage sans Nb ni V
- Nb : pour l'alliage avec Nb mais sans V
- V : avec V mais sans Nb
- NbV : avec Nb et V

Rappelons que les compositions de ces alliages ont été données à la table 2.1.

Ainsi, NbV-Pγ16 représente l'alliage avec Nb et V ayant subi un traitement de précipitation dans la phase γ pendant 16h, Nb-SS représente l'alliage avec Nb et sans V ayant subi le traitement de remise en solution solide, etc

3.3 Caractérisation microstructurale

3.3.1 État SS (remis en solution solide)

La microstructure obtenue suite au traitement de remise en solution est martensitique pour tous les alliages. La taille des anciens grains d'austénite pour les différents alliages modèles est relativement semblable, de l'ordre du μm^2 . La structure ferrito-perlitique en bande initialement présente dans l'état brut de réception a totalement disparu, l'histoire thermique du matériau a été effacée quel que soit le type d'élément de micro-alliage ajouté initialement. Il n'y a pas de différence de microstructure notable entre les différents alliages.

L'étude de l'état Solution Solide n'a pas pour objectif de collecter des données pour des simulations ou de caractériser des chimies/états de précipitation, mais sert à vérifier qu'il n'y a plus de phases précipitées dans la matrice. La remise en solution des précipités de vanadium et de niobium est effectuée à $1280\text{ }^\circ\text{C}$. C'est la température maximale que peut atteindre le four dont nous disposons. Des simulations sur ThermoCalc ont montré que l'ensemble des phases précipitées (en dehors des nitrures de titane) étaient remises en solution solide à cette température.

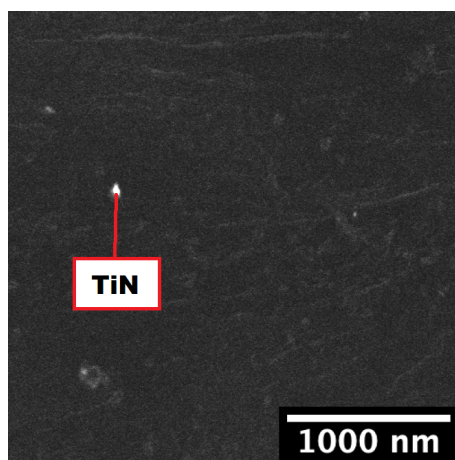


Figure 3.2 – Observation au MET d'une réplique de l'alliage NbV-SS. L'acier est préalablement traité à $1280\text{ }^\circ\text{C}$ sous vide pendant 30 min avant une trempe à l'eau. Aucun carbo-nitride de Nb/V n'a été observé. Seul quelques nitrures de Ti d'environ 100 nm de diamètre ont été observés (moins de 1 TiN par μm^2).

Un exemple d'image MET est présenté à la figure 3.2. L'ensemble des images analysées confirme l'absence de carbo-nitrures de Nb/V. Les quelques rares précipités isolés observés (moins de 1 par μm^2) sont des nitrures riches en Ti, qui ne sont pas remis en solution solide à $1280\text{ }^\circ\text{C}$. La composition chimique moyenne de ces précipités sur le réseau métallique est : 10at%Al, 52at%Ti, 14at%V, 24at%Nb. Vu la faible densité de ces précipités (3 précipités observés sur $60\ \mu\text{m}^2$), les éléments de microalliage (vanadium et niobium) sont considérés comme étant remis en solution solide à l'état SS. Les résidus

de vanadium et niobium présents dans les quelques précipités observés sont considérés comme négligeables et n'affecteront pas la suite des résultats.

3.3.2 Précipitation dans la phase α

Le traitement de précipitation dans la phase α a pour objectif de faire germer et croître les précipités dans le domaine ferritique. Suite à la remise en solution solide à 1280 °C, puis la trempe, le matériau est 100% martensitique. On s'attend donc à une microstructure de type martensite revenue.

La figure 3.3 présente les états P α 16 (traitement thermique dans le domaine ferritique pour un temps de maintien de 16 h à 700 °C). Les clichés ont été réalisés par imagerie optique, sur des échantillons polis et attaqués au Nital (4%). Ces images permettent de révéler visuellement les anciennes structures martensitiques en lattes précédemment formées lors de la trempe à l'issue du traitement de remise en solution solide. Cette microstructure, pouvant être décrite comme une martensite très fortement revenue, est assimilable à une phase ferritique.

Tous les états de précipitation et tous les alliages ont montré des microstructures similaires. La structure ferrito-perlitique en bande de l'état brut de réception a totalement disparu. L'histoire thermique du matériau a été effacée par le traitement de remise en solution solide.

Des observations plus fines au MEB ont montré des nodules de cémentite en quantité importante (comme pour l'état BdR). Ces nodules sont principalement concentrés entre les lattes de martensite comme l'illustre la figure 3.4 provenant d'une réplique. Le diamètre des particules de cémentite se situe entre 0,1 et 1 μm .

L'observation des cabro-nitrures de Nb/V nécessite l'utilisation du MET en raison de leur faible diamètre, inférieur à 50 nm.

3.3.2.1 Observation et distribution de tailles des précipités au MET

La figure 3.5 présente des images MET-HAADF de répliques des différents alliages modèles à l'état P α 16. Les précipités ont été caractérisés par pointé EDX. Chaque alliage modèle présente des précipités contenant l'élément ou les éléments qui le caractérisent. Les précipités dans l'alliage Nb-P α 16 sont plus fins et plus denses que ceux de l'alliage V-P α 16, tandis que pour l'alliage NbV-P α 16, la précipitation est plus importante que pour les deux précédents états. Cet état a la particularité de présenter des précipités mixtes NbVC observés expérimentalement.

La figure 3.6 présente les distributions de tailles de précipités observées à l'état P α 16 pour les différents alliages modèles. Pour chaque état, au moins une centaine de précipités ont été analysés. Il faut noter ici que tous les précipités présents ont été pris en compte, quelle que soit leur chimie.

Les résultats de ces caractérisations pour l'état P α 16 sont regroupés dans le tableau 3.1, où sont indiqués le diamètre moyen, la densité et la composition des précipités.

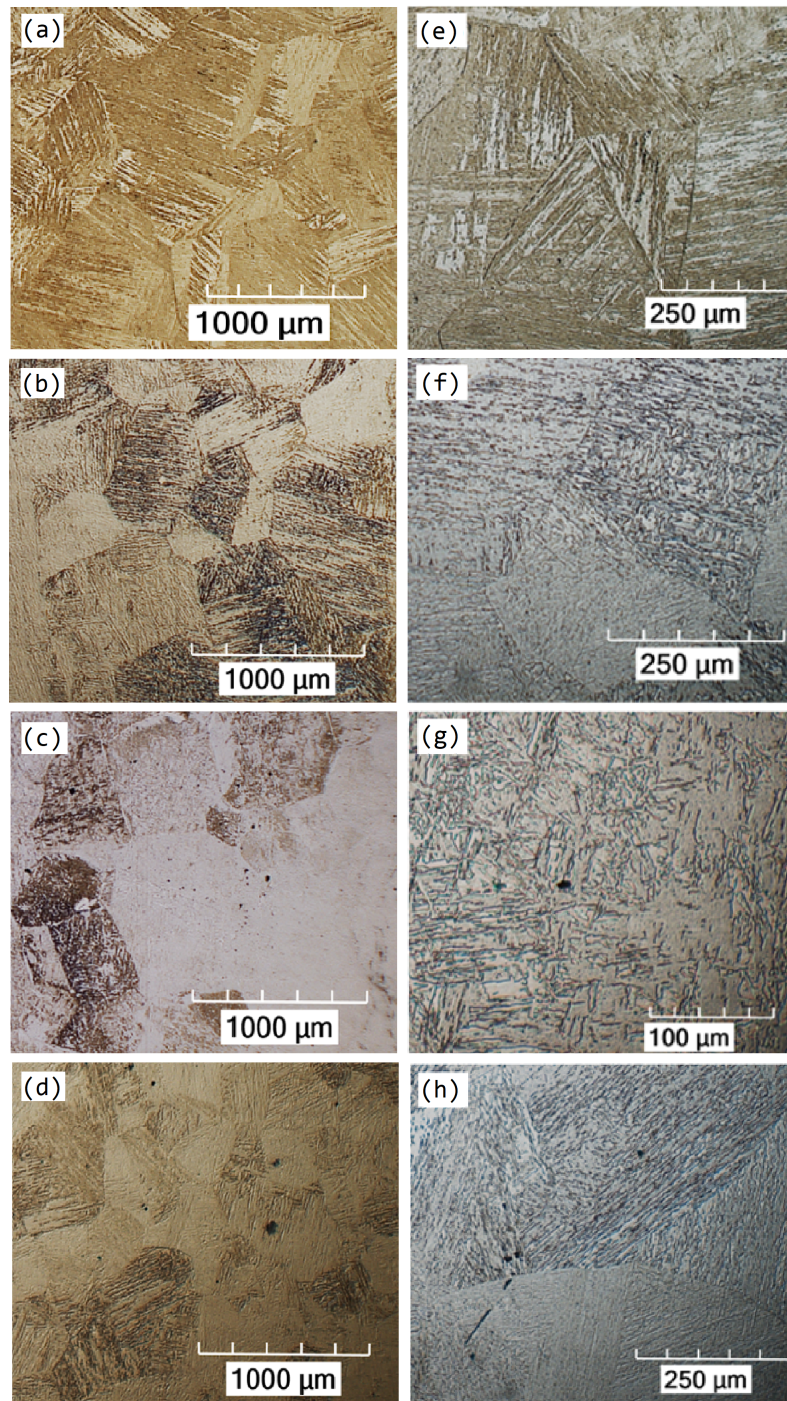


Figure 3.3 – État P α 16 (Précipité dans la phase ferritique 16 h à 700 °C). Image optique des alliages polis et attaqués au Nital (4%) : sans éléments d'alliage (a) et (e), avec niobium (b) et (f), vanadium (c) et (g), avec vanadium et du niobium (d) et (h).

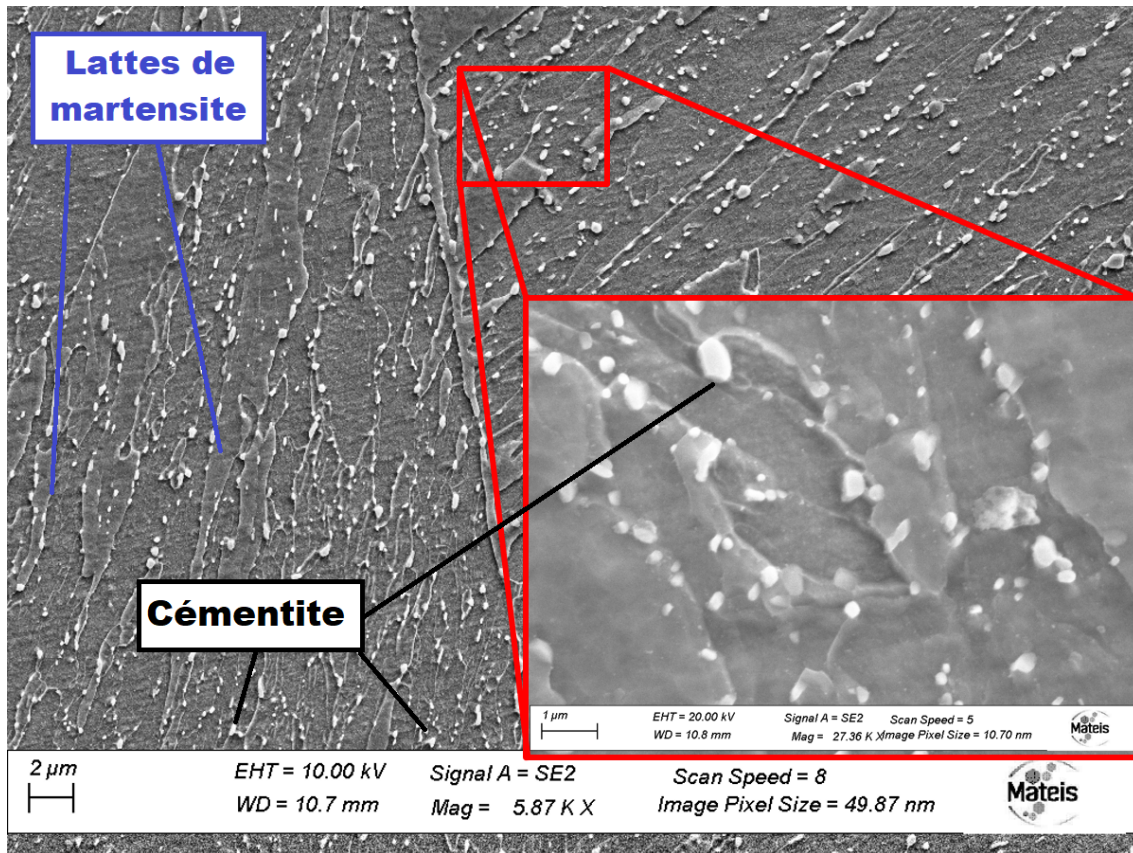


Figure 3.4 – Échantillon Nb-P α 16 (alliage Nb, précipité dans la phase ferritique 16h à 700 °C) observé au MEB. On note la présence de d’anciennes lattes de martensite et de nodules de cémentite se formant sur ces lattes.

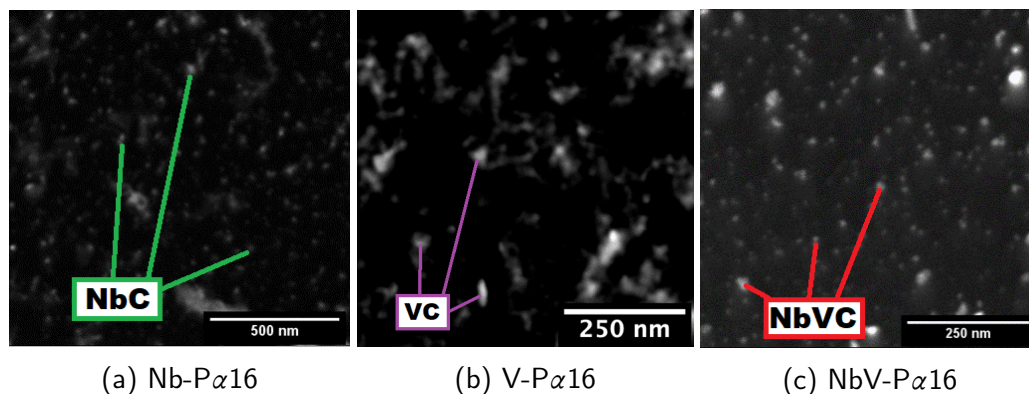
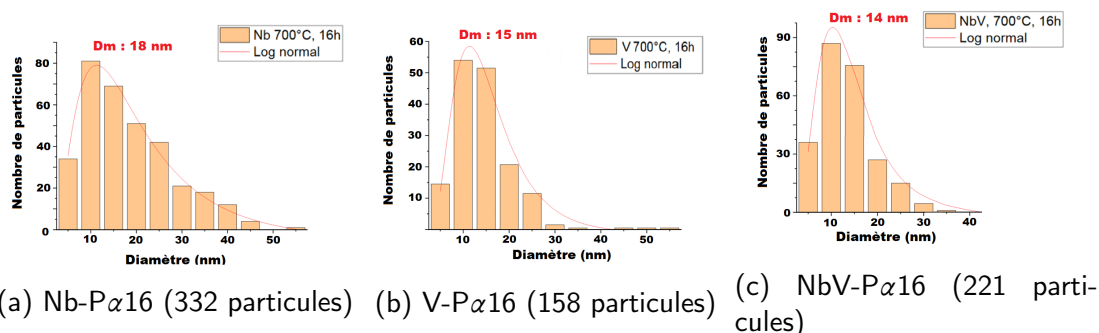


Figure 3.5 – Images MET-HAADF sur réplique des alliages modèles, état P α 16 (700 °C pendant 16 h). Les éléments de microalliages précipitent dans chacune des nuances.

Figure 3.6 – Distribution de tailles de particules dans l'état P α 16.

La densité de précipités est obtenue en divisant le nombre de précipités analysés par la surface totale analysée. La composition en éléments substitutionnels est mesurée par EDX.

Quelle que soit la composition de l'alliage, les précipités ont une taille moyenne similaire. Par contre, les carbo-nitures de V de l'alliage V sont moins nombreux

Alliage	Diamètre moyen	Densité	Composition
Nb	18 nm	72 part/ μm^2	Nb(C,N)
V	15 nm	30 part/ μm^2	V(C,N)
NbV	14 nm	130 part/ μm^2	(Nb _{0,19} ,V _{0,81})(C,N)

Table 3.1 – Grandeurs moyennes mesurées suite à l'analyse des images MET à l'état P α 16 (traitement de 16h).

Le tableau 3.2 résume l'évolution des rayons moyens des précipités pour tous les alliages et les temps de précipitation dans la ferrite. Le diamètre moyen des précipités a tendance à augmenter avec le temps, toutefois cette augmentation est assez faible, voire nulle pour l'alliage NbV. Il n'y a pas de différence notable de taille de particules en fonction de la composition en éléments de microalliage.

Alliage	Diamètre (± 2 nm)			
	20 min	3 h	16 h	72 h
Nb	14 nm	15 nm	18 nm	19 nm
V	18 nm	16 nm	15 nm	21 nm
NbV	15 nm	16 nm	14 nm	15 nm

Table 3.2 – Évolution du rayon moyen des précipités lors du traitement de précipitation dans la ferrite.

Le tableau 3.3 résume l'évolution des densités moyennes de précipités analysés pour

tous les alliages et les temps de précipitation dans la ferrite. Notons que ces densités ne représentent peut-être pas les densités réelles car le contraste chimique lié aux atomes de Nb est beaucoup plus marqué, ce qui rend l'analyse plus facile, surtout pour les précipités de faible taille et biaise l'analyse statistique des précipités. Il semblerait que la densité de précipités soit moins grande après 20 min de traitement que pour des temps plus longs.

Alliage	Densité (part./ μm^2)			
	20 min	3 h	16 h	72 h
Nb	36	47	72	57
V	21	38	30	44
NbV	87	114	130	128

Table 3.3 – Évolution de la densité moyenne des précipités lors du traitement de précipitation dans la ferrite.

Alliage	Composition			
	20 min	3 h	16 h	72 h
NbV	$(\text{Nb}_{19}, \text{V}_{81})(\text{C}, \text{N})$	$(\text{Nb}_{15}, \text{V}_{85})(\text{C}, \text{N})$	$(\text{Nb}_{18}, \text{V}_{82})(\text{C}, \text{N})$	$(\text{Nb}_{18}, \text{V}_{82})(\text{C}, \text{N})$

Table 3.4 – Évolution de la composition moyenne des précipités lors du traitement de précipitation dans la ferrite de l'alliage NbV.

Le tableau 3.4 résume l'évolution de la composition des précipités pour l'alliage NbV lors de la précipitation dans la ferrite. Notons que la composition indiquée est la moyenne sur tous les précipités analysés. Certains étaient plutôt riches en Nb, d'autres riches en V, mais nous n'avons pas observé deux familles bien distinctes (riche en Nb et riche en V) comme le suggèrent les bases de données ThermoCalc, tous les précipités étaient mixtes. Ce point sera discuté à la section 3.4.

3.3.3 Précipitation dans la phase γ

Le traitement de précipitation dans la phase γ a pour objectif de faire germer et croître les précipités dans le domaine austénitique. Suite à la remise en solution solide à 1280 °C, puis la trempe, le matériau est 100% martensitique.

La figure 3.7 présente l'état P γ 16 (précipités dans la phase austénitique pour un temps de maintien de 16 h à 1000 °C). Les clichés ont été réalisés par imagerie optique, sur des échantillons polis et attaqués au Nital (4%).

Une phase de ferrite allotriomorphe est clairement visible à fort grossissement au microscope optique 3.7 (e), (g) et (h). Cette phase présente aux joints de grains se forme lors de l'opération de trempe à l'eau, qui peut ne pas être suffisamment rapide lors des

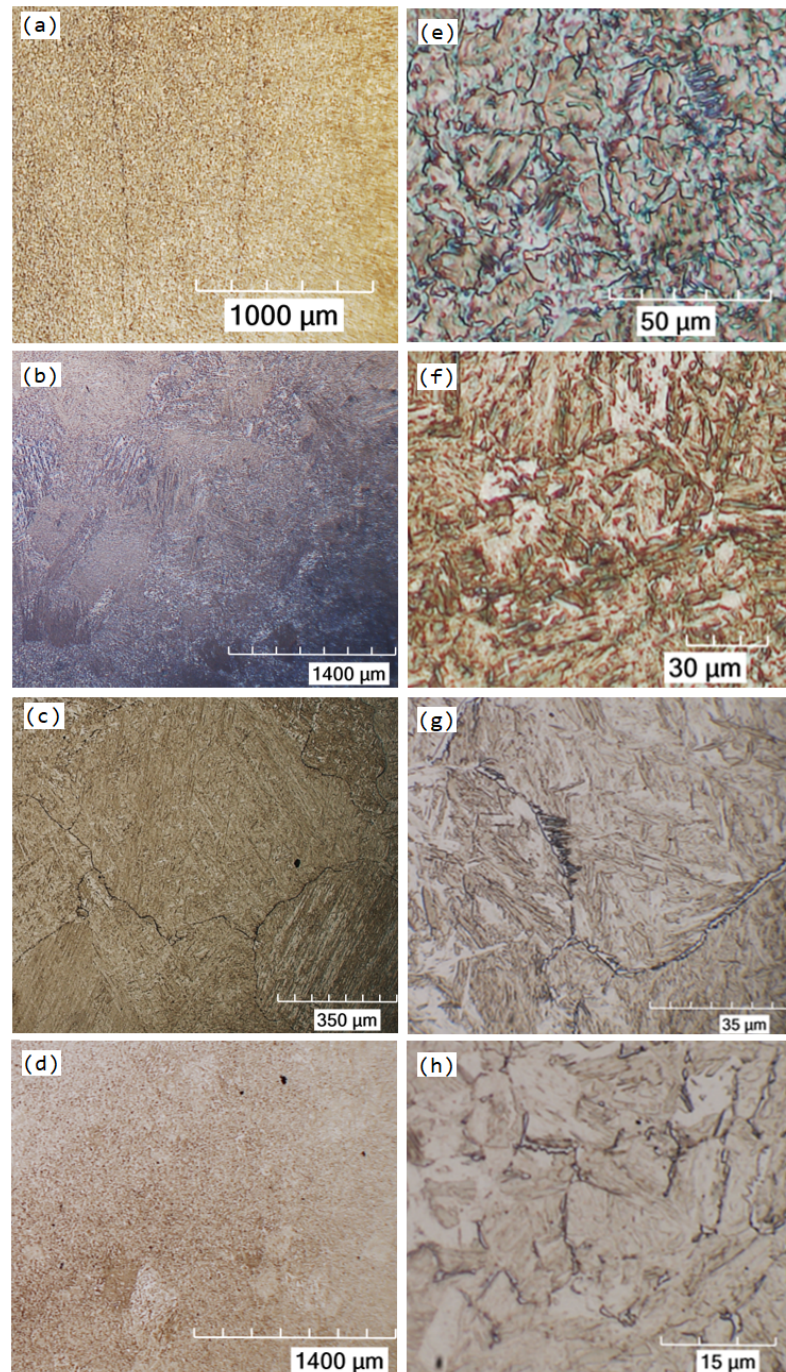


Figure 3.7 – État P γ 16 (Précipité dans la phase austénitique, 16h à 1000°C). Image optique des alliages polis et attaqués au Nital (4%) : sans éléments d'alliage (a) et (e), avec niobium (b) et (f), vanadium (c) et (g), avec vanadium et du niobium (d) et (h).

essais expérimentaux. Cette ferrite, de même que la croissance anormale 3.7 (a) et (d) n'a pas de lien particulier avec l'état de précipitation, et ne sera donc pas étudiée dans ce travail.

Ainsi, tous les états de précipitation et tous les alliages ont montré des microstructures similaires. L'histoire thermique du matériau a été effacée par le traitement de remise en solution solide.

3.3.3.1 Observation et distribution de tailles des précipités

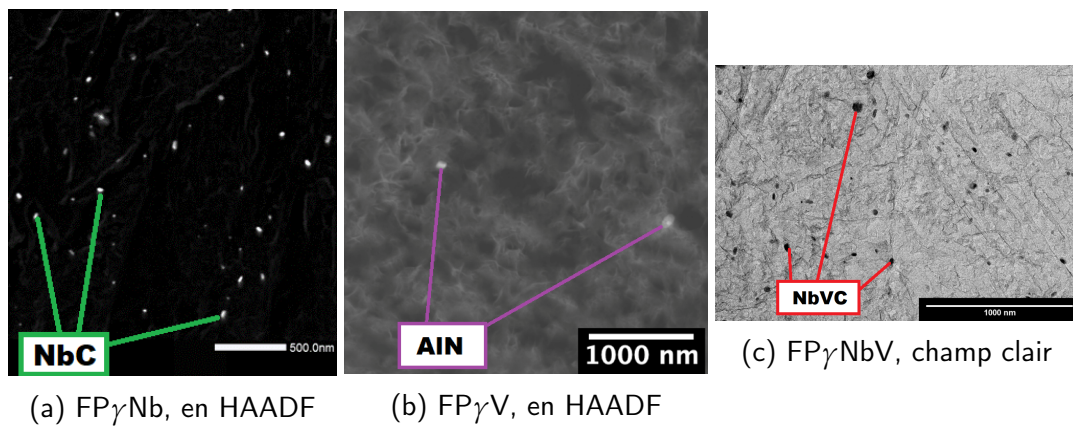


Figure 3.8 – Image MET, alliage modèle, $FP\gamma$. L'alliage de vanadium forme peu de phases précipités, la majorité des articles observée sont des AlN.

La figure 3.8 présente des images MET-HAADF de répliques des différents alliages modèles à l'état $P\gamma$ 16. Les précipités ont été caractérisés par pointés EDX. Chaque alliage modèle présente des précipités contenant l'élément ou les éléments qui le caractérise. Les précipités dans l'alliage Nb- $P\gamma$ 16 sont de taille similaire à ceux de l'alliage NbV- $P\gamma$ 16. La densité de précipité reste faible pour ces deux nuances.

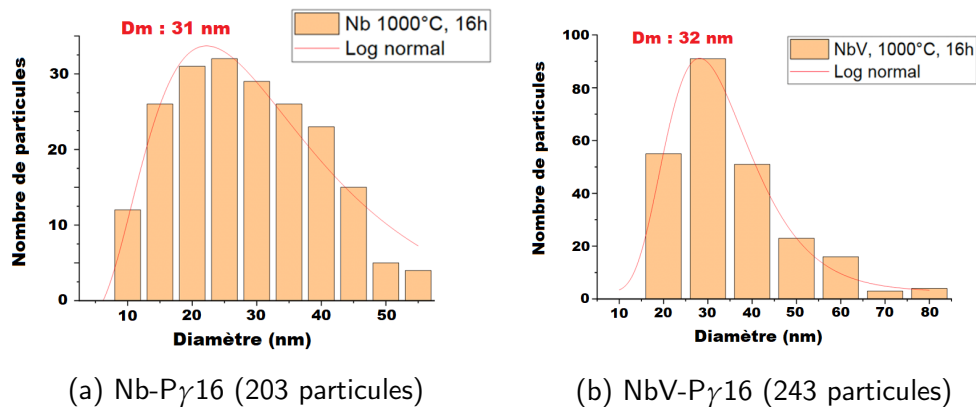


Figure 3.9 – Distribution de tailles de particules dans $P\gamma$

La figure 3.9 présente les distributions de tailles de précipités observés à l'état $P\gamma 16$ pour les différents alliages modèles. Pour chaque état, au moins une centaine de précipités ont été analysés. Il faut noter ici que tous les précipités présents, notamment dans l'alliage NbV, ont été pris en compte, quelle que soit leur chimie.

Alliage	Diamètre moyen	Densité	Composition
Nb	31 nm	4 part/ μm^2	Nb(C,N)
V	-	-	V(C,N)
NbV	32 nm	2 part/ μm^2	(V _{0,25} Nb _{0,75})(C,N)

Table 3.5 – Image MET, en HAADF, alliage modèle, $P\gamma$, cycle isotherme de 16h

Les résultats de ces caractérisations pour l'état $P\gamma 16$ sont regroupés dans le tableau 3.5, où sont indiqués le diamètre moyen, la densité et la composition des précipités.

Quelle que soit la composition de l'alliage, les précipités ont une taille moyenne similaire. Cependant, les carbonitures VC sont absents des observations. Cette observation est en accord avec la base de données TCFE10 de ThermoCalc (voir section 3.4).

Alliage	Diamètre (± 2 nm)			
	20min	3h	16h	72h
Nb	21 nm	26 nm	31 nm	34 nm
V	-	-	-	-
NbV	22 nm	23 nm	32 nm	28 nm

Table 3.6 – Évolution du rayon moyen des précipités lors du traitement de précipitation dans l'austénite.

Le tableau 3.6 résume l'évolution des rayons moyens des précipités pour tous les alliages et les temps de précipitation dans l'austénite. Le diamètre moyen des précipités a tendance à augmenter avec le temps. Il n'y a pas de différence notable de tailles de particules en fonction de la composition en éléments de microalliage pour des temps supérieurs à 16 h.

Le tableau 3.7 résume l'évolution des densités moyennes de précipités analysés pour tous les alliages et les temps de précipitation dans l'austénite.

Le tableau 3.8 résume l'évolution de la composition des précipités pour l'alliage NbV lors de la précipitation dans l'austénite.

Notons que la composition indiquée est la moyenne sur tous les précipités analysés. Certains étaient plutôt riches en Nb, d'autres riches en V, mais nous n'avons pas observé deux familles bien distinctes (riche en Nb et riche en V) comme le suggèrent les bases de données ThermoCalc. Ce point sera discuté dans la section suivante.

Alliage	Densité (part./ μm^2)			
	20 min	3 h	16 h	72 h
Nb	3	3	4	3
V	-	-	-	-
NbV	3	5	2	7

Table 3.7 – Évolution de la densité moyenne des précipités lors du traitement de précipitation dans l'austénite.

Alliage	Composition			
	20 min	3 h	16 h	72 h
NbV	$(\text{Nb}_{79}, \text{V}_{21})(\text{C}, \text{N})$	$(\text{Nb}_{81}, \text{V}_{19})(\text{C}, \text{N})$	$(\text{Nb}_{75}, \text{V}_{25})(\text{C}, \text{N})$	$(\text{Nb}_{81}, \text{V}_{19})(\text{C}, \text{N})$

Table 3.8 – Évolution de la composition moyenne des précipités lors du traitement de précipitation dans l'austénite de l'alliage NbV.

3.4 Comparaison avec la base de données TCFE10

Avant de comparer nos résultats à un modèle de précipitation, il nous a paru intéressant de les comparer à ce que donne la base de données TCFE10 de ThermoCalc à l'équilibre.

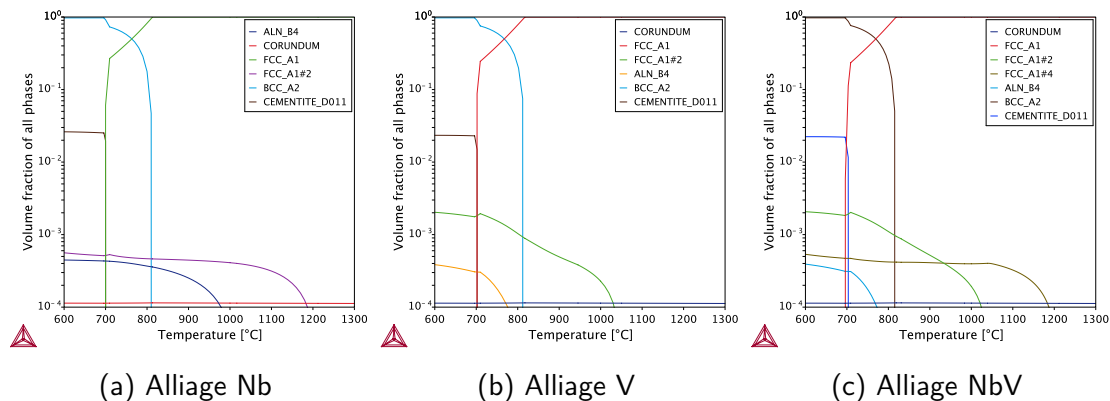


Figure 3.10 – Fractions de phases en fonction de la température données par la base de données TCFE10 de ThermoCalc [Andersson 02]. Dans l'alliage NbV, FCC_A1#2 représente les carbonitrides riches en V alors que FCC_A1#4 représente les carbonitrides riches en Nb.

La figure 3.10 montre la fraction de phases en fonction de la température donnée par la base de données TCFE10 de ThermoCalc [Andersson 02].

La figure 3.11 montre la composition des précipités en fonction de la température

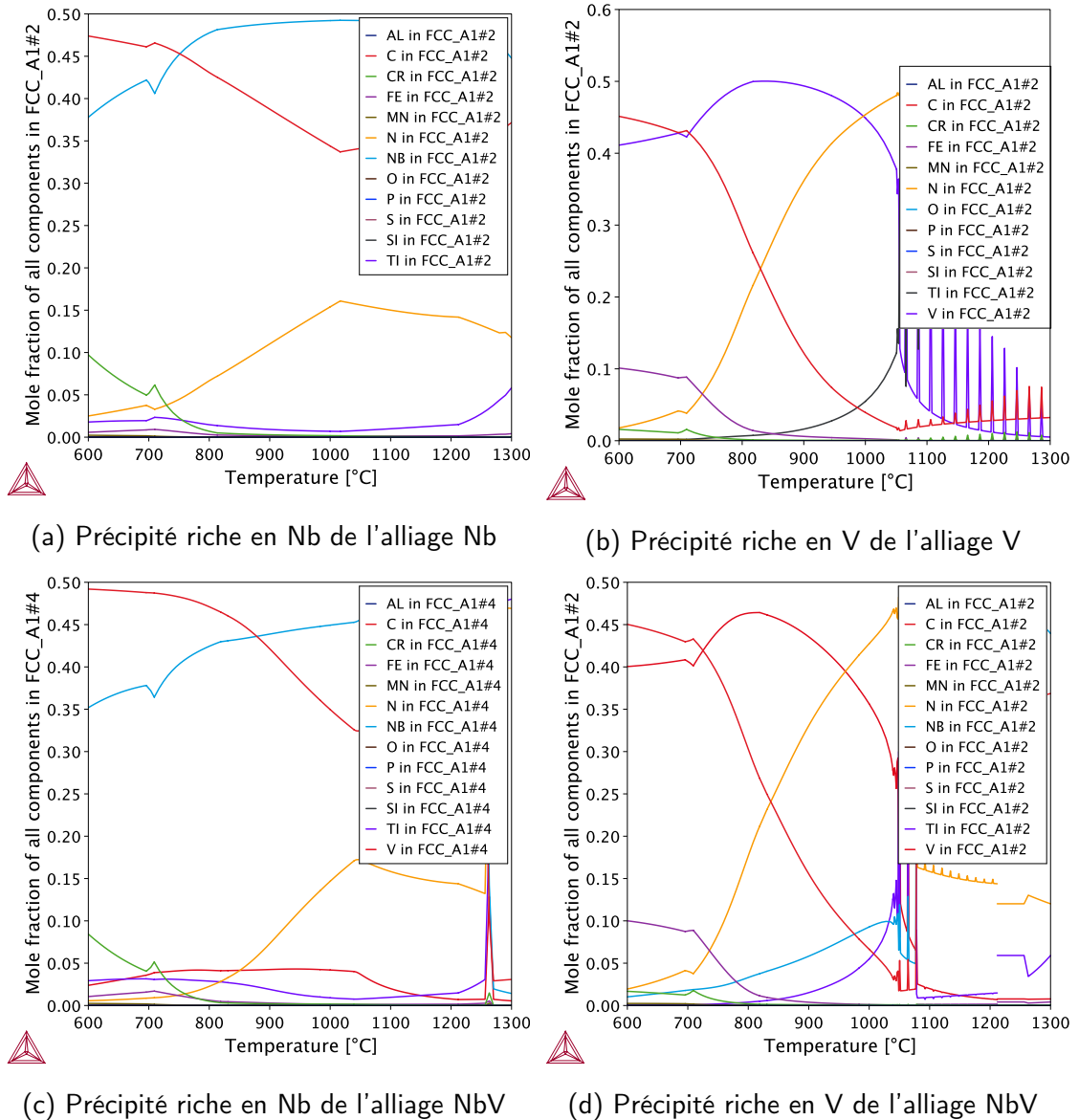


Figure 3.11 – Composition des précipités en fonction de la température donnée par la base de données TCFE10 de ThermoCalc [Andersson 02]. Dans l'alliage NbV, FCC_A1#2 représente les carbonitrides riches en V alors que FCC_A1#4 représente les carbonitrides riches en Nb.

donnée par la base de données TCFE10 de ThermoCalc [Andersson 02]. Dans l’alliage Nb, le carbonitride de Nb est riche en C dans la ferrite et s’enrichit progressivement en N à plus haute température. Dans l’alliage V, le carbonitride de V s’enrichit progressivement en N jusqu’à ne plus contenir de C à sa température de dissolution (1050 °C). Dans l’alliage NbV, il existe deux carbonitrides, l’un riche en Nb et l’autre riche en V. Ils s’enrichissent tous deux en N à plus haute température comme pour les alliages Nb et V.

En conclusion, les observations expérimentales lors des traitements isothermes montrent des carbonitrides entre vingt et trente nanomètres quels que soient les alliages. Contrairement à ce que prédit la base de données TCFE10, nous observons une famille de précipités mixtes dans l’alliage NbV.

3.5 Calibration du modèle de précipitation

3.5.1 Présentation du modèle champ moyen

Dans cette partie nous allons utiliser les résultats expérimentaux de la section précédente pour calibrer un modèle de précipitation type KWN (Kampmann-Wagner Numerical [Wagner 01]) sur tous les alliages modèles. Le modèle de précipitation a été implémenté dans le logiciel “PreciSo” (Precipitation Software). A l’origine ce logiciel a été développé par Michel Perez et Daniel Acevedo au laboratoire MATSIS pour étudier la précipitation dans des aciers microalliés au vanadium et au niobium [Acevedo-Reyes 07].

L’élaboration d’un modèle KWN nécessite de connaître certaines étapes de calcul :

- la première étape du modèle de précipitation est le calcul du nombre de germes de précipités qui se forment au cours du pas de temps donné :

$$\frac{dN}{dt} = N_0 \beta^* Z \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right] \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right].$$

Avec N le nombre de germes formés, N_0 le nombre de sites de germination, t le temps, T la température à cet instant, β^* le taux de condensation, Z le facteur de Zeldovich décrivant la cinétique de formation d’un germe critique et τ le temps d’incubation. Cette équation est détaillée en annexe A.43.

- après l’étape de germination, les précipités vont croître, tel que le décrit l’équation suivante :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \frac{C_0 - C_i}{C_p - C_i}$$

Avec R le rayon d’une particule, D le coefficient de diffusion et C_0 , C_i , C_p respectivement les concentrations molaires de soluté dans la solution solide, à l’interface précipité/matrice et dans le précipité. Cette équation est détaillée en annexe A.52

- une fois que les précipités germent et croissent, il faut prendre en compte l’influence de la taille des particules sur l’équilibre thermodynamique et la solubilité des éléments. Ce que l’on appelle généralement l’effet Gibbs-Thomson :

$$X^i(R) = X^i(\infty) \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{RT} \frac{1}{R}\right)$$

Avec $X^i(y)$ la concentration en α (matrice) à l'équilibre à l'interface précipité/matrice à une distance y du centre du précipité sphérique, γ l'énergie d'interface, V_m le volume molaire des précipités, et \bar{R} la constante des gaz parfaits. Cette équation est détaillée en annexe A.53

- la dernière étape du modèle repose sur un bilan de masse du système :

$$X^i = \frac{X_0^i - X_p^i f_v \alpha}{1 - f_v \alpha}$$

Avec X_p^i la fraction atomique de l'élément i dans la phase p , α le rapport entre le volume atomique moyen de la matrice et le volume atomique moyen du précipité $(V, Nb)C$, et f_v la fraction volumique. Cette équation est détaillée en annexe A.64

Les détails du modèle KWN et de son implémentation sont détaillés à l'annexe A.

3.5.2 Hypothèses du modèle

Les principales hypothèses du modèle de précipitation sont :

- La croissance des précipités est gouvernée par la diffusion des atomes, et n'est pas limitée par une réaction à l'interface.
- Les précipités sont sphériques.
- L'énergie d'interface ne varie ni en fonction de la taille des précipités (ils sont incohérents avec la matrice) ni en fonction de la température.
- Les interfaces sont considérées à l'équilibre, et l'interaction matrice/précipité est gouvernée par l'effet Gibbs-Thomson.
- Le profil de concentration autour de chaque précipité est considéré comme stationnaire.
- La fraction volumique de précipités est considérée comme suffisamment faible pour négliger toute interaction entre précipités. Ces derniers n'interagissent entre eux que par l'intermédiaire de la solution solide.
- La composition chimique des précipités est considérée constante : c'est un paramètre d'entrée du modèle. Cette hypothèse semble être confirmée par les observations expérimentales

3.5.3 Étude de sensibilité des paramètres d'entrée

Dans un premier temps, nous allons présenter une étude de sensibilité des paramètres d'entrée principaux du modèle que sont les coefficients de diffusion et l'énergie d'interface.

3.5.3.1 Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion a une influence directe sur les cinétiques de précipitation.

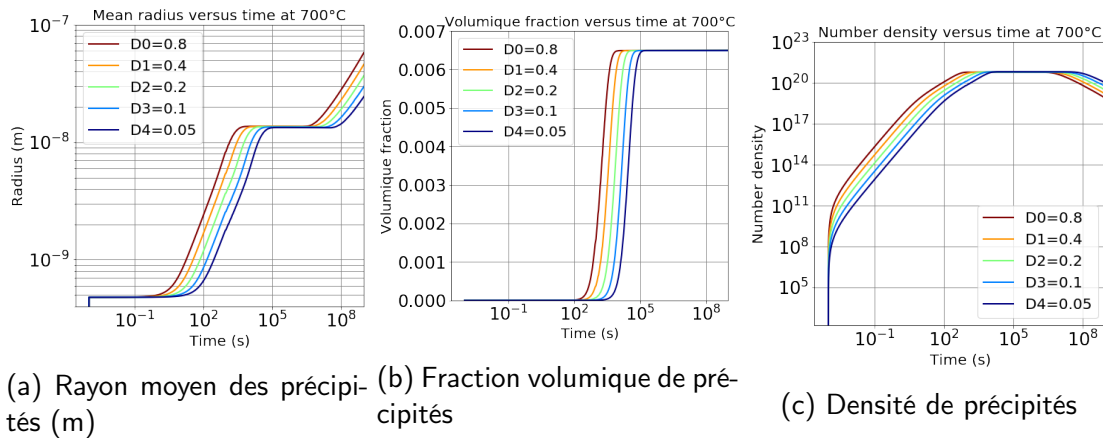


Figure 3.12 – Effets du coefficient de diffusion D (en m^2/s) sur l'état de précipitation

En raison de l'important écart entre le coefficient de diffusion du carbone et celui du vanadium, une modification de la valeur du coefficient de diffusion du carbone a une faible influence sur les cinétiques de formation des précipités (le vanadium dicte la cinétique de précipitation).

La figure 3.12 montre l'influence du coefficient de diffusion sur une cinétique de précipitation de VC dans la ferrite à 700°C à partir d'un état solution solide sursaturée. La modification du coefficient de diffusion donne lieu à une translation horizontale des cinétiques sans changement de forme.

3.5.4 Énergie d'interface γ

L'un des principaux paramètres des modèles de précipitation type KWN est l'énergie d'interface, qui intervient dans l'équation de germination (voir éq. A.43) et qui constitue la force motrice de la coalescence.

Le taux de germination est proportionnel à $\exp[-\Delta G^*/(k_B T)]$ (éq. A.20) et tandis que ΔG^* est lui même proportionnel à γ^3 . Donc une très légère variation de la valeur de γ peut entraîner d'importants changements de cinétique de précipitation.

La figure 3.13 montre l'effet de l'énergie d'interface sur les cinétiques de précipitation. Une faible énergie d'interface facilite la germination et augmente ainsi la densité de précipités (figure 3.13 (a)) ce qui accélère la cinétique globale de précipitation (figure 3.13 (a)) car le champ de diffusion est plus petit autour de précipités plus nombreux. Ainsi, une forte énergie d'interface donne lieu à une densité de précipités faible et donc un régime de croissance long (pour arriver à la fraction volumique d'équilibre) et une transition croissance/coalescence longue pour dissoudre les plus petits des précipités formés. Les variations de l'énergie d'interface peuvent ainsi modifier considérablement les régimes de germination, croissance et coalescence (représentés par les différents paliers figure 3.13(c)).

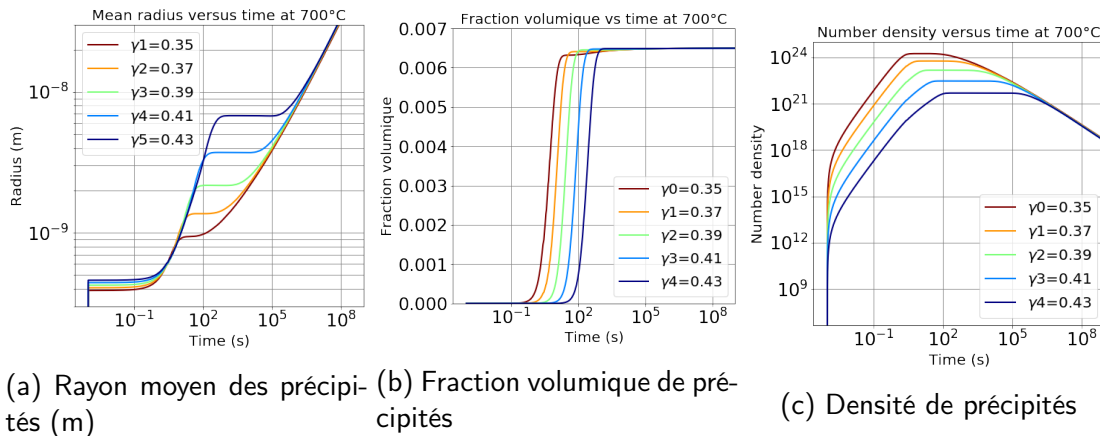


Figure 3.13 – Effet de l'énergie d'interface (en J/m^2) sur l'évolution de l'état de précipitation

3.6 Simulations en isotherme

A l'aide des données expérimentales, le modèle isotherme peut être calibré dans la ferrite et dans l'austénite. Les données d'entrées sont : les produits de solubilité, les coefficients de diffusion, les paramètres de maille, les volumes molaires et la chimie des précipités. Les produits de solubilité et les coefficients de diffusion sont déterminés à l'aide de DICTRA/ThermoCalc (base de données TCFE10 et MOBFE3). La seule variable ajustable de notre modèle est le paramètre γ (l'énergie d'interface). Ce paramètre est très difficile à caractériser expérimentalement, et sa valeur peut varier significativement d'une composition à l'autre. La variable γ est le seul degré de liberté des simulations qui vont suivre. Les états de référence (F)P γ et (F)P α étudiés dans la partie expérimentale permettront de trouver le paramètre γ correspondant à chacune des phases.

3.6.1 Dans la phase ferritique

Dans la phase ferritique, la quantité de nitrure est négligeable comparativement à celle de carbure ; dans le modèle qui suit, seul les carbures sont pris en compte (NbC et VC).

Le tableau 3.9 présente les paramètres de simulation utilisés dans la phase ferritique en isotherme.

Des simulations sont faites pour chacune des trois compositions : V, Nb et NbV. Dans un premier temps, le modèle de précipitation est calibré sur les deux aciers ne contenant qu'un seul élément de microalliage (Nb ou V). Puis dans un second temps, l'alliage NbV sera simulé en gardant les paramètres précédemment établis.

3.6.1.1 Précipitation dans l'alliage V

Les barres d'erreurs obtenues figure 3.14 sont obtenues à l'aide des équation 2.1.1.7.

Masse molaire vanadium	50.94 g mol^{-1}
Masse molaire niobium	92.91 g mol^{-1}
Masse molaire carbone	12.01 g mol^{-1}
Masse molaire fer	55.85 g mol^{-1}
D_0 vanadium	$1,00 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
D_0 niobium	$8,96 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
D_0 carbone	$5,23 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Energie d'activation diffusion vanadium	$316\,000 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Energie d'activation diffusion niobium	$317\,000 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Energie d'activation diffusion carbone	$111\,000 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Volume atomique Fe (ferrite)	$12,02 \times 10^{-30} \text{ m}^3$
Volume atomique VC	$9,05 \times 10^{-30} \text{ m}^3$
Volume atomique NbC	$11,5 \times 10^{-30} \text{ m}^3$
Energie d'interface de VC	0.7 J m^{-2}
Energie d'interface de NbC	1.0 J m^{-2}
Log (Ks) (en wt%) (VC)	$-10\,213 \text{ K}/T + 6.12$
Log (Ks) (en wt%) (NbC)	$-13\,300 \text{ K}/T + 8.81$

Table 3.9 – Paramètres physiques et thermodynamiques utilisés pour la simulation de la réversion dans les alliages modèles pour la phase ferritique [Andersson 02]

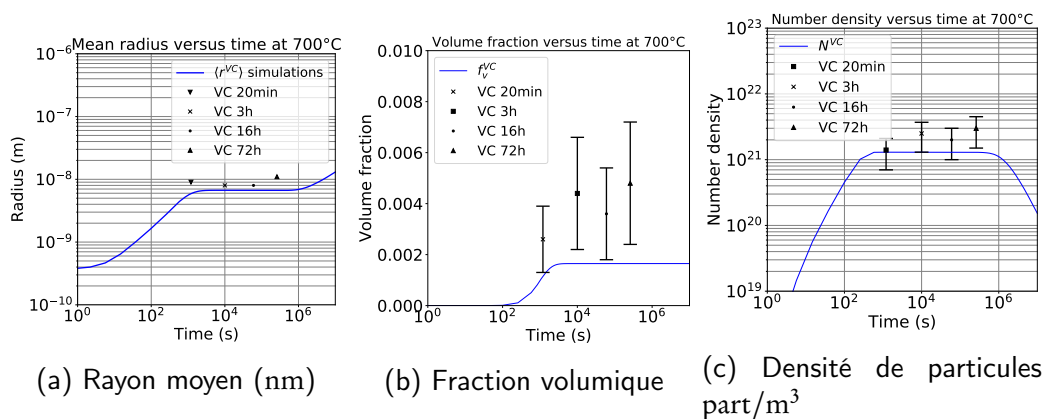


Figure 3.14 – Évolution de l'état de précipitation dans l'alliage V à 700 °C en fonction du temps.

La figure 3.14 présente les résultats concernant la précipitation sur l'alliage V. Seuls les précipités VC ont été représentés car les précipités VN sont très minoritaires en fraction volumique. La calibration du modèle avec les données expérimentales donne une énergie d'interface $\gamma_{VC} = 0.7 \text{ J m}^{-2}$. Cette valeur donne un bon accord à la fois sur les rayons et sur les densités. Notons que les densités expérimentales ont été obtenues en divisant les densités surfaciques (données à la section 3.3) par l'épaisseur des répliques estimée à $(15 \pm 5) \text{ nm}$.

La figure 3.14 (a) montre un rayon prédit par la simulation relativement constant entre 20 min et 72 h. Ce palier est la marque de la transition entre croissance pure et coalescence. Il est en bon accord et permet de mieux comprendre les résultats expérimentaux qui montrent aussi un rayon constant dans cette gamme de temps.

3.6.1.2 Précipitation dans l'alliage Nb

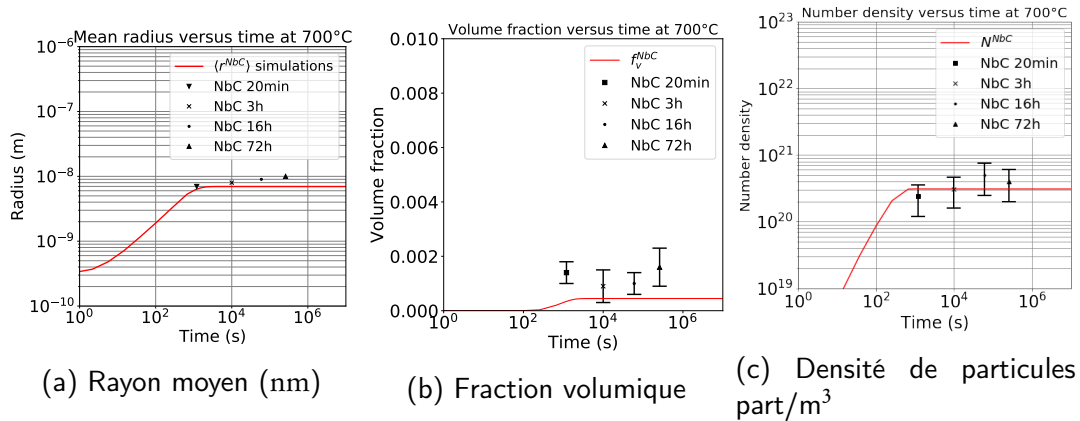


Figure 3.15 – Évolution de l'état de précipitation dans l'alliage Nb à 700 °C.

La figure 3.14 présente les résultats concernant la précipitation sur l'alliage Nb. La calibration du modèle avec les données expérimentales donne une énergie d'interface $\gamma_{NbC} = 1.0 \text{ J m}^{-2}$. Comme pour l'alliage V, on observe un bon accord sur les rayons et les densités.

3.6.1.3 Précipitation dans l'alliage NbV

Pour cet alliage, nous avons supposé deux familles de précipités distinctes : NbC et VC et nous avons conservé les paramètres déterminés précédemment. Notons que des simulations réalisées (non montrées) avec NbC, NbN, VC et VN ne prédisent que la précipitation de NbC et VC. Les nitrures de vanadium et de niobium se forment difficilement dans la ferrite.

La figure 3.16 présente les résultats concernant la précipitation sur l'alliage NbV contenant du vanadium et du niobium. Sans réajuster aucun paramètre, un bon accord entre les rayons et les densités de précipités est trouvé (pour lesquelles les valeurs expérimentales sont à comparer avec la somme des densités de VC et NbC)

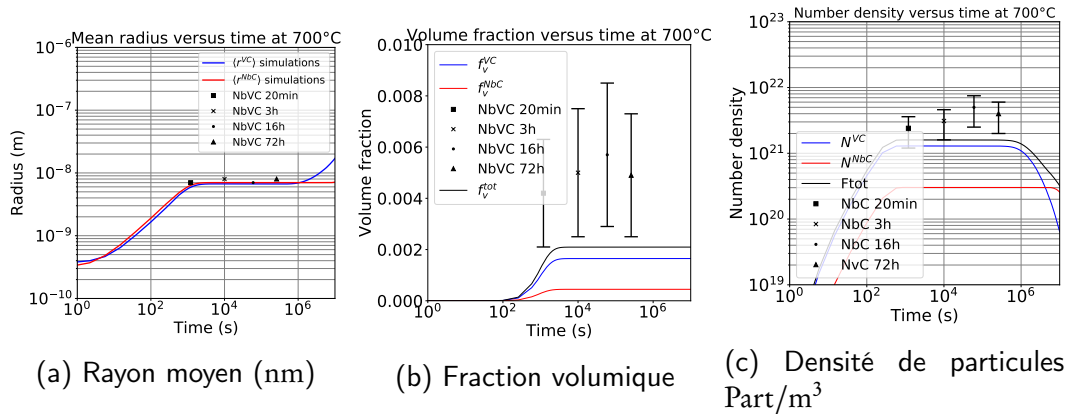


Figure 3.16 – Évolution de l'état de précipitation de l'alliage NbV à 700 °C.

Les modèles de précipitation des alliages V et Nb ont permis d'établir les valeurs des énergies d'interface γ dans la ferrite pour les carbures de vanadium et les carbures de niobium, $\gamma_{NbC} : 1.0 \text{ J m}^{-2}$ et $\gamma_{VC} : 0.7 \text{ J m}^{-2}$.

3.6.2 Dans la phase austénitique

Le tableau 3.10 résume les différents paramètres utilisés dans le modèle austénitique.

Dans un premier temps, le modèle de précipitation est calibré sur les deux aciers ne contenant qu'un seul élément de microalliage (Nb ou V).

3.6.2.1 Précipitation dans l'alliage V

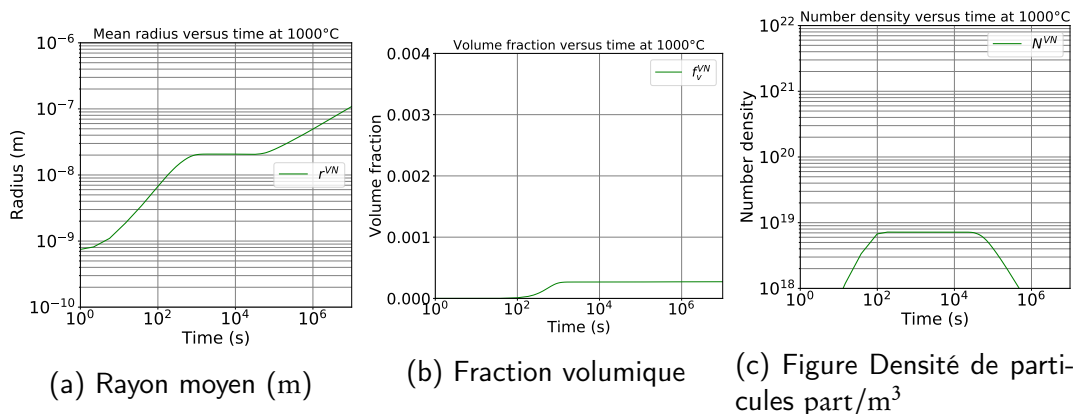


Figure 3.17 – Évolution de l'état de précipitation dans l'alliage V à 1000 °C. A 1000 °C, les VC ne sont pas stables thermodynamiquement, seul les nitrures de vanadium VN précipitent.

La figure 3.17 montre l'évolution des rayons, de la fraction volumique et de la densité de précipités VN. Notons tout d'abord que les précipités VC ne sont pas prédits car in-

Masse molaire vanadium	50.94 g mol ⁻¹
Masse molaire niobium	92.91 g mol ⁻¹
Masse molaire carbone	12.01 g mol ⁻¹
Masse molaire azote	14.01 g mol ⁻¹
Masse molaire fer	55.85 g mol ⁻¹
D_0 vanadium	$6,22 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
D_0 niobium	$8,96 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
D_0 carbone	$3,81 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
D_0 azote	$9,51 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Énergie d'activation diffusion vanadium	273 000 J mol ⁻¹ K ⁻¹
Énergie d'activation diffusion niobium	267 000 J mol ⁻¹ K ⁻¹
Énergie d'activation diffusion carbon	126 000 J mol ⁻¹ K ⁻¹
Énergie d'activation diffusion azote	169 000 J mol ⁻¹ K ⁻¹
Volume atomique Fe (austenite)	$11,47 \times 10^{-30} \text{ m}^3$
Volume atomique VN	$9,85 \times 10^{-30} \text{ m}^3$
Volume atomique NbC	$11,5 \times 10^{-30} \text{ m}^3$
Energie d'interface de VN	0.31 J m ⁻²
Energie d'interface de NbC	0.43 J m ⁻²
Log(Ks) (wt%) (VN)	-9315 K/T+3,72
Log(Ks) (wt%) (NbC)	-9424 K/T+4,33
Log(Ks) (wt%) (NbN)	-11 043 K/T+4,50

Table 3.10 – Paramètres physiques et thermodynamiques utilisés pour la simulation de la réversion dans les alliages modèles dans la phase austénitique

stables à cette température. Ensuite, les fractions volumiques prédites (environ 0,0005) sont très faibles et inobservables expérimentalement, d'où l'absence de données expérimentales sur les courbes. Cette simulation ne permet donc pas de calibrer l'énergie d'interface γ_{VN} .

3.6.2.2 Précipitation dans l'alliage Nb

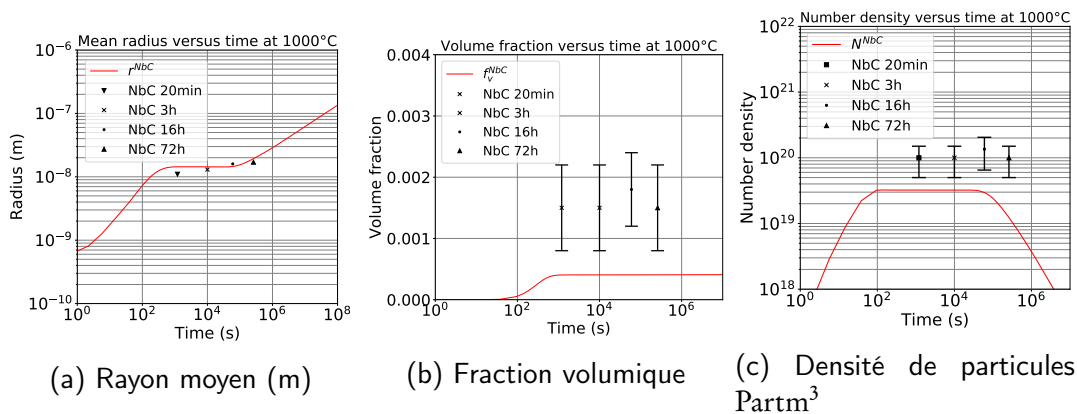


Figure 3.18 – Évolution de l'état de précipitation (NbC et NbN) de l'alliage Nb à 1000 °C.

La figure 3.18 présente les résultats des simulations sur l'alliage Nb à 1000 °C en isotherme en fonction du temps. Pour les précipités NbC, un bon accord avec les rayons et les densités de précipités est obtenu avec la valeur de $\gamma_{NbC} = 0.43 \text{ J m}^{-2}$.

En ce qui concerne les précipités NbN, ils sont moins stables que NbC et finissent toujours pas disparaître quelle que soit leur énergie d'interface. Par la suite, ils ne seront donc pas considérés. Cette observation a été confirmée expérimentalement : très peu d'azote a été détecté par EDX au MET sur réplique dans les précipités au Nb.

3.6.2.3 Précipitation dans l'alliage NbV

La figure 3.19 présente les cinétiques de précipitation dans l'alliage NbV. Sur les 4 carbo-nitrures possibles, nous avons vu que NbN et VC étaient absents. Reste NbC pour lequel l'énergie d'interface a été déterminée et VN. L'énergie d'interface de VN a été choisie de telle sorte que la valeur du rayon au plateau de transition croissance/coalescence soit la même que celle des précipités NbC; elle vaut $\gamma_{VN} = 0.31 \text{ J/m}^2$. Ceci pour être en accord avec les données expérimentales pour lesquelles les rapport Nb/V des précipités étaient assez homogènes et indépendants de la taille.

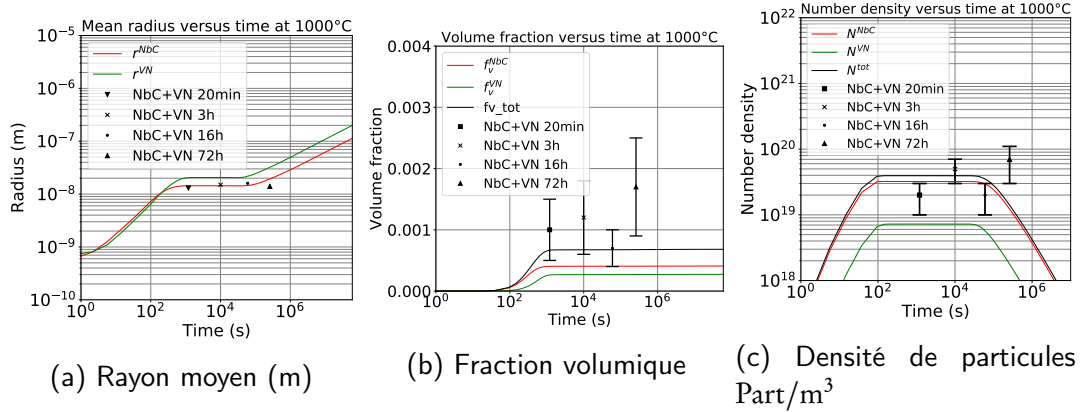


Figure 3.19 – Précipitation de l’alliage NbV en isotherme à 1000 °C. Il y a compétition entre les NbN, NbC et VN. La quantité importante de carbone va favoriser la formation des NbC par rapport aux NbN, ce qui permet aux VN de se former car ils ne sont plus en compétition avec les NbN (plus stables thermodynamiquement).

3.7 Calibration du modèle mécanique

3.7.1 Présentation du modèle mécanique

Le modèle mécanique de durcissement utilisé ici repose sur l’interaction entre dislocations et précipités avec possibilité de cisailer et de contourner les précipités. La limite d’élasticité est donnée par :

$$\sigma_y = \sigma_0 + \Delta\sigma_{SS} + \Delta\sigma_p \quad (3.1)$$

où σ_0 est la limite d’élasticité intrinsèque du matériau (prenant en compte la taille des grains), $\Delta\sigma_{SS}$, la contribution de la solution solide, et $\Delta\sigma_p$ la contribution des précipités.

Compte tenu des teneurs de nos alliages, nous pouvons considérer que $\Delta\sigma_{SS}$ est négligeable ($\Delta\sigma_{SS} \approx 0$). Par la suite, seule la contribution des précipités sera prise en compte. Elle se décompose en deux parties : le cisaillement ($\Delta\sigma^{sb}$) et le contournement ($\Delta\sigma^{bp}$) avec une sommation quadratique [Bardel 15] :

$$\Delta\sigma_p = \sqrt{\Delta\sigma^{bp^2} + \Delta\sigma^{sb^2}} \quad (3.2)$$

Les deux contributions peuvent être calculées à partir de la distribution de tailles des précipités. Celle-ci est donnée par la densité de précipités $N_i(r_i)$ (i représente l’index de la classe dans la distribution discrète donnée par la simulation de la précipitation). Les détails des calculs des deux contributions sont donnés à l’annexe B. On obtient :

$$\Delta\sigma^{sb} = \frac{M\mu}{8} \sqrt{\frac{\pi^3 k^3 \sum_{i < i_c} N_i r_i^4}{\beta b}} \quad (3.3)$$

$$\Delta\sigma^{bp} = 2M\beta\mu b \sqrt{\sum_{i>i_c} \sqrt{3}N_i r_i} \quad (3.4)$$

où M est le facteur de Taylor, μ le module de cisaillement de la matrice, b la norme du vecteur de Burgers, k le paramètre de cisaillement (liant l'intensité de la force de cisaillement et le rayon du précipité) et β est le paramètre donnant la tension de ligne $\Gamma = \beta\mu b^2$.

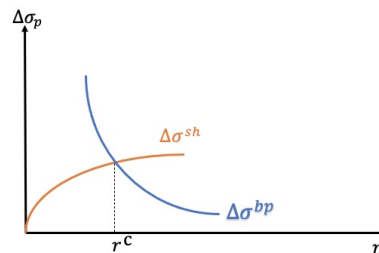


Figure 3.20 – Compétition entre cisaillement et contournement

Pour déterminer le paramètre k lié au cisaillement des précipités, il est supposé que les forces de cisaillement (qui augmentent avec la taille des précipités) et de contournement (qui diminuent avec la taille des précipités) sont égales pour $r = r^c$, appelé rayon critique de transition cisaillement/contournement (voir figure 3.20). Ainsi, le paramètre k est donné par :

$$k = \frac{2\beta b}{r^c} \quad (3.5)$$

3.7.2 Détermination des paramètres mécaniques

Parmi tous les paramètres du modèle mécanique, seul r^c n'est pas connu précisément. Bien que Okonogi *et al* proposent pour r^c une valeur autour de 10 nm, nous allons par la suite faire l'hypothèse que ce rayon critique est notre paramètre d'ajustement pour obtenir un bon accord avec les propriétés mécaniques mesurées sur les différents alliages modèles pour différents états de précipitation.

3.7.3 Détermination des rayons critiques de transition cisaillement/contournement

Le tableau 3.11 présente les duretés obtenues après la remise en solution solide, puis après le traitement à 700 °C pendant 16h et 72h pour les 4 alliages modèles. Nous avons utilisé la relation 2.4 pour relier dureté expérimentale et limite d'élasticité mesurée.

A l'issu du traitement de remise en solution dans l'austénite puis de la trempe, les matériaux sont à l'état martensitique. L'évolution de la dureté pendant le traitement de

Composition/Etat	SS (Hv±10)	Pα-16 (±10)	Pα-72 (Hv±10)
B	444	202	203
Nb	481	227	224
V	473	214	219
NbV	497	255	251

Table 3.11 – Duretés obtenues pour différents états de précipitation à 700 °C.

précipitation à 700 °C est donc essentiellement liée au vieillissement de la martensite et dans une bien moindre mesure à la précipitation des carbonitrides. Ainsi, nous allons comparer la dureté d des alliages Nb, V et NbV à celle de l'alliage de base sans élément d'addition pour calculer la contribution des précipités à la limite d'élasticité. Pour chacun des alliages, la contribution des précipités est donnée par :

$$\Delta\sigma_{p,j}^{exp} = 2.24 \text{ Mpa/Hv}(d_j - d_B) \quad (3.6)$$

où j représente l'alliage Nb, V ou NbV.

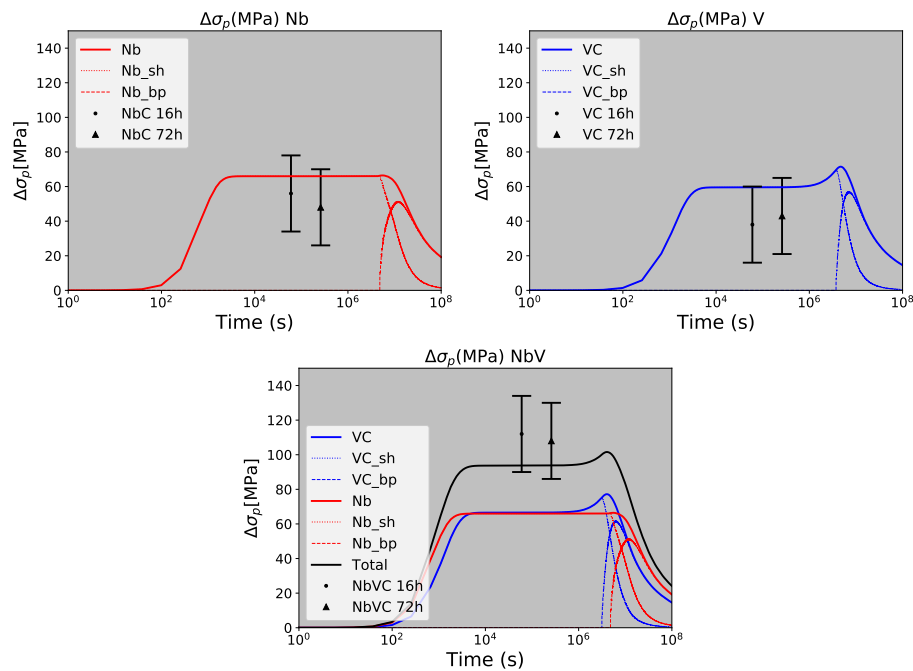


Figure 3.21 – Contribution de l'effet du durcissement par précipitation sur la limite d'élasticité des alliages Nb, V et NbV.

La figure 3.21 présente le résultat de la calibration du modèle mécanique. Pour obtenir ces résultats, nous avons choisi les rayons critiques de transition cisaillement/contournement $r_{NbC}^c = 8 \text{ nm}$ et $r_{VC}^c = 13 \text{ nm}$. Ces valeurs sont bien du même ordre de grandeur que celles proposées par [Makoto Okonogi 18].

Notons que pour faire cette calibration, nous avons supposé que les éléments d’alliage ne jouaient aucun rôle sur la structure de la martensite revenue.

Paramètre	Valeur et référence
Tension de ligne β	0,5 [Saada 62]
Module de cisaillement μ	80 GPa
Facteur de Taylor M	2,08 [Miyamoto 11]
Rayon critique de VC : r_{VC}	13 nm (ajusté)
Rayon critique de NbC : r_{NbC}	8 nm (ajusté)

Table 3.12 – Paramètres physiques du modèle mécanique utilisé.

La tableau 3.12 résume les différents paramètres du modèle mécanique.

3.8 Conclusion

Les cinétiques de précipitation isotherme dans la ferrite et dans l’austénite ont permis de calibrer le modèle de précipitation en obtenant les énergies d’interface des précipités observés expérimentalement.

Énergie d’interface	Ferrite (J/m ²)	Austénite (J/m ²)
VC	0,7	Non observés
VN	Non observés	0,31
NbC	1,0	0,43
NbN	Non observés	Non observés

Table 3.13 – Résumé des énergies d’interfaces calibrées dans la ferrite et dans l’austénite.

Le tableau 3.13 présente les différentes valeurs des énergies d’interface déterminées expérimentalement. Les précipités non-observés et/ou instables seront écartés par la suite.

La densité de précipités et la fraction volumique sont des grandeurs difficiles à déterminer expérimentalement. Il y a un biais sur les clichés sélectionnés, qui n’ont pas toujours des densités représentatives de l’état de précipitation (car l’expérimentateur favorise certaines zones : meilleur contraste chimique, tailles plus facilement mesurables, meilleur état de la réplique). L’incertitude concernant l’épaisseur exacte de la réplique s’ajoute à ce premier biais, rendant la fraction volumique difficile à estimer.

L’hypothèse de simuler 2 familles distinctes (l’une riche de Nb et l’autre riche en V) dans l’alliage NbV au détriment d’une famille de précipité mixte (qui est observée expérimentalement) ne semble pas incompatible avec les résultats expérimentaux (sur la précipitations ou sur les effets sur les propriétés mécaniques). En effet, le durcissement lié à N_{VC} précipités VC et N_{NbC} précipités NbC dont la taille est similaire est le même que celui de $N_{VC} + N_{NbC}$ précipités mixtes (Nb,V)C. Seule une différence de la force

de cisaillement des précipités NbC et VC pourrait amener une différence, mais nous considérerons celle-ci petite devant l'incertitude globale de nos résultats de simulation.

Ces paramètres vont être conservés tels quels par la suite pour étudier les cycles anisothermes

Chapitre IV : Cycles anisothermes

Le matériau proche de la ligne de fusion voit ses propriétés chimiques et mécaniques altérées par le traitement thermique appliqué. L'objectif de ce chapitre est de comparer les données expérimentales (précipitation, phases, dureté et résilience) obtenues à l'issue des cycles thermiques anisothermes (représentatifs des cycles de soudage, *i.e* à différentes distances de la ligne de fusion) avec le modèle de précipitation couplé au modèle mécanique.

4.1 Microstructures dans la Zone Affectée Thermiquement

Lors du processus de soudage, la ZAT (Zone Affectée Thermiquement) subit un ensemble de cycles thermiques en fonction du procédé de soudage et de la distance à la ligne de fusion.

Les différentes structures cristallographiques présentes dans l'acier sont schématisées figure 4.1. Dans un souci de simplification, la ZAT est séparée en 4 zones : (i) martensitique, (ii) bainitique, (iii) ferrito-perlite globulaire et (iv) ferrito-perlite lamellaire.

Près de la ligne de fusion, le passage dans la phase γ et le refroidissement rapide donnent lieu à la martensite. Un peu plus loin, le passage dans la phase γ suivi d'un refroidissement plus lent conduit à une structure bainitique, avec de plus en plus de ferrite en s'éloignant de la zone de fusion. Pour les zones plus éloignées (et donc les plus froides), on observe de la ferrite avec de la perlite globulaire et lamellaire.

4.2 Rappel des cycles thermiques

Nous allons rappeler ici, et détailler (i) les cycles thermiques réels subis par les tuyauteries, (ii) les cycles thermiques subis par nos alliages modèles dont la microstructure et les propriétés mécaniques seront étudiées, et, (iii) les cycles thermiques utilisés pour la simulation de la précipitation et de la limite d'élasticité.

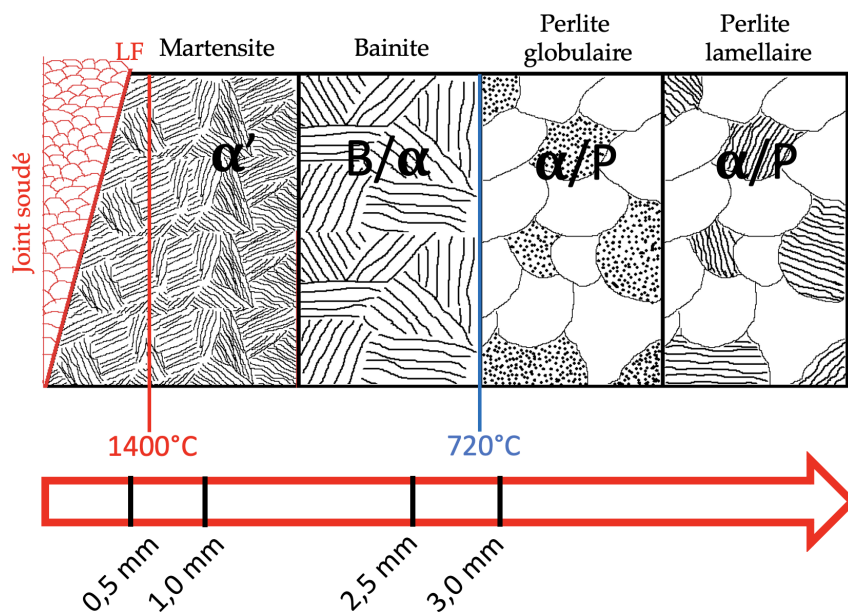


Figure 4.1 – Gradient de microstructure et températures maximales en fonction de la distance au joint soudé.

4.2.1 Cycles thermiques réels

Les cycles de température étudiés nous ont été fournis par EDF et Framatome sur la base de simulations par éléments finis. Ces simulations de soudage sont basées sur le procédé fils/flux à 1 kJ/cm.

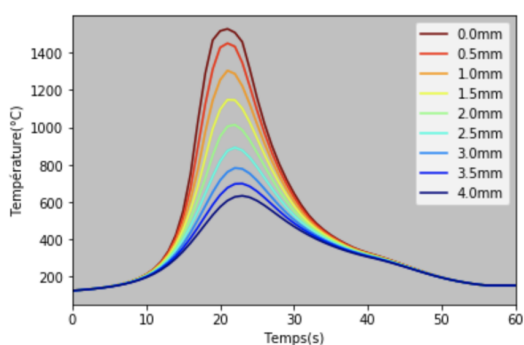


Figure 4.2 – Températures vues au cours d'un cycle en fonction de la distance à la ligne de fusion [Brosse 20]

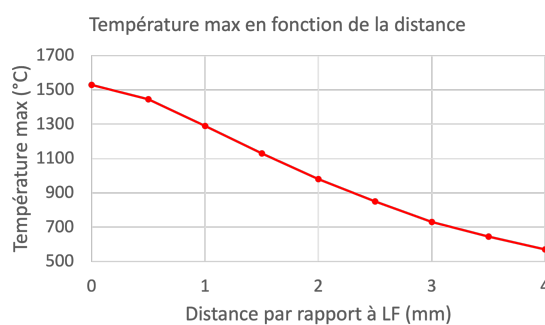


Figure 4.3 – Températures maximales atteintes en fonction de la distance à la ligne de fusion (LF)

La figure 4.2 représente les courbes de température d'étude fournies par Framatome et EDF [Brosse 20]. Ces courbes seront par la suite rentrées dans PreciSo pour faire tourner les modèles anisothermes précédemment calibrés en isotherme au chapitre précédent.

La figure 4.3 représente la température maximale atteinte en fonction de la distance à

la ligne de fusion.

Bien que seuls 2 cycles de température ($T_{max} = 720$ et 1400 °C) soient caractérisés expérimentalement, toute la gamme de température de 600 à 1500 °C fournie par Framatome et EDF sera simulée. Ces 2 cycles permettront de valider le modèle de simulation par la confrontation avec les données expérimentales.

4.2.2 Cycles thermiques expérimentaux

Comme expliqué au chapitre 2, deux cycles thermiques anisothermes représentatifs de deux endroits particuliers ont été choisis : l'un proche de la zone de fusion (cycle thermique dit "haute température", problématique du contrôle de la dureté) et l'autre à environ 3.5 mm de la zone de fusion (cycle thermique dit "basse température", problématique de la chute de résilience).

4.2.2.1 Cycle anisotherme "haute température"

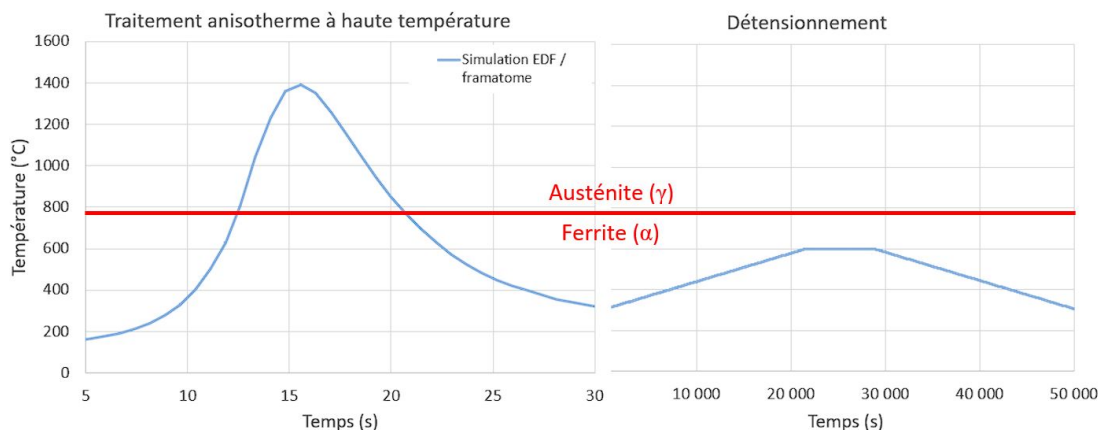


Figure 4.4 – Cycle anisotherme "haute température" : 1 passe de soudage dans la zone γ suivie d'un traitement de détensionnement.

La figure 4.4 représente un cycle anisotherme dit "haute température" dont la température maximale atteinte est de $T_{max} = 1400$ °C. Cette température est en effet la plus haute température atteignable à l'aide du simulateur Gleeble sans dégradation physique ou chimique des éprouvettes (sous argon). Une dégradation substantielle des éprouvettes et des thermocouples est observée au dessus de 1420 °C lors des essais à la Gleeble, et une fusion de l'échantillon se produit aux alentours des 1450 °C. Industriellement, cette température correspond à une zone très proche de la ligne de fusion pour laquelle la dureté ne doit pas être trop importante. Un seul cycle de soudage sera effectué car, en réalité, chaque cycle "efface" le cycle précédent.

Ce traitement peut être suivi d'un traitement de détensionnement (comme réalisé sur site) : chauffe à 590 °C pendant 6 h, suivi d'un palier isotherme à 590 °C pendant 2 h et d'un refroidissement à l'ambiante pendant 6 h.

4.2.2.2 Cycle anisotherme “basse température”

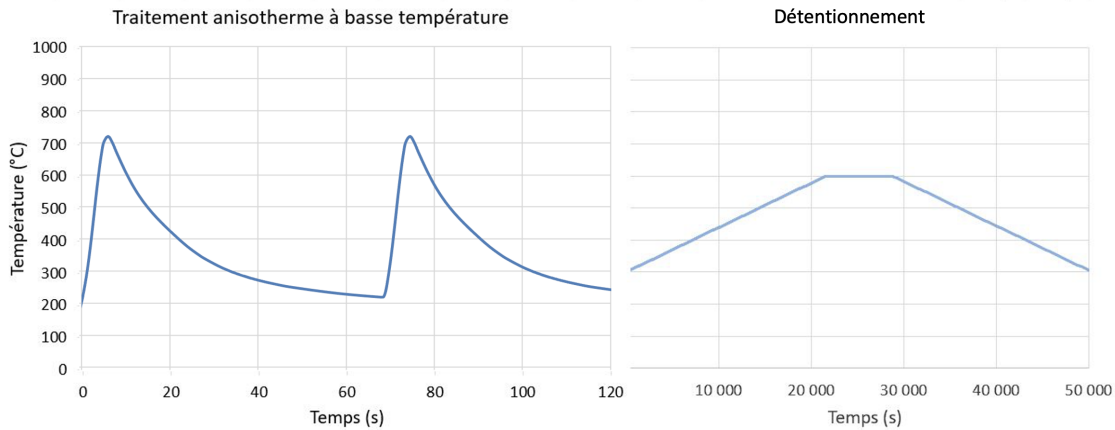


Figure 4.5 – Cycle anisotherme “basse température” : 2 passes de soudage dans la zone α suivies d’un traitement de détentionnement.

La figure 4.5 représente un cycle anisotherme dit “basse température” dont la température maximale atteinte est de $T_{max} = 720^{\circ}\text{C}$. Cette température a été déterminée lors d’essais de dilatométrie pour correspondre à la plus haute température possible sans formation de phase γ . Pour ce cycle, 2 passes de soudure seront réalisées, car lors de l’opération de soudage, plusieurs dizaines de cordons de soudage sont appliqués consécutivement, et on considère que seuls les deux derniers sont suffisamment proches pour avoir un effet sur la microstructure, les autres ne permettront pas d’atteindre des températures suffisamment élevées.

Ce traitement peut aussi être suivi d’un traitement de détentionnement (comme réalisé sur site) : chauffe à 590°C pendant 6 h, suivi d’un palier isotherme à 590°C pendant 2 h et d’un refroidissement à l’ambiante pendant 6 h).

4.2.3 Cycles thermiques pour la simulation

Toute une gamme de cycles de soudages à différentes températures (de 600 à 1500°C données fournies par EDF/Framatome) est simulée afin de mettre en évidence certaines tendances ou comportements sur la précipitation et les propriétés mécaniques.

Les figures 4.6 et 4.7 présentent les cycles simulés représentatifs d’un traitement avec une ou deux passes de soudage pour des distances allant de 0 à 4 mm de la ligne de fusion. Ces cycles sont issus des cycles réels subis par les tuyaux et servent de paramètres d’entrée de la simulation de la précipitation.

4.3 Implémentation du modèle de précipitation

La difficulté de cette simulation se situe dans la gestion de la transition entre la ferrite α et l’austénite γ . Les paramètres de diffusion, solubilités, ainsi que tous les autres

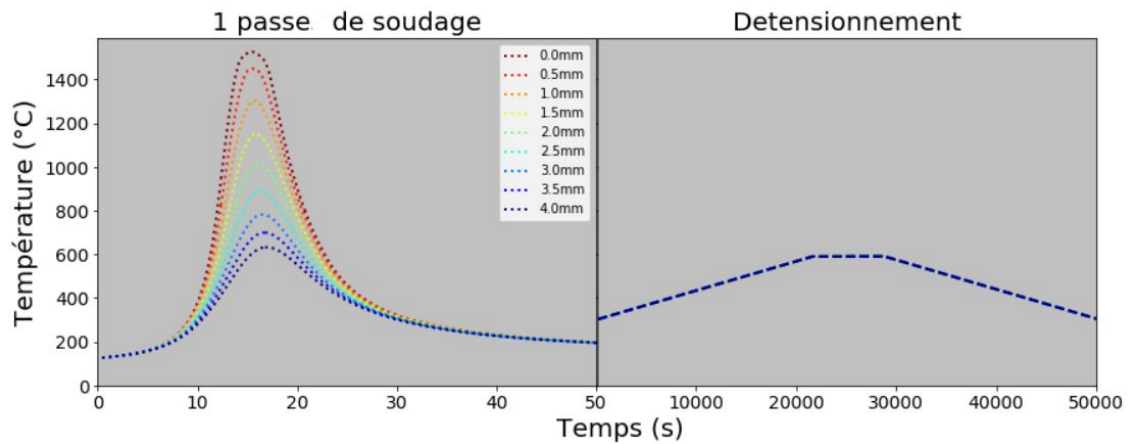


Figure 4.6 – Cycles simulés anisothermes “1 passe” suivis d’un traitement de détensionnement. Les positions correspondent à la distance à la ligne de fusion.

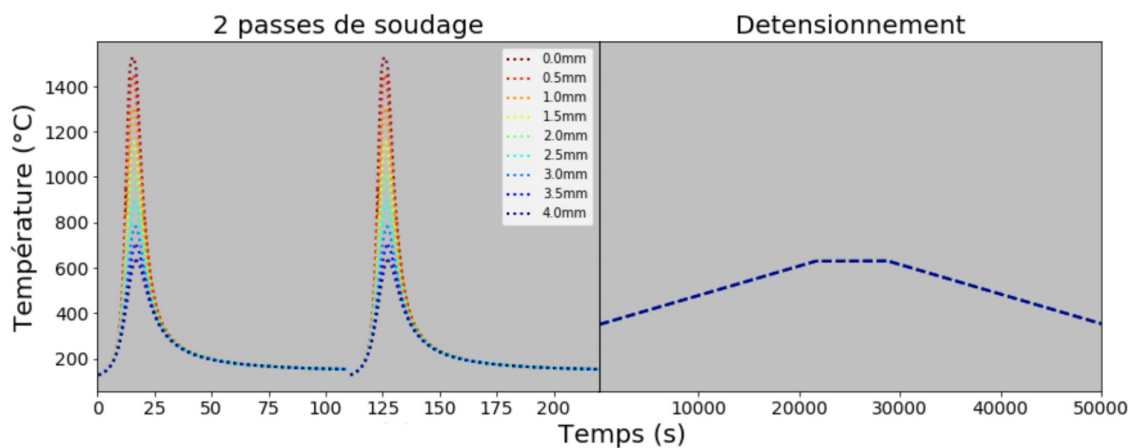


Figure 4.7 – Cycles simulés anisothermes “2 passes” suivis d’un traitement de détensionnement. Les positions correspondent à la distance à la ligne de fusion.

paramètres thermodynamiques dans les phases α et γ sont différents pour chaque type de précipité, et ont été déterminés dans le chapitre 3.

Pour simplifier les simulations, nous avons choisi de négliger la zone entre Ac1 (720 °C) et Ac3 (840 °C), en utilisant une unique valeur limite égale à $\frac{Ac1+Ac3}{2} = 780\text{ °C}$. Par conséquent, aucun échange de soluté n'a lieu entre les phases α et γ .

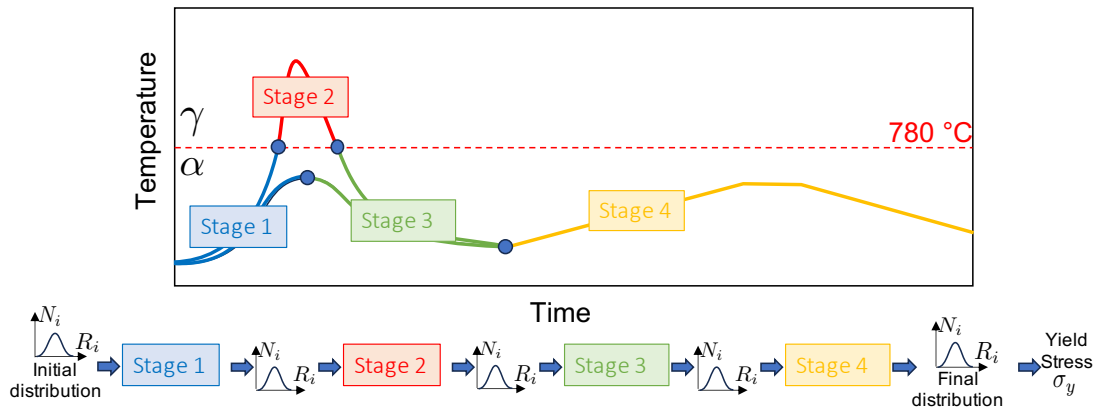


Figure 4.8 – Déroulement pas à pas des différentes étapes de simulation. La distribution de tailles de précipitation de l'état BdR sert de paramètre d'entrée du modèle. Chaque étape de simulation utilise la distribution de tailles de précipités de l'étape précédente comme paramètre d'entrée.

La figure 4.8 présente le déroulement des différentes étapes de simulation. La distribution de tailles des précipités de l'état Brut de Réception (caractérisée au chapitre 2) est utilisée comme paramètre d'entrée du modèle. Chaque étape de simulation utilise la distribution de tailles de précipités obtenue à l'étape précédente. A partir de la distribution finale, il est possible d'estimer la limite d'élasticité.

Les paramètres de simulation (produits de solubilité, coefficients de diffusion) de l'étape 2 (austénite) sont différents de ceux des étapes 1, 3 et 4 (ferrite).

Dans le cas de simulation à deux passes de soudage, les cycles 1, 2 et 3 sont répétés deux fois.

4.4 Résultats expérimentaux

L'objectif de cette partie est d'être capable de reproduire les évolutions des états de précipitation et des états micro-structuraux expérimentalement pour les deux traitements caractéristiques présentés plus haut.

Les matériaux étudiés (référence, V, Nb, NbV) sont initialement à l'état brut de réception (ferrito-perlitique) : ils ont déjà une histoire thermique, qui est détaillée et caractérisée au chapitre 2.

Les éprouvettes utilisées pour ces essais sont relativement massives ($10 \times 10 \times 100\text{ mm}^3$), les éprouvettes de résilience ont une taille usuelle de 55 mm de long pour

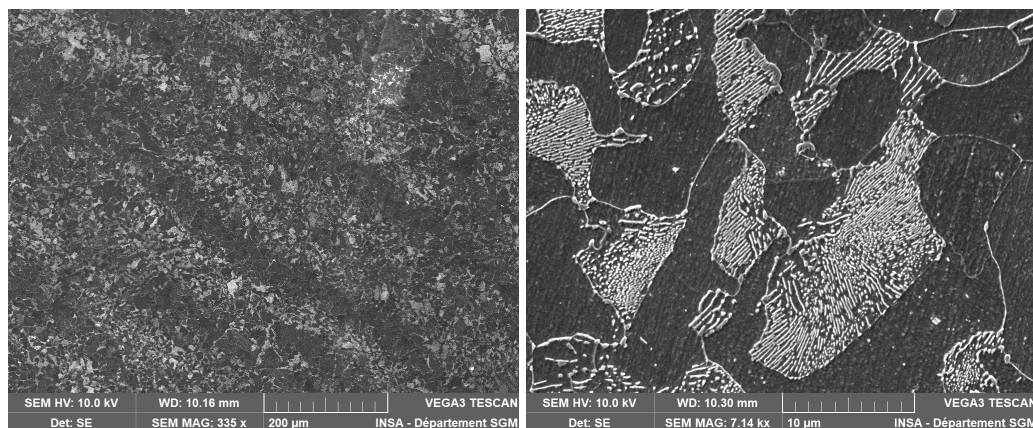
respecter la norme, mais pour assurer un gradient thermique sur une plage centrale supérieure à 20 mm, les dimensions ont été modifiées. De plus, la zone centrale de l'éprouvette est chauffée par effet joule, rendant impossible le traitement d'une éprouvette déjà pré-entaillée.

4.4.1 Cycle thermique "basse température"

Rappelons que les cycles thermiques anisothermes basse température (représentés figure 4.5(a)) qui consistent à monter à 2 reprises à 720 °C sont effectués à la Gleeble en raison des vitesses de chauffe (100 °C/s) difficilement atteignables dans un four classique. Le traitement de détentionnement (à 590 °C) (représenté figure 4.5(b)) qui suit les premiers cycles à 720 °C a été fait (sous vide) par EDF sur le site des Renardières, afin d'avoir des conditions similaires à celles observées sur site.

Il est nécessaire de caractériser la micro-structure obtenue à la suite de ces traitements. Une coalescence de la perlite lamellaire en perlite globulaire est attendue, sans modification sur la phase ferritique, ainsi qu'une faible précipitation des carbonitrides.

4.4.1.1 Microstructure à l'échelle des phases



(a) Micro-structure ferrito-perlitique en bande. (b) Micro-structure ferrito-perlitique zoomée 20×.

Figure 4.9 – Observation de la microstructure ferrito-perlitique après 2 passes du traitement anisotherme basse température (à 720 °C) sur l'alliage NbV

La microstructure des éprouvettes NbV après les deux cycles anisothermes à 720 °C est représentée figure 4.9. La microstructure est similaire à celle du matériau brut de réception. La phase perlitique montre des signes de globularisation lors de ce traitement thermique. Le taux de ferrite perlitique/globulaire est difficile à estimer et n'a pas une grande incidence sur les propriétés mécaniques finales.

La microstructure des différents alliages modèles ne présente pas de différence à l'échelle du MEB. Pour ce qui est de la précipitation, une caractérisation au MET est

nécessaire.

4.4.1.2 Alliage Nb

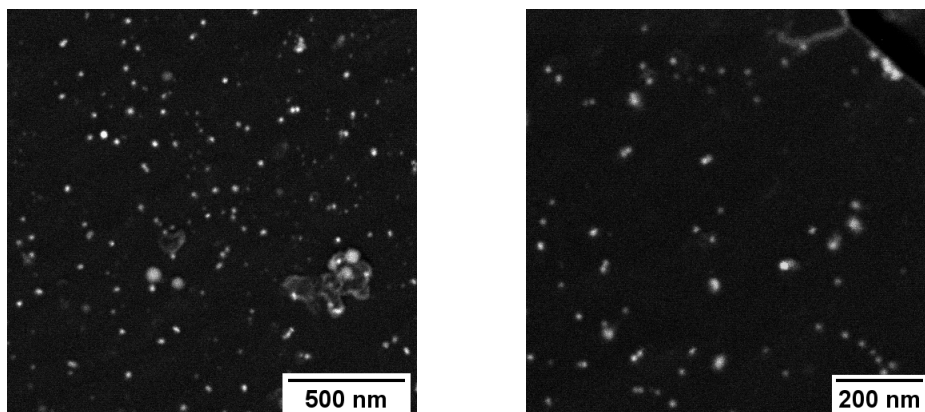


Figure 4.10 – Carbonitrures (NbC) à l'issue du traitement anisotherme 2 passes (MET HAADF).

La figure 4.10, présente les images MET-HAADF sur l'alliage Nb après 2 cycles anisothermes basse température à 720 °C.

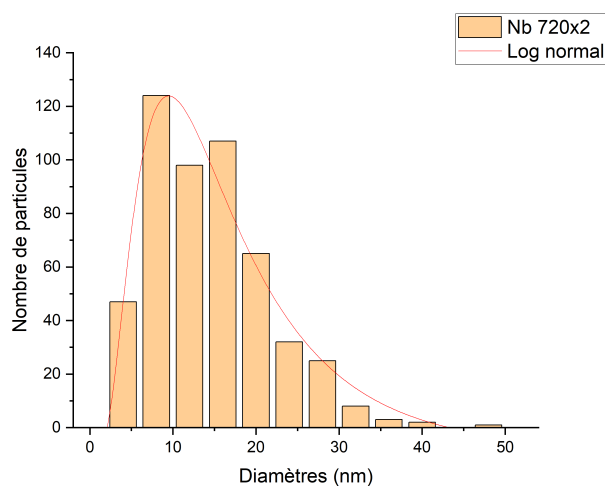


Figure 4.11 – Distribution de tailles de particules sur l'alliage Nb après deux traitements de soudage à 720 °C consécutif à partir de l'état brut de réception (512 précipités).

L'analyse des clichés effectués au MET permet d'estimer la distribution de tailles de particule de carbure de niobium représentée à la figure 4.11.

La loi log-normale utilisée comme ajustement est centrée sur 14.6 nm de diamètre, la distribution de tailles des précipités est très proche de l'état brut de réception (fi-

gure 2.27 (a)) qui était centrée sur 14 nm. L'effet du traitement de soudage à cette température ne semble pas avoir d'influence sur la précipitation des carbures de niobium.

4.4.1.3 Alliage V

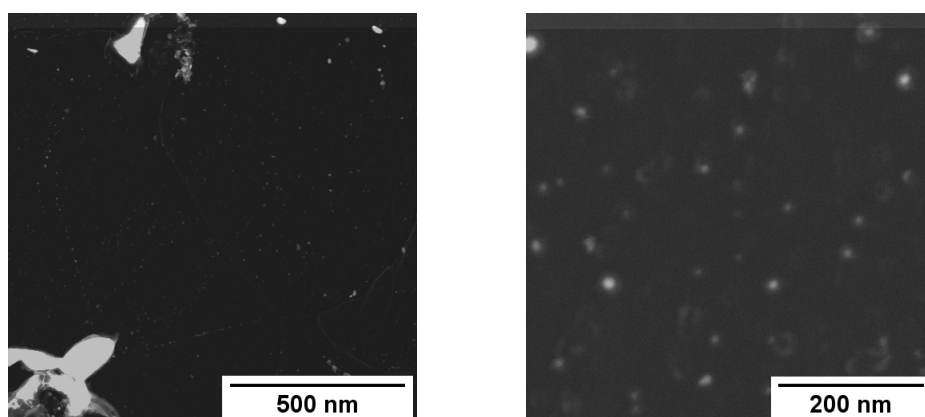


Figure 4.12 – Carbonitrures dans la ferrite à l'issue du traitement anisotherme 2 passes basse température (MET-HAADF).

La figure 4.12, présente les images MET-HAADF réalisées sur l'alliage V après 2 cycles basse température à 720 °C.

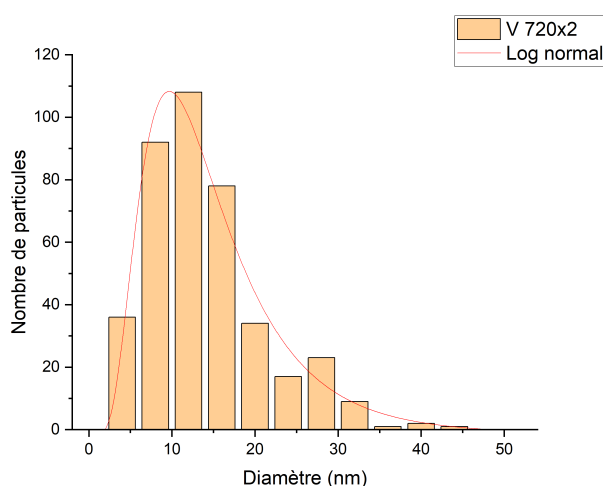


Figure 4.13 – Distribution de tailles de précipités sur l'alliage V après deux traitements de soudage anisotherme basse température à 720 °C (401 précipités)

L'analyse des clichés effectués au MET permet d'estimer la distribution de tailles de particule de carbures de niobium représentée à la figure 4.13.

La loi log-normale est centrée sur 13.0 nm de diamètre, la distribution de tailles des précipités est également très proche de son état brut de réception (figure 2.27 (b)) qui

était centrée sur 13 nm. L'effet du traitement de soudage à cette température ne semble pas non plus avoir d'effet sur la précipitation des carbures de vanadium.

4.4.1.4 Alliage NbV

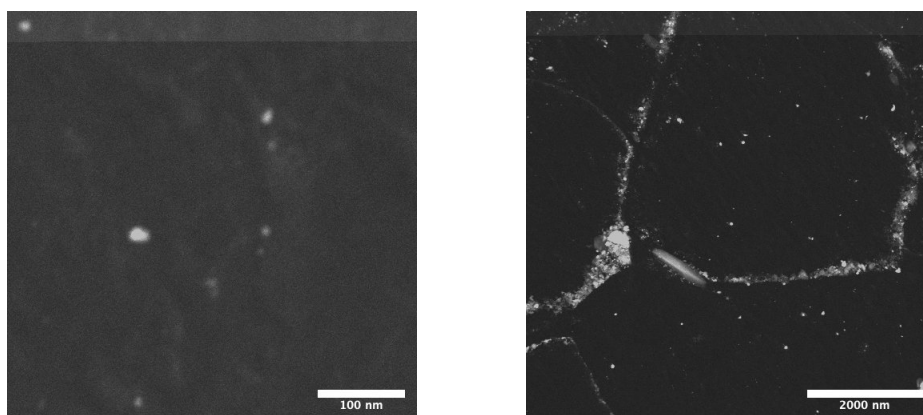


Figure 4.14 – Carbonitrides (Nb,V)C observés à l'issue du traitement basse température (MET-HAADF).

La figure 4.14 présente les images MET-HAADF sur l'alliage NbV après 2 cycles anisothermes basse température à 720 °C.

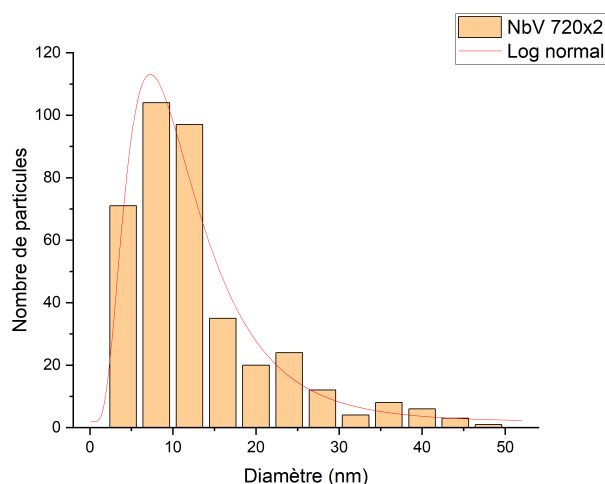


Figure 4.15 – Distribution de tailles de précipités sur l'alliage V après deux traitements de soudage anisotherme basse température à 720 °C (385 précipités)

L'analyse des clichés effectués au MET permet d'estimer la distribution de tailles de particule de carbure de niobium représentée à la figure 4.13.

La loi normale est centrée sur 10.8 nm de diamètre, la distribution de tailles des précipités est également très proche de son état brut de réception (voir figure 2.27 (c)) qui

était centrée sur 11 nm. Ici encore, l'effet du traitement de soudage à cette température semble avoir peu d'effets sur la précipitation des carbures de Niobium/vanadium.

Le résultat des observations des carbonitrures de vanadium et de niobium au MET montre le cas particulier d'une précipitation au niveau des joints de grains. La population de précipités initialement présente à l'état brut de réception ne semble pas avoir subi de changement de composition.

4.4.1.5 Effet du cycle de détentionnement à 590 °C

Les observations au Microscope Optique et au MEB ne montrent pas de changement de microstructure des phases à l'issue du traitement de détentionnement. De même, les précipités analysés dans les trois alliages ont des distributions similaires (non représentées) à celles avant détentionnement. Une importante différence est cependant apparue : la présence de petits précipités sur les alliages V, Nb et NbV (d'un diamètre inférieur à 5 nm) en quantité importante, mais difficilement imageables et quantifiables précisément, car à la limite de résolution du MET conventionnel utilisé dans cette étude.

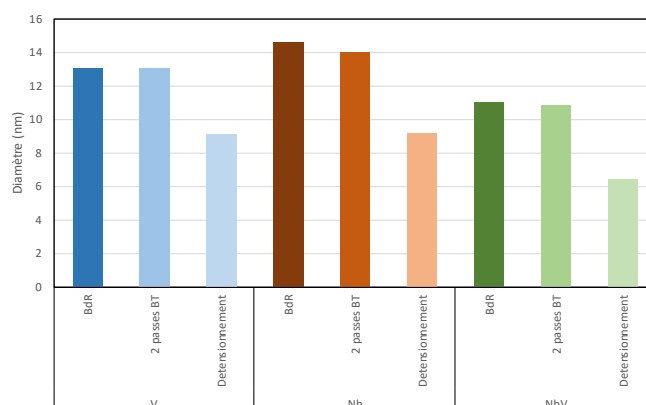


Figure 4.16 – Évolution des diamètres moyens des précipités entre l'état Brut de Réception, après le traitement anisotherme basse température 2 passes et après le détentionnement.

La figure 4.16 montre l'évolution des diamètres moyens des précipités entre l'état Brut de Réception, après le traitement anisotherme basse température 2 passes et après le détentionnement. La taille des précipités n'est pas modifiée par le traitement anisotherme basse température 2 passes. Par contre, l'apparition de nombreux très petits précipités après le traitement de détentionnement fait baisser le diamètre moyen. Notons que cette baisse ne peut pas être vraiment quantifiée car les nouveaux précipités sont à la limite de résolution du MET.

4.4.1.6 Résilience

Une campagne d'essais de résilience a été menée sur les 4 alliages modèles après les 2 cycles anisothermes basse température (avec ou sans détentionnement).

Trois températures cibles (-20°C , 0°C et 20°C) ont été utilisées pour les essais de résilience. Chaque essai a été réalisé 3 fois; soit un total de 72 échantillons.

Les éprouvettes (de $10 \times 10 \times 100 \text{ mm}^3$) traitées thermiquement sont ensuite à nouveau usinées pour correspondre à une dimension requise par la norme ISO 148-1 :2016 ($10 \times 10 \times 55 \text{ mm}^3$, avec une entaille en V)

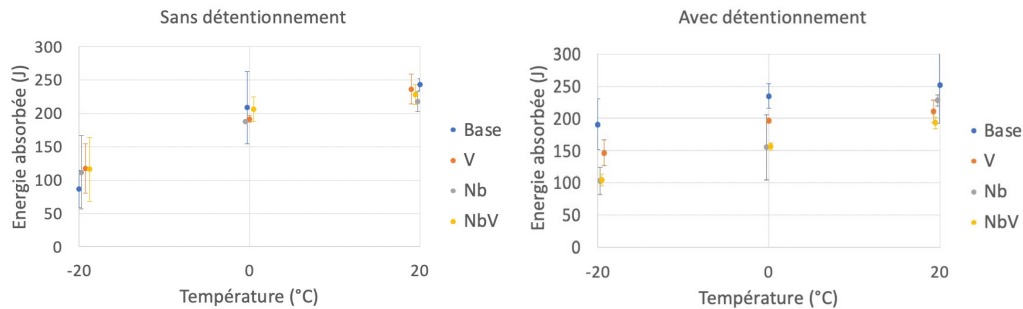


Figure 4.17 – Énergie absorbée lors des essais de résilience en fonction de la température pour les différents alliages modèles.

La figure 4.17 présente toutes les valeurs de résilience obtenues. Toutes ces valeurs restent au dessus de la limite d'exclusion de rupture (EDR). Il n'y a donc aucune composition qui poserait éventuellement des problèmes de non conformité stricte.

Lors des deux premiers cycles à 720°C , les points obtenus pour chacun des 4 alliages modèles ne permettent pas de conclure quant à l'effet des éléments de microalliage sur les propriétés en résilience du matériau. La microstructure des phases semblerait être un paramètre de premier ordre par rapport à la précipitation sur la résilience.

Le traitement de détentionnement semble avoir une influence non négligeable sur les propriétés en résilience finale de ces alliages. Tous les alliages contenant des éléments de microalliages voient leur énergie absorbée lors de la rupture à -20 et 20°C diminuer après le traitement de détentionnement. Les alliages modèles contenant du niobium semblent les plus touchés par ce phénomène. Cependant, les écart-types sont importants et il convient d'être prudent sur l'interprétation de ces résultats.

4.4.1.7 Conclusions sur le traitement anisotherme basse température

L'effet des deux premiers cycles thermiques à 720°C sur les états de précipitation semble négligeable.

Le cycle de détentionnement semble induire une précipitation très fine en complément de celle existant avant.

Le traitement de détentionnement induit une diminution des énergies de rupture lors des essais de résilience pour les nuances contenant des éléments de microalliage.

4.4.2 Cycle thermique “haute température”.

L'étude expérimentale d'une passe de soudage proche de la ligne de fusion représente un défi technique. Les vitesses de chauffe et de refroidissement sont importantes (plus de 200 °C/s, irréalisables dans un four classique).

Le laboratoire MATEIS dispose d'un simulateur thermo-mécanique Gleeble permettant de chauffer par effet joule jusqu'à 10 000 °C/s par le passage de 700 A (au maximum). La vitesse de refroidissement imposée de 200 °C/s limite cependant la taille des échantillons. La trempe à l'eau étant trop brutale, il a été décidé de tremper sous argon pulsé. Les éprouvettes usinées pour les essais de résilience ($10 \times 10 \times 100 \text{ mm}^3$) sont trop massives pour être refroidies à la vitesse nécessaire sous argon pulsé. Les essais présentés ci dessous ont été faits avec des éprouvettes d'épaisseur réduite $1 \times 10 \times 100 \text{ mm}^3$.

4.4.2.1 Microstructure à l'échelle des phases

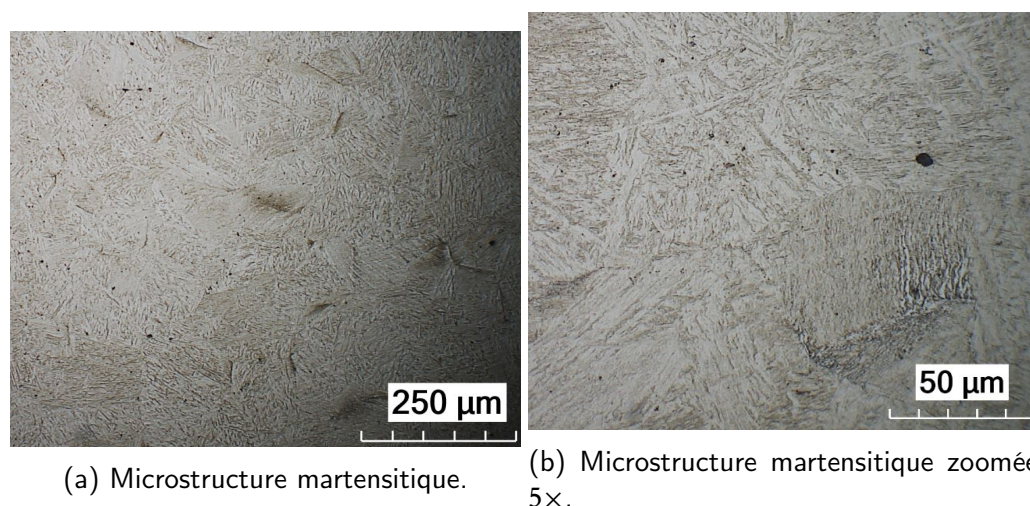


Figure 4.18 – Observation MEB de la microstructure martensitique après 1 passe du traitement anisotherme haute température (à 1400 °C) sur l'alliage NbV

La microstructure des éprouvettes NbV après le cycle anisotherme haute température à 1400 °C est représentée figure 4.18. La microstructure est 100% martensitique.

La microstructure des différents alliages modèles ne présente pas de différence à l'échelle du MEB. Pour ce qui est de la précipitation, une caractérisation au MET est nécessaire.

4.4.2.2 Précipitation

Sur toutes les répliques des alliages V, Nb et NbV observées au MET-HAADF réalisées à l'issue du traitement anisotherme haute température, aucun carbo-nitride de Nb/V n'a été détecté.

Le traitement anisotherme haute température a donc pour effet de dissoudre l'intégralité des précipités présents à l'état Brut de Réception dans tous les alliages étudiés.

Après détentionnement, comme pour le traitement anisotherme basse température, on observe une précipitation très fine de carbonitrides à la limite de résolution du MET. Aucune quantification de la taille, chimie ou densité de précipité n'ont été possible au raison de leur très faible taille.

4.4.3 Dureté

Des mesures de dureté vickers (10 kg) ont été réalisées avant et après détentionnement des éprouvettes traitées à la Gleeble.

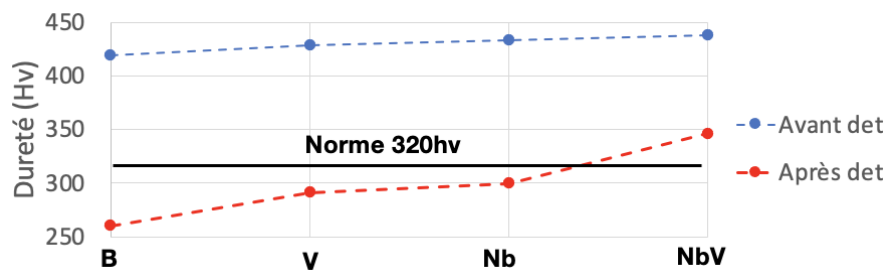


Figure 4.19 – Duretés mesurées pour les 4 alliages modèles avant et après détentionnement pour un cycle anisotherme haute température.

La figure 4.19 présente la moyenne des 6 duretés mesurées pour les 4 alliages modèles avant et après détentionnement. Sur cette figure, est aussi représentée la norme à ne pas dépasser (NF EN ISO 15614-1), imposée par l'autorité de sûreté nucléaire (320 Hv). Le traitement de détentionnement qui fait revenir la martensite joue un rôle très bénéfique. Cependant, l'alliage NbV reste trop dur, même après ce traitement. Rappelons ici que l'alliage NbV a des teneurs en éléments d'alliage supérieures à celles des alliages couramment utilisés, et notamment le P355NH.

Les duretés obtenues suite au premier cycle à 1400 °C ne semblent pas être altérées par les éléments de microalliage, qui doivent être principalement dissous dans la matrice. L'hypothèse de la dissolution globale de tous les précipités semble confirmée.

4.4.4 Conclusions sur le traitement anisotherme haute température

Le traitement anisotherme haute température 1 passe donne lieu à une microstructure 100% martensitique.

Ce traitement dissout l'intégralité des précipités présents à l'état brut de réception.

Les duretés mesurées à l'issue de ce traitement sont toutes au-dessus de la norme imposée par l'autorité de sûreté nucléaire.

Le traitement de détentionnement donne lieu à une précipitation fine, qui n'a pas été quantifiée dans le cadre de cette étude.

Ce traitement permet aussi de diminuer significativement les duretés des tous les alliages.

4.5 Résultats des simulations

Le chapitre III isotherme 3 a permis la calibration du modèle de précipitation avec un nombre important de données expérimentales. Tous les coefficients et valeurs obtenus lors de cette étape servent de données d'entrée pour le modèle en anisotherme présenté dans cette partie.

Cette section va décrire : (i) les résultats des simulations (précipitation et mécanique) pour l'alliage NbV avec un cycle haute température (à titre d'exemple, paragraphe 4.5.1), (ii) l'effet de la distance à la ligne de fusion, où les cinétiques de précipitation et de durcissement seront discutées pour une dizaine de distances à la ligne de fusion (paragraphe 4.5.2), (iii) la comparaison des simulations des rayons des précipités avec ceux mesurés sur les différents alliages et traitements (paragraphe 4.5.3), et, (iv) une discussion qui compare et reprend l'ensemble des résultats expérimentaux décrits au début de ce chapitre avec les simulations (paragraphe 4.5.4).

4.5.1 Alliage NbV (traitement haute température)

Dans cette section, nous allons présenter à titre d'exemple, tous les résultats des simulations sur l'alliage NbV pendant un traitement haute température (1 passe et détentionnement). L'évolution des différents paramètres de sortie du modèle (rayon moyen, densité, fraction volumique, durcissement) sera montrée et commentée.

La figure 4.20 montre l'évolution du rayon moyen, de la fraction volumique et de la densité des précipités NbC et VC. Rappelons que l'état initial (brut de réception) a été caractérisé au chapitre 2. Le rayon, la fraction volumique et la densité des précipités NbC et VC chutent à 0 lors de la montée en température. Les VC se dissolvent totalement autour de 1000 °C alors que les NbC se dissolvent également, mais à une température d'environ 1200 °C. La diffusion des espèces chimiques V et Nb est suffisamment importante lors de la montée pour permettre la mise à l'équilibre thermodynamique (dissolution totale).

Il est intéressant de noter qu'une précipitation partielle apparaît lors du refroidissement. Cependant cette re-précipitation (dans la ferrite) conduit à des rayons très faibles (de l'ordre du nm) pour les nouveaux précipités formés, formant ainsi plusieurs population de précipités de tailles différentes. Ceci est dû à un taux de germination relativement faible (en terme de cinétique) qui ne permet pas d'atteindre l'équilibre thermodynamique pendant la descente. A l'issue du traitement anisotherme haute température, l'alliage NbV a donc un potentiel de précipitation encore important.

La figure 4.21 montre l'effet du traitement de détentionnement sur les évolutions des rayons, fractions volumiques et densités des précipités VC et NbC. Lors de la montée en température, on observe d'abord une germination de VC et NbC qui conduit à une augmentation des densités de précipités et à un léger abaissement des rayons moyens

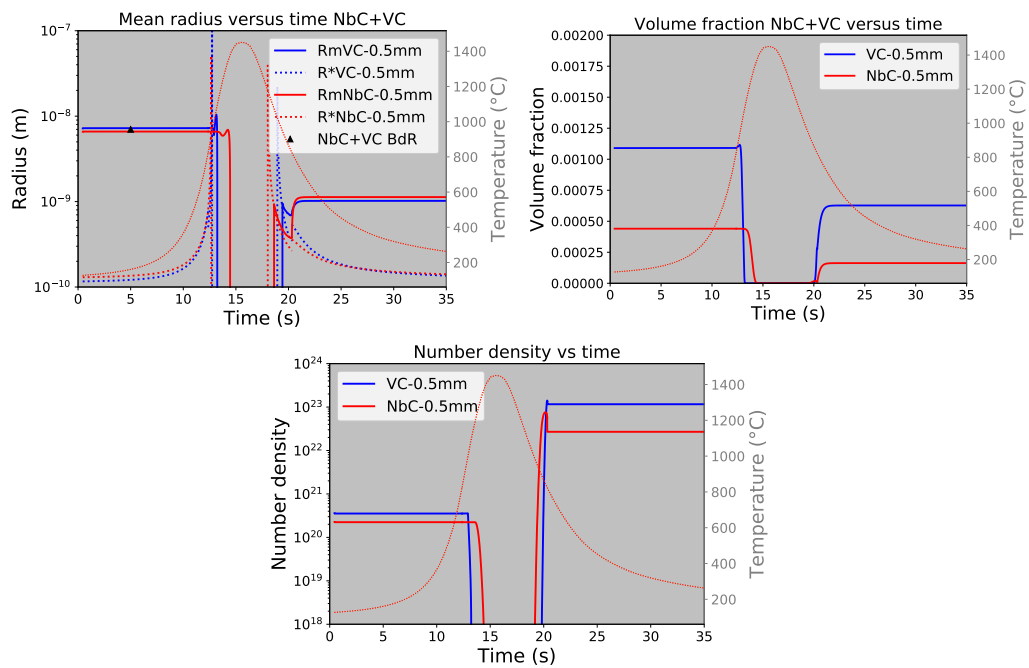


Figure 4.20 – Évolution de l'état de précipitation des NbC et VC de l'alliage NbV pendant le traitement anisotherme à haute température.

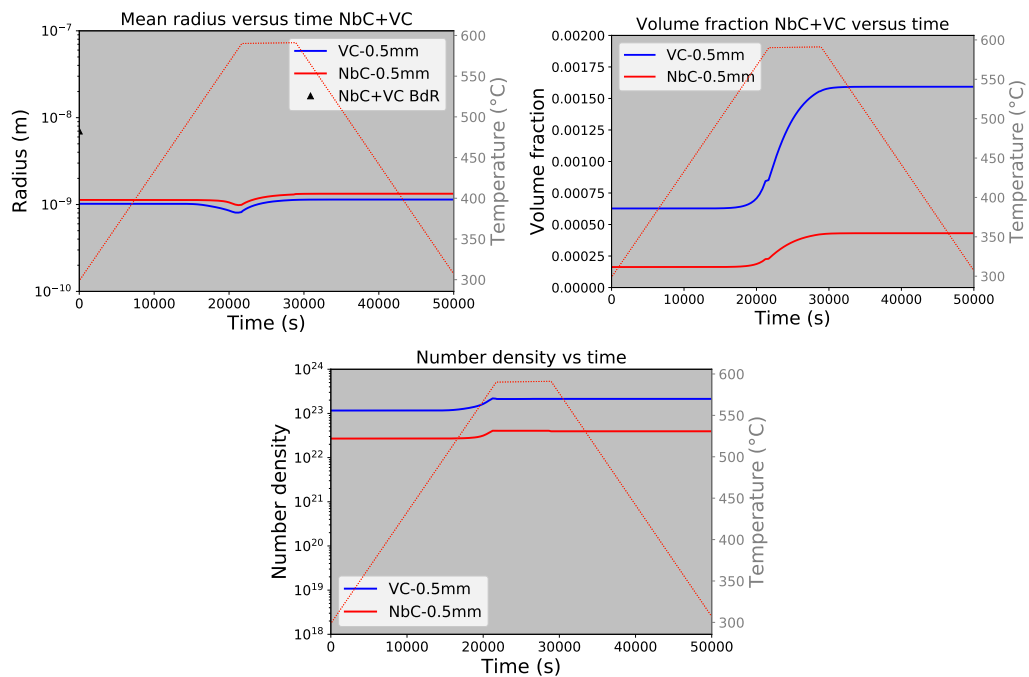


Figure 4.21 – Évolution de l'état de précipitation des carbures de niobium et vanadium lors du traitement de détournement après le traitement à haute température

(les nouveaux précipités germent à un rayon plus petit que ceux existants, faisant ainsi baisser la moyenne). Ensuite, la croissance de ces précipités conduit à une augmentation importante des fractions volumiques qui atteignent quasiment les fractions volumiques d'équilibre. Ainsi, le détentionnement permet une précipitation totale des carbonitrides de Nb et V qui avaient été totalement dissous pendant la montée et partiellement re-précipités pendant la descente.

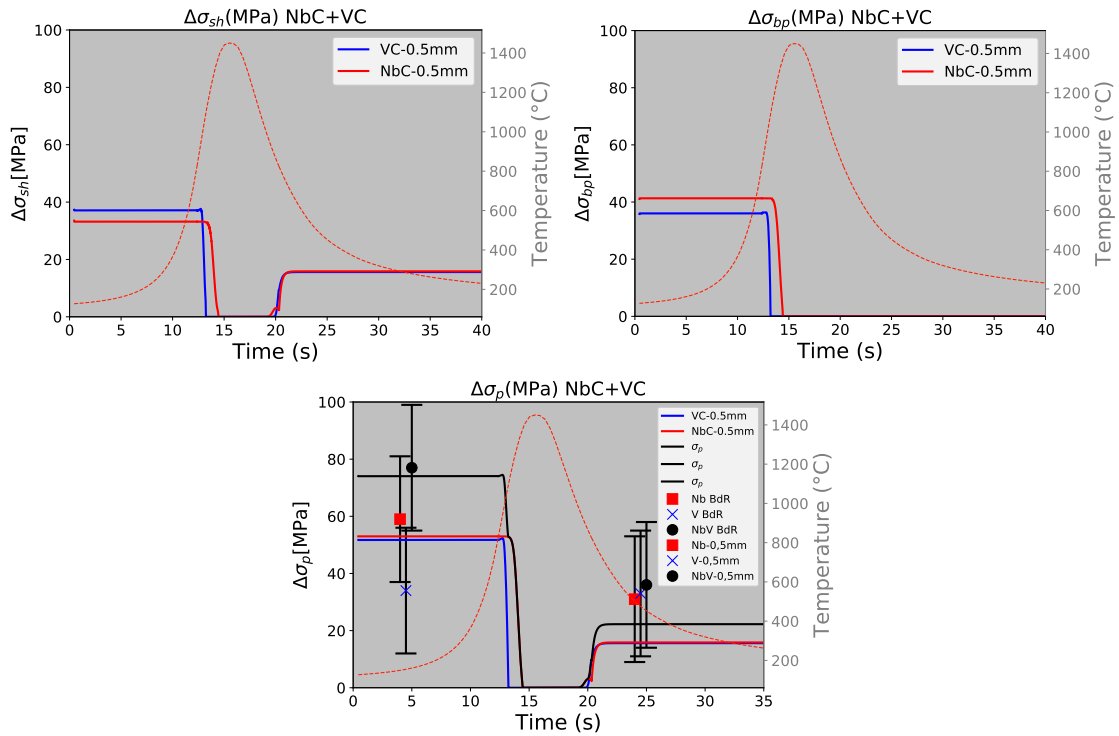


Figure 4.22 – Évolution des différentes contributions à la limite d'élasticité pour l'alliage NbV pendant le traitement anisotherme à haute température.

La figure 4.22 présente la contribution du cisaillement et du contournement à la limite d'élasticité pour l'alliage NbV pendant le traitement anisotherme à haute température.

Les duretés mesurées à l'état brut de réception (transformées en limite d'élasticité grâce à l'équation 2.4) ont permis de remonter à la contribution des précipités dans cet état en supposant que la contribution liée aux précipités est donnée par l'écart de dureté entre l'alliage NbV et l'alliage sans élément d'alliage selon la relation :

$$\Delta\sigma_{p,NbV}^{\text{exp}} = 2.24 \text{ MPa/Hv} (d_{\text{NbV}} - d_B) \quad (4.1)$$

Sur la figure 4.22, un relativement bon accord entre le durcissement expérimental et celui prédit par le modèle mécanique à l'état brut de réception sur l'alliage NbV est observé. Les durcissements expérimentaux sur les alliages Nb et V ont également été reportés et on observe aussi un bon accord avec les contributions des précipités NbC et VC.

Logiquement, le durcissement lié aux précipités chute lors de la dissolution des précipités, puis réapparaît lors de la re-précipitation. Notons que les précipités à l'issue du traitement anisotherme sont plus petits qu'à l'état brut de réception et que la contribution du mécanisme du contournement disparaît intégralement après le traitement anisotherme.

À l'issue du traitement anisotherme haute température, les alliages modèles sont tous à l'état martensitique, mais la contribution expérimentale des précipités peut à nouveau être calculée grâce à l'équation 4.1.

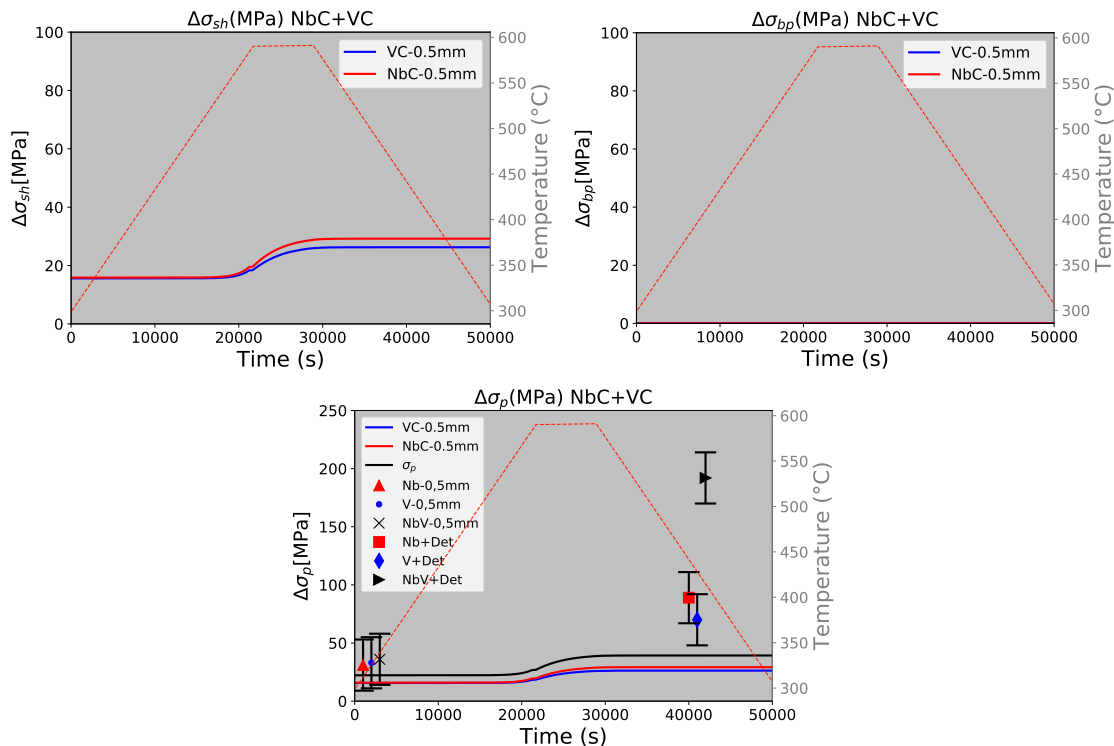


Figure 4.23 – Évolution des différentes contribution à la limite élastique pour les alliages Nb et V

La figure 4.23 présente la contribution du cisaillement et du contournement sur la limite d'élasticité de l'alliage NbV lors du détentionnement.

Les données expérimentales sont reportées sur la figure en utilisant l'équation 4.1. Avant détentionnement, les résultats sont identiques à ceux après le traitement anisotherme précédent et l'accord modèle-expérience est correct. Par contre, après détentionnement, on observe un fort désaccord entre expérience et simulation. La simulation prévoit une augmentation de dureté liée aux éléments d'alliages relativement modeste alors que l'expérience montre un effet très marqué d'augmentation de dureté liée à la présence d'éléments d'alliages. On peut donc conclure que le durcissement lié aux précipités n'est pas directement lié à l'interaction entre dislocations et précipités (hypothèse de notre modèle de durcissement), mais est probablement plutôt liée à un effet indirect d'inter-

action entre les précipités et la microstructure : le grossissement des lattes de martensite lors du vieillissement est influencé par la présence de précipités (mécanisme de type Zener d'interaction entre précipités et joints de lattes au cours du vieillissement).

4.5.2 Effet de la distance à la ligne de fusion (exemple de l'alliage V)

Dans cette section, nous allons présenter et décrire l'effet de la distance à la ligne de fusion sur l'état de précipitation et les propriétés mécaniques de l'alliage V. Le vanadium étant présent en plus grande quantité que le niobium, il a été décidé (pour illustrer les différentes zones de comportement) de ne présenter que les résultats liés à la précipitation des carbures de vanadium en fonction de la distance à la ligne de fusion dans ce chapitre IV. Les résultats concernant la précipitation dans les alliages Nb et NbV sont présentés en annexe C.

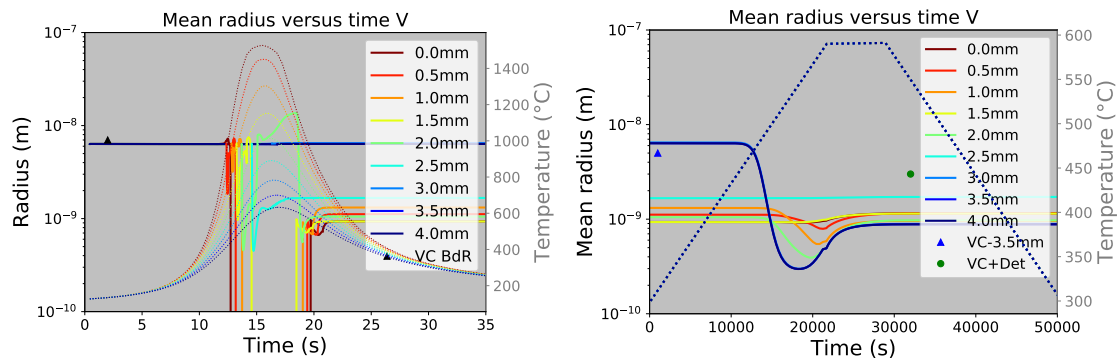


Figure 4.24 – Évolution du rayon moyen des carbures de vanadium en fonction de la distance à la ligne de fusion dans l'alliage V au cours de l'opération de soudage.

La figure 4.24 représente l'évolution du rayon moyen des carbures de vanadium en fonction de la distance à la ligne de fusion dans l'alliage V au cours de l'opération de soudage. Près de la ligne de fusion, le traitement de soudage dissout totalement les précipités, puis une re-précipitation est observée. Loin de la ligne de fusion, les précipités restent inchangés. Pour des distances intermédiaires, on observe des évolutions plus complexes pour lesquelles il faut analyser les fractions volumiques et densités de précipités.

Pendant le traitement de détachement, seuls les rayons loin de la ligne de fusion diminuent à cause de la germination de petits précipités.

Cette figure confirme toutes les tendances présentées précédemment : (i) dissolution totale puis re-précipitation près de la ligne de fusion ; (ii) état de précipitation inchangé loin de la ligne de fusion ; (iii) précipitation jusqu'à l'équilibre thermodynamique lors du détachement ; (iv) à une distance de 2.5 mm correspondant à une température d'environ 800 °C, la précipitation est maximale à l'issue du traitement de soudage, laissant une force motrice trop faible pour re-précipiter pendant le traitement de détachement, ce qui conduit à des précipités plus massifs et moins nombreux.

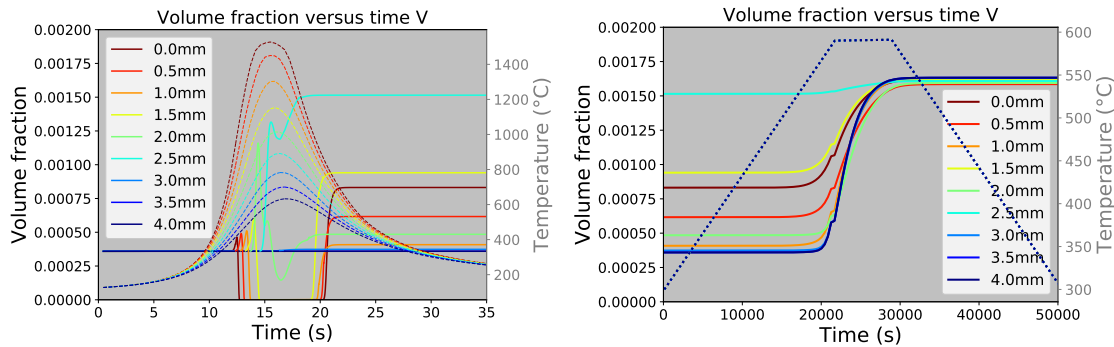


Figure 4.25 – Évolution de la fraction volumique de carbures de vanadium en fonction de la distance à la ligne de fusion dans l’alliage V au cours de l’opération de soudage.

La figure 4.25 représente l’évolution de la fraction volumique de carbures de vanadium en fonction de la distance à la ligne de fusion dans l’alliage V au cours de l’opération de soudage. On voit toujours les deux tendances déjà analysées précédemment : dissolution totale et re-précipitation près de la ligne de fusion (la re-précipitation est d’autant plus massive que la descente est lente), et état de précipitation inchangé loin de la ligne de fusion. Les distances intermédiaires (e.g. 2.5 mm) montrent une germination/croissance/coalescence qui conduit à un état de précipitation maximal.

Lors du détentionnement, on observe une précipitation d’autant plus massive que l’on est loin de l’équilibre. Les états de précipitation pour toutes les distances tendent ainsi tous vers le même équilibre thermodynamique.

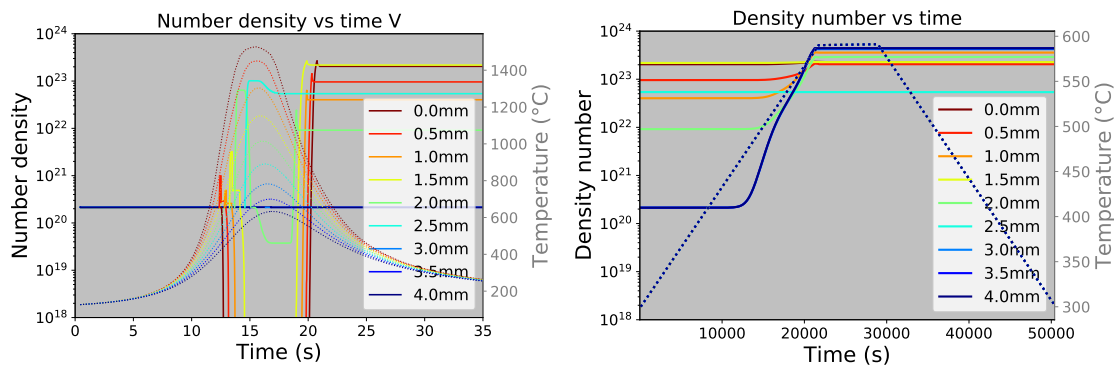


Figure 4.26 – Évolution de la densité de carbures de vanadium en fonction de la distance à la ligne de fusion dans l’alliage V au cours de l’opération de soudage.

La figure 4.26 représente l’évolution de la densité de carbures de vanadium en fonction de la distance à la ligne de fusion dans l’alliage V au cours de l’opération de soudage.

La figure 4.27 présente l’évolution des contributions du cisaillement (sh) et du contournement (bp) au durcissement des précipités pendant une opération de soudage sur l’alliage V. Près de la ligne de fusion, la dissolution totale des précipités annule le durcissement, et la re-précipitation lors de la descente en température redonne une partie de

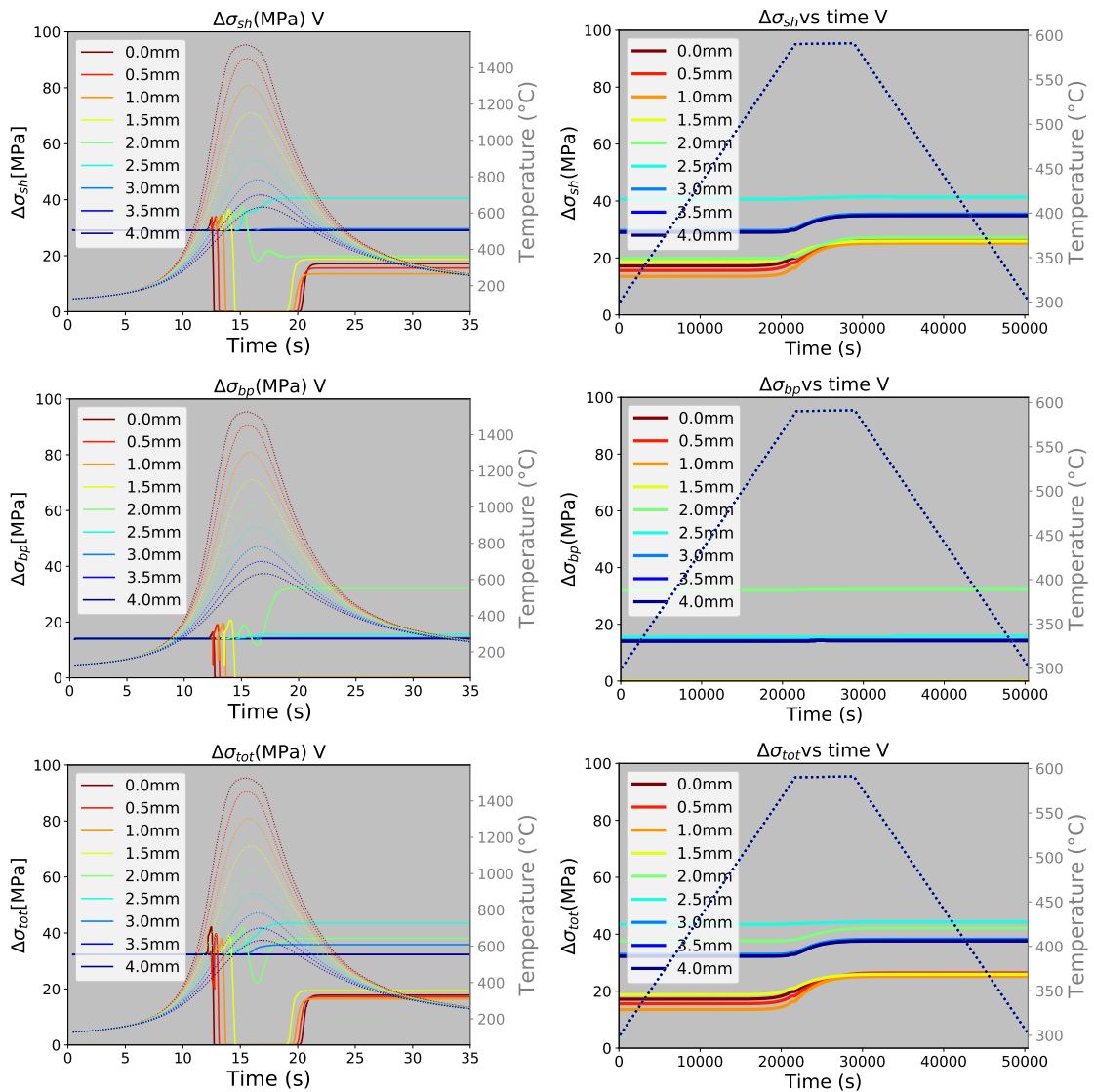


Figure 4.27 – Évolution des contributions du cisaillement (sh) et du contournement (bp) au durcissement des précipités pendant une opération de soudage sur l'alliage V.

la dureté initiale. Loin de la ligne de fusion, le durcissement reste inchangé. Pour les distances intermédiaires, l'augmentation du rayon moyen lors du traitement anisotherme conduit à une dureté plus élevée, qui reste plus importante même après le détentionnement. La singularité observée pour les distances intermédiaires (non dissolution et croissance des précipités) se traduit par un durcissement plus important.

La figure 4.28 présente une synthèse des résultats précédents avant et après détentionnement pour l'alliage V. La lecture de ces différentes courbes permet de mettre en évidence plusieurs tendances lors du traitement thermique anisotherme de soudage :

- pour les distances proches de la ligne de fusion (0.0 à 2 mm), une forte densité de précipités avec un rayon faible et une fraction volumique modérée sont formés (entre la moitié et le tiers du potentiel de précipitation).
- pour les distances 2.0 et 2.5 mm des phénomènes de coalescence et de croissance avec une forte fraction volumique précipitée et une dureté maximale sont observés.
- pour les distances les plus éloignées (3.0 à 4.0 mm), la fraction volumique, le rayon moyen et la densité volumique restent relativement inchangés.
- l'effet de plusieurs passes sur l'état de précipitation va avoir pour conséquence d'exacerber les phénomènes thermodynamique déjà présent lors de la première passe.

L'étape de détentionnement semble avoir plusieurs effets bien marqués :

- pour l'ensemble des distances (de 0 à 4.0 mm), on observe une densité de précipités plus importante à l'issue du traitement de détentionnement.
- pour les distances comprises entre 0 et 2.5 mm, le détentionnement a pour effet d'augmenter la fraction volumique précipitée jusqu'à atteindre l'équilibre.
- à 2.5 mm, la presque totalité de la fraction volumique ayant déjà précipité lors du précédent traitement thermique, le détentionnement n'a presque pas d'effet. La dureté à cette distance reste maximale après le détentionnement.
- pour les distances les plus éloignées (3.0 à 4.0 mm), pouvant être assimilé au métal de base le détentionnement semble avoir un léger effet de durcissement pour les alliages modèles.

4.5.3 Comparaison entre rayons expérimentaux et simulés

Dans cette section, nous allons comparer l'ensemble des résultats expérimentaux concernant les rayons moyens des précipités avec les simulations pour tous les alliages modèles étudiés.

La figure 4.29 présente la comparaison des rayons expérimentaux et simulés pour les trois alliages modèles Nb, V et NbV pour une ou deux passes de soudage avant et après détentionnement.

Pour l'alliage Nb, un très bon accord à l'issue des traitements anisothermes haute température et basse température est observé. L'expérience montre une légère diminution du

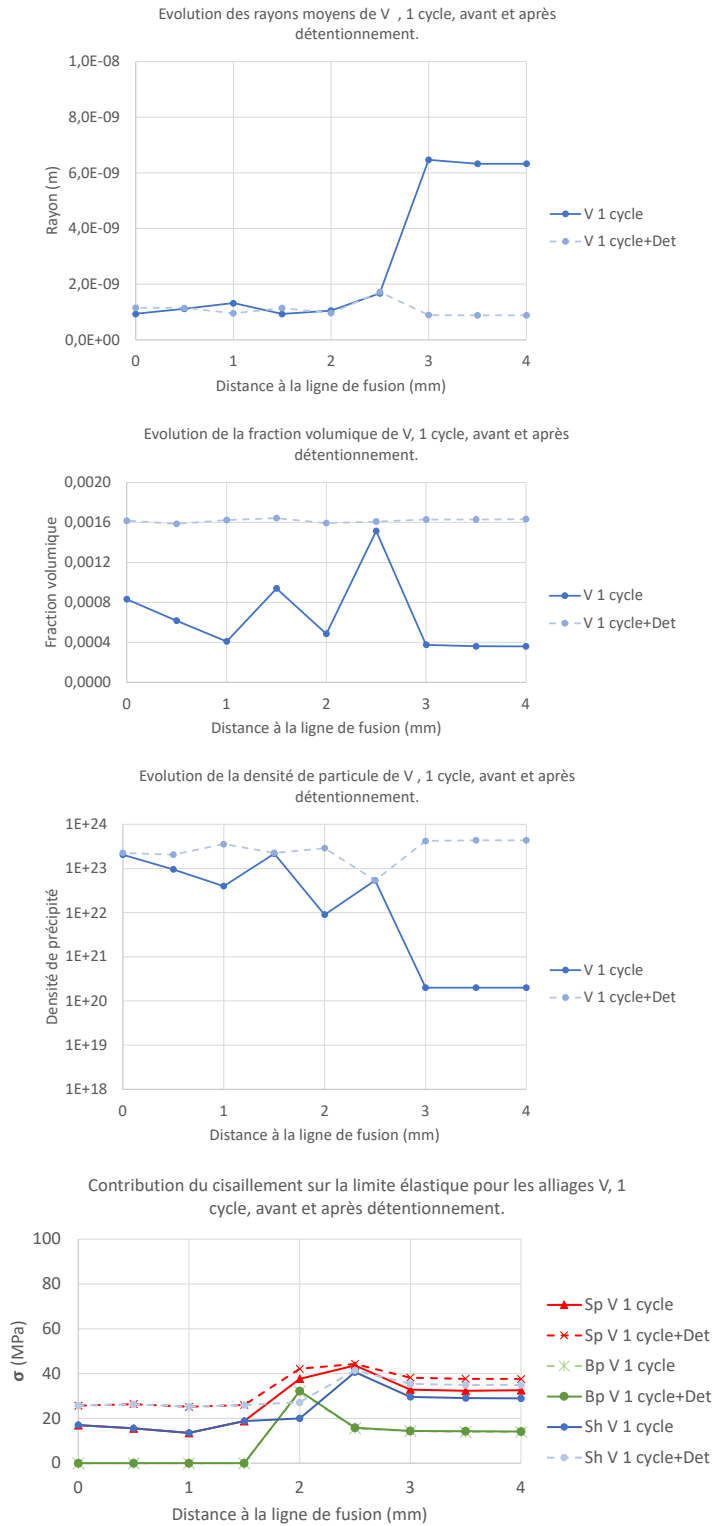


Figure 4.28 – Évolution de l'état de précipitation et du durcissement lié aux précipités en fonction de la distance à la ligne de fusion pendant une opération de soudage pour l'alliage V.

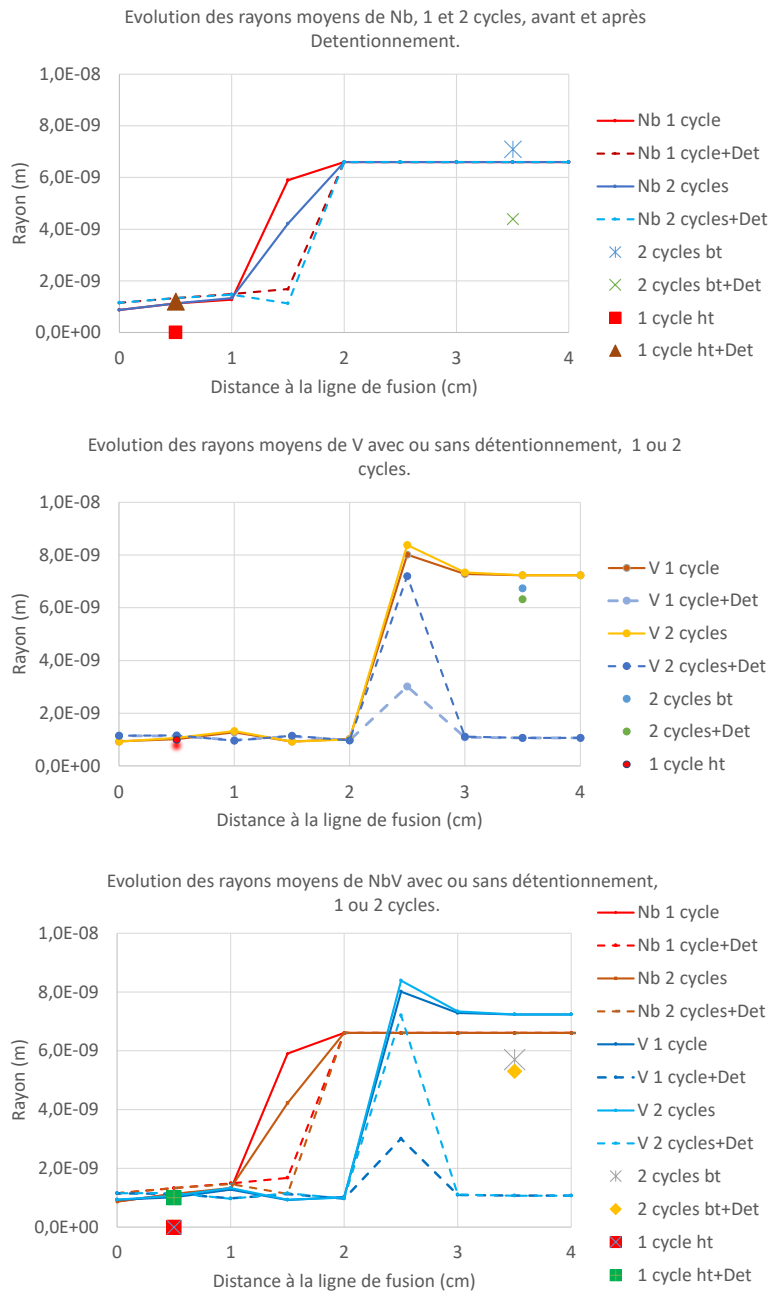


Figure 4.29 – Comparaison des rayons expérimentaux et simulés pour les trois alliages modèles Nb, V et NbV pour une ou deux passes de soudage avant et après détentionnement.

rayon pendant le détentionnement à l'issue du traitement basse température (distance de 3.5 mm) non prédite par le modèle, mais celle-ci est sûrement plus faible ou de l'ordre de l'incertitude expérimentale. L'expérience n'a pas permis de voir les précipités pour le traitement anisotherme haute température (distance de 0.5 mm) avant le détentionnement alors que le modèle prédit des précipités de l'ordre de 1 nm, mais cette taille correspond à la limite de résolution du MET en mode HAADF.

Pour l'alliage V, on observe un très bon accord avant et après détentionnement pour le traitement anisotherme haute température avec des rayons de l'ordre de 1 nm. Par contre, la diminution du rayon moyen prédite par le modèle pendant le traitement de détentionnement à l'issue du traitement anisotherme basse température n'est pas observée expérimentalement car seuls les gros précipités sont observés et pas les petits apparus pendant le détentionnement.

Pour l'alliage NbV, on observe le même désaccord expérience/modélisation pour le traitement anisotherme haute température avec des rayons de l'ordre de 1 nm prédits par le modèle et pas de précipités observés. Pour les traitements basse température, un bon accord est observé avec des rayons moyen de l'ordre de 5 nm avant et après détentionnement. Lors de la mesure des rayons après détentionnement, quelques précipités nouvellement formés de très petite taille sont pris en compte dans les mesures, faisant baisser la moyenne des rayons.

4.5.4 Discussion sur l'ensemble des résultats expérimentaux

Dans cette section, nous allons revenir sur les conclusions expérimentales de la section 4.4 et les discuter en regard des résultats de simulation obtenus.

4.5.4.1 Effet du traitement anisotherme basse température sur la précipitation

Nous avons observé que l'effet des deux premiers cycles thermiques à 720 °C sur les états de précipitation était négligeable.

La figure 4.30 montre que les simulations ne prédisent aucun effet du traitement anisotherme basse température dans l'alliage NbV (et donc dans tous les alliages) sur l'état de précipitation, en accord avec les observations.

Nous avons montré que le cycle de détentionnement semblait induire une précipitation très fine en complément de celle existante avant.

La figure 4.31 montre que le traitement de détentionnement induit une précipitation importante, mais très fine de carbures de vanadium inférieur au nm, à l'issue du traitement anisotherme basse température, en accord avec l'observation précédente. Par contre, aucune précipitation de NbC n'est prédite par le modèle lors du traitement de détentionnement.

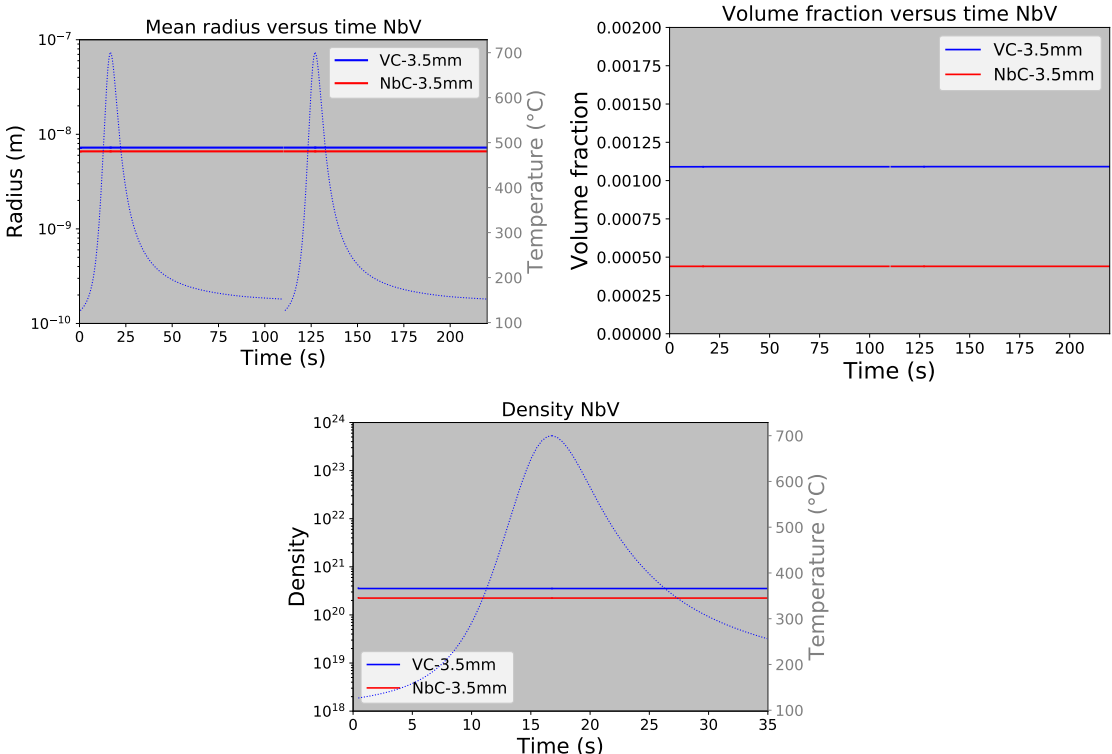


Figure 4.30 – Effet du traitement anisotherme basse température sur l'état de précipitation pour l'alliage NbV.

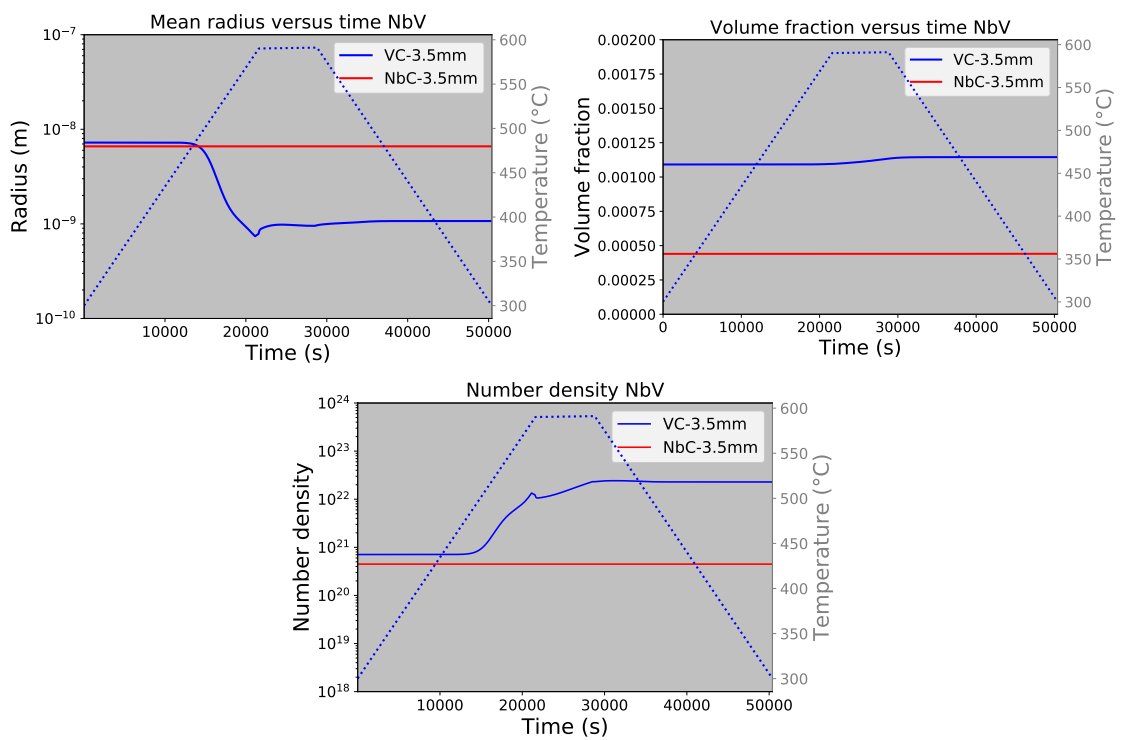


Figure 4.31 – Effet du traitement de détentionnement à l'issu du traitement anisotherme basse température sur l'état de précipitation.

4.5.4.2 Effet du traitement anisotherme haute température sur la précipitation

Nous avons observé que le traitement anisotherme haute température dissolvait l'intégralité des précipités présents à l'état brut de réception.

La figure 4.20 montre que les simulations prédisent bien une dissolution totale des précipités lors de la montée en température du traitement anisotherme haute température. Par contre, ils prédisent une re-précipitation (non-observée expérimentalement). Ce désaccord peut être expliqué par la taille des précipités apparus lors du refroidissement : ils sont probablement trop petits pour être observés en MET HAADF.

Nous avons aussi observé que le traitement de détentionnement donnait lieu à une précipitation, trop fine pour être quantifiée.

4.6 Conclusions

Lors d'une opération de soudage, le métal proche de la ligne de fusion subit d'importantes variations de température. Pour les distances inférieures à 1 mm de cette ligne de fusion, les températures atteintes provoquent la dissolution totale de tous les carbonitrures (VC et NbC) avec possiblement une re-précipitation partielle lors du refroidissement. Celle-ci n'a pas été vérifiée expérimentalement, mais pas non plus réfutée à cause de la faible taille des précipités (de l'ordre du nm).

Pour les zones plus éloignées (vers 3-4 mm) de la ligne de fusion, les états de précipitation varient faiblement. Les simulations sont en total accord avec l'expérience sur ce point.

Pour les zones intermédiaires (vers 2-3 mm), la température n'est pas assez haute pour dissoudre les précipités, mais assez haute pour les faire croître et coalescer. Ceci donne lieu à un comportement singulier : de gros précipités donnent lieu à un maximum de dureté. Ces résultats issus de la simulation n'ont été ni confirmés, ni infirmés par l'expérience car il faudrait avoir une mesure des rayons continue en fonction de la distance. Par contre, on peut se demander si cette singularité est liée ou non au creux de ductilité observé par EDF et Framatome à des distances intermédiaires.

Ni les simulations, ni les expériences ne permettent de conclure sur un effet notable d'une deuxième passe de soudage.

Les simulations prédisent une précipitation massive et homogène de petits précipités VC dans les alliages V et NbV (1-2 nm de diamètre) lors du traitement de détentionnement qui suit le traitement de soudage (plus ou moins importante selon le potentiel de précipitation restant). Les fins précipités résultant de ce traitement post-soudage, observés expérimentalement au MET provoquent un durcissement par précipitation lors du détentionnement. Ce durcissement reste cependant modéré en raison de la très faible taille des carbonitrures formés. L'augmentation importante de dureté constatée lors de nos essais laisse penser que d'autres phénomènes que le seul durcissement par précipitation ont lieu. Il est probable que cette fine précipitation limite la croissance des lattes de martensite ainsi que le revenu de la martensite (par affinement de la structure et des

précipités) au cours du processus de détensionnement.

L'estimation quantitative des propriétés en résilience s'avère plus complexe que pour les limites d'élasticités, le modèle utilisé n'est pas adapté, mais la connaissance des évolutions des états de précipitation peut nous aider à formuler des hypothèses plausibles au vu des plus faibles valeurs de résilience obtenues après détensionnement. La précipitation fine et homogène des carbonitrures de niobium et de vanadium (principalement) limiterait les glissements de plans cristallins conduisant à la déformation des grains à l'échelle mésoscopique, et permettrait donc de réduire la ductilité globale des matériaux.

Conclusions et perspectives

Lors du soudage de la tuyauterie du circuit secondaire, les éléments de micro alliage (vanadium et niobium) des aciers HSLA constitutifs de ces pièces peuvent précipiter. Parfois, cette précipitation conduit à un durcissement et à une baisse des propriétés en résilience non désirés.

Afin de mieux comprendre cette baisse des propriétés, cette thèse avait pour objectif de modéliser et de reproduire l'évolution de l'état de précipitation lors d'une opération de soudage d'aciers microalliés au vanadium et au niobium.

Deux approches complémentaires ont été couplées pour atteindre cet objectif : une première partie qui consistait en une caractérisation expérimentale des états de précipitation de matériaux modèles, et une seconde qui reposait sur une modélisation des phénomènes de précipitation, en se basant sur les données présentes dans la littérature ainsi que sur les résultats expérimentaux obtenus dans la première partie.

4.7 Principaux résultats de cette étude

L'élaboration d'une simulation de la précipitation en fonction des traitements thermiques nécessite l'obtention d'un certain nombre de paramètres. Bien que la plupart soient présents dans la littérature tels que le coefficient de diffusion ou le produit de solubilité (pour cela la base de données de ThermoCalc[Andersson 02] a été utilisée), l'énergie d'interface reste difficile à déterminer sans approche expérimentale. De plus, les alliages d'étude n'étant pas dans un état de solution solide, il a été nécessaire de déterminer les états de précipitation initiaux de l'état brut de réception.

4.7.1 Méthodes expérimentales

Les états de précipitation ont été intégralement caractérisés au Microscope Electronique à Transmission (MET) par Champ Sombre Annulaire à Grand Angle (HAADF) en raison de la taille nanométrique (inférieur à 50 nm de diamètre) des carbonitrides de vanadium et de niobium formés. Ce type d'imagerie réalisé sur des répliques carbonées permet d'obtenir un important contraste chimique, facilitant grandement le processus d'analyse d'images arrivant dans un second temps. Cette étape d'analyse permet de sortir des distributions de tailles de précipités, et d'avoir des estimations de leur densité surfa-

cique. L'incertitude sur l'épaisseur de nos répliques carbones rend les mesures de fraction volumique peu précises.

L'utilisation d'un détecteur EDX lors de l'observation des échantillons au MET permet de déterminer la composition chimique de chaque précipité en élément métallique.

L'objectif à terme de cette étude étant d'être capable d'estimer l'augmentation de dureté et de résilience associées à la précipitation des carbonitrides de vanadium et de niobium, des essais mécaniques ont été réalisés suite aux traitements thermiques simulant des opérations de soudage.

4.7.2 Détermination des énergies d'interface γ lors de traitements isothermes

L'étude de cycles isothermes s'est avérée nécessaire pour obtenir une valeur fiable des énergies d'interface utilisées par le modèle de précipitation. Pour cela des échantillons maintenus à 700 et 1000 °C entre 20 min et 72 h dans les domaines ferritiques et austénitiques respectivement ont permis de déterminer ces énergies d'interface. Lors d'une opération de soudage, les températures peuvent atteindre plus de 1400 °C dans la ZAT, d'où l'importance de définir les énergies d'interface dans les deux phases ferrite et austénite.

4.8 Modélisation de la précipitation

La modélisation des phénomènes de précipitation (modèle de type KWN) couplée aux résultats expérimentaux a permis l'élaboration d'un modèle de précipitation proposant une approche réaliste des phénomènes thermodynamiques conduisant à la précipitation des carbonitrides en isotherme. Après avoir mis ce premier modèle à l'épreuve, l'objectif a été de reproduire fidèlement les phénomènes de précipitation pour des cycles plus complexes : les cycles anisothermes abordés dans le chapitre-IV 4. L'objectif est d'être en mesure de reproduire le comportement des alliages lors d'une opération de soudage en laboratoire.

L'utilisation de la Gleeble 3500 a permis de simuler expérimentalement ces cycles thermiques sans grande difficulté pour toute une gamme de température. Les résultats de ces essais couplés au modèle de simulation ont permis l'observation de plusieurs phénomènes :

Le premier cycle thermique d'étude à une température maximum de 720 °C (afin de rester dans le domaine ferritique) a permis d'observer :

- une montée en température à 720 °C suivie d'un refroidissement rapide n'a que peu d'effet sur la précipitation des carbures de vanadium ou de niobium.
- le détensionnement provoque une précipitation importante de tous les carbonitrides de vanadium. Cette précipitation se limite à une germination fine et homogène de précipités nanométriques. Cette population de précipités dans la structure

ferrito-perlitique pourrait être la cause de la baisse de résilience observée expérimentalement.

Le second cycle thermique d'étude à 1400 °C est plus complexe en raison du changement de phase α/γ :

- la montée rapide en température à 1400 °C suivie d'une trempe à l'argon conduit à une dissolution totale de tous les précipités, qu'ils soient au niobium ou au vanadium. Ce résultat a été simulé et observé expérimentalement.
- le détensionnement a un effet très important pour les zones proches de la ligne de fusion (tous les éléments de microalliage remis en solution solide re-précipitent alors). Ce traitement conduit à une précipitation fine et homogène de carbures de vanadium essentiellement dans toute la zone affectée, conduisant à une augmentation importante de la dureté et de la limite d'élasticité, pouvant être une cause de fragilisation potentielle.

Les simulations ont aussi montré qu'à des distances intermédiaires, les précipités de vanadium ne sont pas dissous par l'opération de soudage, mais la température est suffisamment élevée pour permettre leur croissance et coalescence, donnant lieu à un maximum de dureté. Ce maximum de dureté pourrait être la cause de la baisse de ductilité observée à ces distances. L'augmentation de la dureté suite au traitement de détensionnement semble être principalement due à la précipitation des carbures de vanadium.

Ces résultats de modélisation ont été obtenus en décrivant des populations de précipités purs : NbC et VC, alors qu'expérimentalement des précipités mixtes NbVC ont été observés. Cependant, les résultats de modélisation ainsi que des résultats expérimentaux montrent que l'effet de ces précipités est semblable d'un point de vue mécanique car ils présentent les mêmes gammes de taille (rayon moyen) et de densité. Ceci, à nos yeux, valide cette approche simplificatrice du modèle proposé ici.

4.9 Perspectives

Le modèle de précipitation établi sur PreciSo donne des résultats convenables pour des cas d'étude relativement simples : augmentation de la limite d'élasticité uniquement due à la précipitation. Les résultats obtenus lors de la précipitation des carbonitrides des alliages modèles dans la phase ferrito-perlitique sont cohérents avec les hypothèses et les limites du modèle.

Finalement, le modèle proposé ici peut être utilisé pour simuler le matériau industriel (P355NH). Cet alliage contient les mêmes éléments d'addition que la nuance NbV, sauf pour le vanadium (0,063% au lieu de 0,10) et le niobium (0,036% au lieu de 0,04). Les mêmes natures de précipités sont donc attendues, et avec des tailles et densités proches. Ainsi pour appliquer ce modèle à l'alliage industriel, il n'est pas nécessaire de réaliser de nouveaux traitements thermiques isothermes. Quelques anisothermes permettraient de valider les résultats obtenus.

D'une manière générale, l'approche et le modèle présentés ici sont pertinents pour tous types d'aciers HSLA de composition proche du P355NH et pour des traitements thermiques similaires.

Dans le cas du traitement thermique haute température (passage dans l'austénite), d'autres phénomènes que le seul durcissement par précipitation rentrent en jeu comme l'illustre la figure 4.23. L'étude de l'effet de la précipitation des carbonitrides de vanadium et de niobium sur les cinétiques de formation de phase (l'évolution de la phase martensitique par exemple) semble être un axe d'étude prometteur pour l'obtention d'un modèle de précipitation donnant des résultats plus représentatifs.

Le modèle utilisé actuellement procède à une transition abrupte entre la ferrite et l'austénite, un autre axe d'amélioration serait d'optimiser le modèle de simulation lors de cette transition entre ferrite et austénite, comme celui étudié dans la thèse de A. Mathevon [Mathevon 20]. Une meilleure connaissance de cette transition permettrait une analyse plus fine et plus représentative des phénomènes de précipitation, en particulier en ce qui concerne les cycles anisothermes.

Le modèle mécanique utilisé lors de cette thèse ne permet que d'estimer la limite d'élasticité en fonction des états de précipitation. L'étude du comportement en résilience n'est pas modélisé directement dans ce travail, l'effet de la précipitation sur la ductilité du matériaux est extrapolé en se basant sur la contribution de l'état de précipitation sur la limite d'élasticité. L'élaboration d'un modèle probabiliste serait un outil intéressant pour être capable de discriminer plus précisément l'effet de la précipitation des carbonitrides en fonction de leur taille et de leur nombre.

De plus, l'utilisation de méthodes de caractérisation à haut débit ; SAXS (Small-angle X-ray Scattering) ou SANS (Small-Angle Neutron Scattering) serait un atout pour une caractérisation plus fine des phénomènes de précipitation (rayon moyen, fraction volumique et densité de particules) pour toutes les distances d'étude, et il serait souhaitable de ne pas se limiter à seulement 2, comme ce fut le cas dans cette thèse (pour 720 et 1400 °C correspondant à 3.5 et 0.5 mm respectivement).

Théories classiques de la germination et croissance

Pour modéliser la précipitation d'une phase à partir d'une solution solide sursaturée, il est nécessaire de prédire certains paramètres : le taux de nucléation qui se présente sous la forme $\frac{dN}{dt}$, la vitesse de croissance qui s'exprime par $\frac{dR}{dt}$ et enfin la chimie des précipités. Une fois tous ces paramètres connus, un simple bilan de matière permet de remonter à la concentration de soluté en solution solide.

La matrice entourant les précipités a une concentration supposée unique $C(t)$, les évolutions spatiales de concentration ($C(x, y, z, t)$) sont négligées. La première étape du modèle de précipitation est l'estimation du taux de germination, qui nécessite de revenir sur les bases fondamentales de la thermodynamie.

A.1 Base de la thermodynamique

L'équation fondamentale qui régit l'équilibre d'un système sous une pression et à une température imposées est l'expression de l'enthalpie libre ou énergie de Gibbs, G :

$$G = H - TS \quad (\text{A.1})$$

En considérant H l'enthalpie (associé à l'énergie potentielle), S l'entropie (énergie cinétique) T : température (arrangement du système)

Lorsqu'un précipité de volume V_p et de surface S_p germe dans une matrice α , l'enthalpie libre du système varie de :

$$\Delta G = V_p \Delta g + S_p \gamma \quad (\text{A.2})$$

Avec γ l'énergie d'interface entre matrice et précipité et Δg la force motrice volumique de précipitation. Pour déterminer l'évolution de l'état de précipitation pour une phase donnée A.1, il est nécessaire de connaître : (a) la force motrice volumique de germination qui dépend des enthalpies libres du précipité et de la matrice, (b) le flux de précipités qui atteignent taille critique R^* .

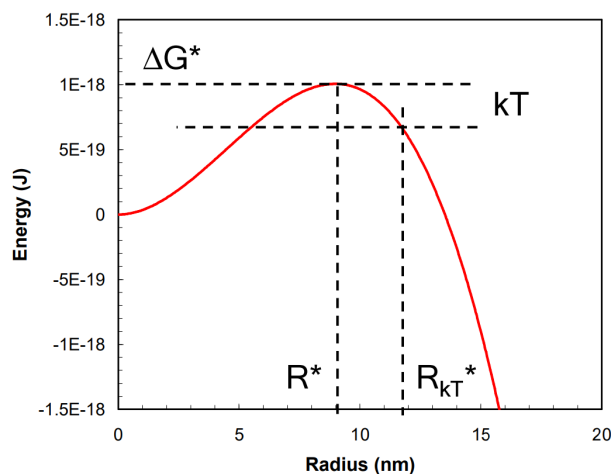


Figure A.1 – Variation de l'enthalpie libre en fonction du rayon du précipité sphérique. Le rayon critique est nommé R^* tandis que le rayon de germination est appelé R_{kT}^* [Perez 07].

A.2 Equilibre : cas général

Considérons un système contenant deux phases, une solution solide α d'enthalpie G^α et un précipité β d'enthalpie libre G^β . A l'équilibre, le transfert d'une toute petite quantité de matière d'une phase à l'autre ne change pas l'enthalpie libre globale du système. Ainsi, si dn atomes i sont transférés de la phase α vers le précipité, l'énergie de Gibbs globale du système ne varie pas :

$$dn_i \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i^\alpha} = dn_i \frac{\partial G^\beta}{\partial n_i^\beta} \quad (\text{A.3})$$

Le potentiel chimique d'un élément i dans une phase ϕ est :

$$\mu_i^\phi = \frac{\partial G^\phi}{\partial n_i^\phi} \quad (\text{A.4})$$

A l'équilibre thermodynamique, le potentiel chimique de tous les éléments est le même dans chacune des phases :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (\text{A.5})$$

A.3 Equilibre : cas stoechiométrique

Dans le cas où la phase β est une phase stoechiométrique $A_x B_y$, la condition d'équilibre s'écrit différemment : si $x dn$ atomes de A et $y dn$ atomes de B sont transférés de la

solution solide vers le précipité pour former dn molécule de A_xB_y , l'énergie de Gibbs globale du système ne varie pas :

$$x dn \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_A^\alpha} + y dn \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B^\alpha} = dn \frac{\partial G^\beta}{\partial n_B^\beta} \quad (\text{A.6})$$

Dans le cas d'un équilibre thermodynamique où il y a des phases stoechiométriques, les potentiels chimiques des espèces atomiques ne sont pas égaux.

A.4 Force motrice de germination

Pour déterminer l'expression de la force motrice de germination, il est judicieux de reprendre le cas d'une solution solide sursaturée de composition $X = (X_A, X_B)$. La force motrice de précipitation δg est la quantité d'enthalpie libre que gagne le système en transférant dn molécules de A_xB_y de la solution solide sursaturée vers le précipité qui est lui même en équilibre avec la solution solide de composition $X^e = (X_A^e, X_B^e)$

$$x dn \left(\left. \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_A^\alpha} \right|_{X^e} - \left. \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_A^\alpha} \right|_X \right) + y dn \left(\left. \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B^\alpha} \right|_{X^e} - \left. \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B^\alpha} \right|_X \right) = \delta g$$

$$\delta g = dn \left(\left. \frac{\partial G^\beta}{\partial n^\beta} \right|_{X^e} - \left. \frac{\partial G^\beta}{\partial n^\beta} \right|_X \right) \quad (\text{A.7})$$

Afin de calculer la variation d'enthalpie libre du système lors de l'apparition d'un précipité, il est primordial de connaître la force motrice volumique de précipitation $\Delta g = \delta g / (v^\beta dn)$:

$$\Delta g = \frac{1}{v^\beta} \left[x \left(\left. \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_A^\alpha} \right|_{X^e} - \left. \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_A^\alpha} \right|_X \right) + y \left(\left. \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B^\alpha} \right|_{X^e} - \left. \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B^\alpha} \right|_X \right) \right]$$

(v^β est le volume d'une molécule de A_xB_y) En généralisant cette expression pour des système comprenant N éléments chimiques et plusieurs phase ϕ de stoechiométrie $s_1^\phi, s_2^\phi, \dots, s_n^\phi$. Si n_i est le nombre d'atomes de l'espèce i dans la solution solide, la force motrice volumique de germination de chaque phase ϕ est :

$$\Delta g^\phi = \frac{1}{v^\phi} \sum_{i=1}^N s_i^\phi \left(\left. \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right|_{X^e} - \left. \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right|_X \right) \quad (\text{A.8})$$

L'expression de l'enthalpie libre et de ses dérivées partielles par rapports aux différents éléments chimiques est difficile à déterminer. La section suivante voit des cas avec des hypothèses initiales sur les paramètres de précipitation différents.

A.5 Calcul de l'enthalpie

Que se passe-t-il dans le cas idéal (substitution uniquement) d'une solution régulière diluée?

Les paramètres initiaux du système sont : une solution solide de n_B atomes de B dans n_A atomes de A pour un total n_S de sites ou d'atomes : $n_S = n_A + n_B$. Pour évaluer l'enthalpie de ce système, l'ensemble des n_A atomes de A est mis avec l'ensemble des n_B atomes de B.

$$G_0^\alpha = n_A G_A^0 + n_B G_B^0 \quad (\text{A.9})$$

G_A^0 et G_B^0 sont les enthalpies libres atomiques des corps purs A et B. Dans un second temps, on permet aux différents atomes de se mélanger pour former une solution solide α d'enthalpie libre :

$$G^\alpha = G_0^\alpha + \Delta G_{mix}^\alpha \quad (\text{A.10})$$

$\Delta G_{mix}^\alpha = \Delta H_{mix}^\alpha - T \Delta S_{mix}^\alpha$ représente l'enthalpie libre de mélange.

Pour déterminer ΔH_{mix}^α , on fait l'hypothèse que l'enthalpie du système se limite aux interactions de premiers voisins. Il y a alors 3 types de liaisons atomiques différentes : $A-A$, $B-B$ et $A-B$ avec pour enthalpie correspondante : H_{AA} , H_{BB} et H_{AB} respectivement. En supposant que le nombre de coordination est Z .

L'enthalpie du système avant mélange s'écrit :

$$H_0^\alpha = n_A \frac{Z}{2} H_{AA} + n_B \frac{Z}{2} H_{BB} \quad (\text{A.11})$$

L'enthalpie du système après mélange s'exprime sans la forme suivante :

$$\begin{aligned} H^\alpha &= n_A \frac{Z}{2} (X_A H_{AA} + X_B H_{AB}) + n_B \frac{Z}{2} (X_B H_{BB} + X_A H_{AB}) \\ &= n_A \frac{Z}{2} ((1 - X_B) H_{AA} + X_B H_{AB}) + n_B \frac{Z}{2} ((1 - X_A) H_{BB} + X_A H_{AB}) \\ &= H_0^\alpha - n_A \frac{Z}{2} (X_B H_{AA} - X_B H_{AB}) - n_B \frac{Z}{2} (X_A H_{BB} - X_A H_{AB}) \\ &= H_0^\alpha - \frac{n_A n_B}{n_S} Z \left[\frac{H_{AA}}{2} + \frac{H_{BB}}{2} - H_{AB} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Ce qui donne une enthalpie de mélange :

$$\begin{aligned} H_0^\alpha - H^\alpha &= \frac{n_A n_B}{n_S} Z \left[\frac{H_{AA}}{2} + \frac{H_{BB}}{2} - H_{AB} \right] \\ H_0^\alpha - H^\alpha &= \frac{n_A n_B}{n_S} \Omega \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Avec $\Omega = Z(H_{AA}/2 + H_{BB}/2 - H_{AB})$. Le cas $\Omega = 0$ est appelé solution idéale.

L'entropie du système ΔS_{mix}^α est dépendante du nombre de configurations du mélange :

$$\Delta S_{mix}^\alpha = k_B \ln C_{n_s}^{n_B} = k_B \ln \left[\frac{n_s!}{(n_s - n_B)! n_B!} \right] \quad (\text{A.14})$$

L'approximation de Stirling ($\ln N! = N \ln N - N$) permet de simplifier l'expression de l'enthalpie de mélange ΔS_{mix}^α , pour obtenir l'expression suivante qui en résulte A.15 :

$$\Delta S_{mix}^\alpha = -n_s k_B [X_A \ln X_A + X_B \ln X_B] \quad (\text{A.15})$$

L'enthalpie libre G^α de la solution solide dans le cas de 2 composants A et B est alors :

$$G_{mix}^\alpha = n_A [G_A^0 + kT \ln X_A] + n_B [G_B^0 + kT \ln X_B] + \Omega \frac{n_A n_B}{n_s} \quad (\text{A.16})$$

L'enthalpie libre G^α de la solution solide dans le cas de n composants devient :

$$G^\alpha = n_s \left[\sum_{i=1}^N X_i G_i^0 + kT \sum_{i=1}^N X_i \ln X_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^n \Omega_{i,j} X_i X_j \right] \quad (\text{A.17})$$

A.6 Énergie d'interface γ

L'un des principaux paramètres des modèles de précipitation macroscopique est l'énergie d'interface, qui intervient dans la germination et qui constitue la force motrice de la coalescence.

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

$$\Delta G(R) = \frac{4}{3} \pi R^3 \delta g + 4\pi R^2 \gamma \quad (\text{A.18})$$

Où δg est l'enthalpie libre volumique de précipitation (son expression est donnée par l'équation A.3) et γ l'énergie d'interface précipité et la matrice. Le premier terme correspond au gain d'énergie par la formation d'une phase plus stable, tandis que le second terme correspond à la perte d'énergie par la formation d'une nouvelle interface.

La variation de l'enthalpie libre de formation ΔG en fonction de R dans le cas d'une matrice sursaturée est représentée sur la figure 1 ci-dessous. Cette fonction présente un maximum, et traduit les effets de deux phénomènes contraires : le terme de surface qui tend à augmenter l'énergie et le terme de volume qui vise à la diminuer. Pour de petits rayons, l'énergie de surface domine, tandis que pour les rayons importants, l'énergie de volume devient prédominante, rendant ΔG négatif.

Soit R^* la valeur de R pour laquelle la fonction ΔG atteint son maximum. Les particules de rayon inférieur à R^* sont des précipités sous-critiques, instables qui auront tendance à perdre du volume pour se dissoudre dans la matrice qui l'entoure. Les particules de rayon supérieur à R^* sont des précipités sur-critiques, qui ont tendance à croître pour minimiser leur surface par rapport à leur volume. L'expression de R^* est la suivante [Acevedo-Reyes 07] :

$$R^* = \frac{-2\gamma}{\delta g} = \frac{R_0}{S} \quad (\text{A.19})$$

Avec $R_0 = 2\frac{\gamma V_p}{kT}$ la longueur de capillarité. On peut alors définir ΔG^* : la barrière de germination, égale à la valeur de ΔG pour le rayon max R^* :

$$\Delta G^* = \frac{16}{3}\pi \frac{\gamma^3}{\Delta g^2} = \frac{\Delta G_0}{S} \quad (\text{A.20})$$

avec

$$\Delta G_0 = \frac{4}{3}\pi R_0^2 \gamma \quad (\text{A.21})$$

A.7 Évaluation du taux de germination

La connaissance des enthalpies libres des différentes phases permet de calculer la force motrice de germination Δg , et donc la variation d'enthalpie libre du système ΔG lorsque l'on forme un précipité de volume V_p et de surface S_p . Pour estimer le taux de germination, il faut partir d'une solution solide à l'équilibre thermodynamique à haute température subitement trempée. A $t = 0$, la solution solide sursaturée est constituée uniquement d'atomes de soluté isolés, appelés monomères. Au fil du temps, ces monomères vont se rencontrer pour former des di-mères, puis des tri-mères, etc. L'hypothèse initiale est que seuls les monomères diffusent. Le flux de n -mères qui captent un atome pour se transformer en $n+1$ -mères est appelé J_n :

$$J_n = \beta_n N_n - \alpha_n N_{n+1} \quad (\text{A.22})$$

Avec N_n le nombre de n -mères, β_n et α_n respectivement les taux de condensation d'un monomère sur les n -mères et d'évaporation d'un monomère sur les $n+1$ -mères. A l'équilibre thermodynamique, les flux nets J_n sont nuls entre les différents n -mères, donnant l'expression suivante :

$$\alpha_n = \beta_n \frac{\overline{N}_n}{\overline{N}_{n+1}} \quad (\text{A.23})$$

Le flux J_n devient alors :

$$\begin{aligned}
 J_n &= \beta_n N_n - \alpha_n N_{n+1} \\
 &= \beta_n \left(N_n - \bar{N}_n \frac{N_{n+1}}{\bar{N}_{n+1}} \right) \\
 &= -\bar{N}_n \beta_n \left(\frac{N_{n+1}}{\bar{N}_{n+1}} - \frac{N_n}{\bar{N}_n} \right) \\
 &= -\bar{N}_n \beta_n \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{N_n}{\bar{N}_n} \right)
 \end{aligned} \tag{A.24}$$

\bar{N}_n est le nombre de n-mères à l'équilibre. il est donné par la statistique de Boltzmann :

$$\bar{N}_n = N_0 \cdot \exp \left[-\frac{\Delta G(n)}{k_B T} \right] \tag{A.25}$$

Bilan de matière sur les n-mères donne :

$$\frac{\partial N_n}{\partial n} = J_{n-1} - J_n = \frac{\partial}{\partial n} \left[\bar{N}_n \beta_n \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{N_n}{\bar{N}_n} \right) \right] \tag{A.26}$$

A l'état stationnaire, $\frac{\partial N_n}{\partial n} = 0$ donc :

$$\bar{N}_n \beta_n \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{N_n}{\bar{N}_n} \right) = Cste = -J^s \tag{A.27}$$

J_s est le flux stationnaire, indépendant de n , de n-mères qui se transforme en n+1-mères.

$$\frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{N_n}{\bar{N}_n} \right) = \frac{-J^s}{\bar{N}_n \beta_n} \tag{A.28}$$

L'expression A.28 est intégrée en fonction du nombre n de n-mères à l'équilibre,

$$\int_0^\infty \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{N_n}{\bar{N}_n} \right) = \int_0^\infty \frac{-J^s}{\bar{N}_n \beta_n} = \frac{N_n}{\bar{N}_n} \tag{A.29}$$

L'équation obtenue a quelques particularités notables :

- la concentration en soluté (monomère) est constante (vérifiée en début de précipitation : $N_1/\bar{N}_1 \approx 1$).
- le rapport N_n/\bar{N}_n tend vers 0 quand n tend vers l'infini.
- le taux de condensation β_n dépend faiblement de n et peut être sorti de l'intégrale et

remplacé par β^*

L'équation A.29 devient alors :

$$1 = \frac{J^S}{\beta^*} \int_0^\infty \frac{1}{N_0 \exp\left[-\frac{\Delta G(n)}{k_B T}\right]} dn \quad (\text{A.30})$$

L'intégrale de l'équation ci-dessus prend la majeure partie de ses valeurs autour du maximum de la fonction $\Delta G(n)$ qui se trouve en n^* . On peut alors remplacer la fonction $\Delta G(n)$ par son développement limité autour de n^* :

$$\Delta G(n) = \Delta G^* + \frac{(n - n^*)^2}{2} \left. \frac{\partial^2 G}{\partial n^2} \right|_{n=n^*} \quad (\text{A.31})$$

En utilisant $\int_{-\infty}^\infty \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\pi/a}$, le flux de germination stationnaire J^S devient :

$$1 = \frac{J^S}{\beta^*} \int_0^\infty \frac{1}{N_0 \exp\left[-\frac{\Delta G(n)}{k_B T}\right]} dn \quad (\text{A.32})$$

$$1 = \frac{J^S}{\beta^*} \int_0^\infty \frac{1}{N_0 \exp\left[-\frac{\Delta G^* + \frac{(n-n^*)^2}{2} \frac{\partial^2 G}{\partial n^2}}{k_B T}\right]} dn \quad (\text{A.33})$$

$$1 = \frac{J^S}{\beta^* N_0 \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right]} \int_0^\infty \frac{1}{\exp\left[-\frac{\frac{(n-n^*)^2}{2} \frac{\partial^2 G}{\partial n^2}}{k_B T}\right]} dn \quad (\text{A.34})$$

Un changement de variable : x^2 pour $(n - n^*)^2$ et a pour $\left(\frac{-1}{2k_B T} \left. \frac{\partial^2 G}{\partial n^2} \right|_{n=n^*}\right)$ permet de simplifier l'expression précédente pour donner :

$$1 = \frac{J^S}{\beta^* N_0 \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right]} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (\text{A.35})$$

Donc :

$$J^S = 2\beta^* Z N_0 \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right] \quad (\text{A.36})$$

Avec le facteur de Zeldovich $Z = \sqrt{\frac{a}{\pi}} = \sqrt{\frac{-1}{2\pi k_B T} \left. \frac{\partial^2 G}{\partial n^2} \right|_{n=n^*}}$

$$(\text{A.37})$$

Le facteur de Zeldovich décrit la cinétique de formation d'un germe critique et découle de la statistique de Boltzmann [Zeldovich 43].

A.8 Temps d'incubation

En réalité, le flux stationnaire J^S établi précédemment ne s'établit pas immédiatement. Le temps que met le système à atteindre le flux J^S est appelé temps d'incubation et est noté τ . Le flux de germination instantané est donné dans la relation suivante [Maugis 05] :

$$J(t) = J^S \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad (\text{A.38})$$

Une autre relation donnant le temps d'incubation est également utilisée :

$$J(t) = J^S \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right] \quad (\text{A.39})$$

Compte tenu des fluctuations thermiques, un précipité est considéré comme stable s'il contient plus de $n_{k_B T}^*$ atomes. On considère que le passage d'une taille de 1 atome (monomère) à $n^* - \delta/2$ atomes prend moins de temps que le passage de $n^* - \delta/2$ à $n^* + \delta/2$ car ce dernier s'effectue comme une marche au hasard compte tenu de l'agitation thermique.

L'étude de la physique statistique nous permet de connaître le temps pour effectuer une marche au hasard de distance δ à une fréquence de saut β^* :

$$\tau = \frac{\delta^2}{2\pi\beta^*} \quad (\text{A.40})$$

La largeur δ est déterminé par le développement limité de ΔG autour de n^* .

$$\delta = \left(\frac{-1}{8k_B T} \frac{\partial^2 G}{\partial n^2} \Big|_{n=n^*} \right)^{-1/2} \quad (\text{A.41})$$

Avec un temps d'incubation τ de :

$$\tau = \frac{4}{\pi} \frac{1}{2\beta^* Z^2} \quad (\text{A.42})$$

Dans le cas d'une précipitation anisotherme, l'estimation du temps d'incubation devient difficile, il est nécessaire de s'orienter vers d'autres méthodes de modélisation tel la dynamique d'amas, ou encore par la cinétique de Monte-Carlo.

En reprenant l'équation précédemment établie :

$$\frac{dN}{dt} = J(t) = N_0 \beta^* Z \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right] \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right] \quad (\text{A.43})$$

On s'aperçoit que le taux de germination est proportionnel à $\exp\left[-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right]$ et que ΔG^* est lui même proportionnel à γ^3 . Donc une très légère variation de la valeur de γ peut

entraîner un important changement de la cinétique de précipitation. Une faible énergie d'interface facilite la germination et augmente la densité de précipités. Les variations de l'énergie d'interface peuvent ainsi modifier considérablement les régimes de germination et de croissance/coalescence.

A.9 Taux de condensation β^*

Le taux de condensation β^* est la fréquence à laquelle un atome de soluté se condense sur un précipité lors de sa marche au hasard dans la solution solide. Pour l'estimer, il est possible de faire le calcul simplifié suivant : les atomes de soluté sont en concentration $C = X/v_{at} = X/a^3$ dans la matrice de paramètre de maille a . Leur coefficient de diffusion est D , ils parcourent, lors de leur marche au hasard, une distance a en un temps t tel que : $a^2 = Dt$. Ainsi, la fréquence de saut est le produit du nombre d'atomes de soluté contenus dans la coquille d'épaisseur a autour du précipité ($C4\pi R^2$) par unité de temps t :

$$\beta^* = C4\pi R^{*2}a \frac{D}{a^2} = \frac{4\pi R^{*2}DX}{a^4} \quad (\text{A.44})$$

En reprenant les résultats de l'équation A.37, le taux de nucléation J devient alors :

$$J(t) = \frac{dN}{dt} = N_0\beta^*Z \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right] \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right] \quad (\text{A.45})$$

Les précipités nouvellement formés ont un rayon $R_{k_B T}^*$ qui est légèrement supérieur à R^* qui assure leur stabilité. Le rayon de ces nouveaux germes est donné par la relation suivante :

$$R_{k_B T}^* = R^* + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k_B T}{\pi\nu}} \quad (\text{A.46})$$

A.10 Taux de croissance

Afin de déterminer la vitesse de croissance des précipités, on peut repartir de l'expression de la loi de Fick dans le cas d'un système en coordonnées sphériques :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (\text{A.47})$$

L'hypothèse du modèle se base sur un profil de concentration stationnaire autour des précipités (donc $\partial C/\partial t = 0$). La concentration prend alors la forme suivante : $C(r) =$

$-A/r + B$. Les constantes A et B sont déterminées à partir des conditions aux limites : $C(R) = C^i$ et $C(\infty) = C^0$.

$$C(r) = \frac{R}{r}(C^i - C^0) + C^0 \quad (\text{A.48})$$

Le flux d'atomes de soluté J arrivant sur le précipité vaut donc :

$$J(R) = -D \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=R} = \frac{D}{R}(C^0 - C^i) \quad (\text{A.49})$$

Dans une coquille d'épaisseur dR (à la surface du précipité), il y a $4\pi R^2 dR C_i$ atomes de soluté. Le flux calculé précédemment en amène $4\pi R^2 |J(R)| dt$ donnant ainsi une coquille de précipités d'épaisseur dR contenant $4\pi R^2 dR C_p$ atomes de soluté. Ce bilan de matière permet de remonter à la vitesse de croissance :

$$C_p dR = C_i dR + J(R) dt \quad (\text{A.50})$$

$$(C_p - C_i) dR = \frac{D}{R} (C^0 - C_i) dt \quad (\text{A.51})$$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \frac{C^0 - C_i}{C_p - C_i} = \frac{D}{R} \frac{X_0 - X_i}{\alpha X_p - X_i} \quad (\text{A.52})$$

Avec X^0 , X^i et X^p les fractions molaires de soluté dans la solution solide, à l'interface précipité/matrice et dans le précipité. α correspond au rapport des volumes atomiques de la matrice et des précipités : $\alpha = v_{at}^M / v_{at}^P$

A.11 Effet Gibbs-Thomson

Les calculs effectués précédemment ne sont en réalité valables que dans le cas de précipités de rayon infini, et donc avec un rayon de courbure entre l'interface et la matrice nul. Pour des rayons finis, il faut prendre en compte de l'effet Gibbs Thomson [Wagner 01] qui tient compte de l'influence de la taille des particules sur l'équilibre thermodynamique et la solubilité des éléments. L'expression de l'enthalpie libre de la solution solide reste inchangée, cependant, celle de l'enthalpie libre de la phase précipité diffère, il faut prendre en compte l'énergie liée à l'interface entre le précipité et la solution solide (matrice).

L'équation pour un cas non stœchiométrique généralement trouvée dans la littérature [Razzak 13, Leguen 10] est la suivante : (phase α en équilibre avec des précipités β)

$$X^i(R) = X^i(\infty) \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{RT} \frac{1}{R}\right) \quad (\text{A.53})$$

Avec pour coefficients :

$X^i(y)$: la concentration en α (matrice) à l'équilibre à l'interface précipité/matrice à une distance y du centre du précipité sphérique.

γ : l'énergie d'interface.

\overline{V}_m : le volume molaire des précipités.

\overline{R} : la constante des gaz parfaits.

Cependant, dans le cas d'un équilibre stoechiométrique, cette équation n'est plus exacte. Prenons le cas d'une solution solide α en équilibre avec un précipité β de type A_xB_y , la condition d'équilibre lorsque les interfaces ont un rôle négligeable (interface plane/rayon infini des précipités) s'écrit :

$$x \left. \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_A^\alpha} \right|_{X_A^i(\infty)} + y \left. \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B^\alpha} \right|_{X_B^i(\infty)} = \frac{\partial G_\infty^\beta}{\partial n^\beta} \quad (\text{A.54})$$

En prenant en compte l'énergie de l'interface α/β à la surface S et d'énergie γ , l'enthalpie libre de la phase β s'exprime de la façon suivante :

$$G_R^\beta = G_\infty^\beta + \gamma S \quad (\text{A.55})$$

Les précipités étant sphériques, la dérivée de G_R^β s'exprime alors :

$$\frac{\partial G_R^\beta}{\partial n^\beta} = \frac{\partial G_\infty^\beta}{\partial n^\beta} + \gamma \frac{\partial S}{\partial R} \frac{\partial R}{\partial n^\beta} \quad (\text{A.56})$$

$$= \frac{\partial G_\infty^\beta}{\partial n^\beta} + \gamma 8\pi R \frac{(x+y)v_{at}^\beta}{4\pi R^2} \quad (\text{A.57})$$

$$= \frac{\partial G_\infty^\beta}{\partial n^\beta} + 2\gamma \frac{(x+y)v_{at}^\beta}{R} \quad (\text{A.58})$$

Le volume v_{at}^β est le volume atomique moyen de la phase β , il s'exprime en fonction du volume v^β de la molécule A_xB_y dans la phase β tel que : $(x+y)v_{at}^\beta = v^\beta$.

La condition d'équilibre entre les précipités β de rayon R et la phase α de composition $X_A^i(R)$ et $X_B^i(R)$ s'écrit alors :

$$x \left. \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_A^\alpha} \right|_{X_A^i(R)} + y \left. \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B^\alpha} \right|_{X_B^i(R)} = \frac{\partial G_\infty^\beta}{\partial n^\beta} + 2\gamma \frac{(x+y)v_{at}^\beta}{R} \quad (\text{A.59})$$

Ainsi, en combinant l'équation A.54 et A.57 l'équation de Gibbs-Thomson devient :

$$x \left. \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_A^\alpha} \right|_{X_A^i(R)} + y \left. \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B^\alpha} \right|_{X_B^i(R)} = x \left. \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_A^\alpha} \right|_{X_A^i(\infty)} + y \left. \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B^\alpha} \right|_{X_B^i(\infty)} + 2\gamma \frac{(x+y)v_{at}^\beta}{R} \quad (\text{A.60})$$

$$x \left[\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_A^\alpha} \Big|_{X_A^i(R)} - \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_A^\alpha} \Big|_{X_A^i(\infty)} \right] + y \left[\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B^\alpha} \Big|_{X_B^i(R)} - \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B^\alpha} \Big|_{X_B^i(\infty)} \right] = 2\gamma \frac{(x+y)v_{at}^\beta}{R} \quad (\text{A.61})$$

Dans le cas d'une solution régulière diluée, on trouve :

$$X_A^i(R)^x X_B^i(R)^y = X_A^i(\infty)^x X_B^i(\infty)^y \exp\left(2\gamma \frac{(x+y)v_{at}^\beta}{RkT}\right) \quad (\text{A.62})$$

Pour un alliage binaire composé d'atomes A et B, on a $X_B^i(R) \ll 1$ et $X_B^i(\infty) \ll 1$, ce qui conduit à l'équation suivante :

$$X_B^i(R) = X_B^i(\infty) \exp\left(2\gamma \frac{(x+y)v_{at}^\beta}{yRkT}\right) \quad (\text{A.63})$$

L'équation précédente est celle généralement utilisée dans la littérature, elle ne concerne cependant que le cas de précipités non stoechiométriques.

A.12 Bilan de masse

La dernière étape du modèle de précipitation proposé est d'établir le bilan de masse, qui nous permet de calculer la quantité d'éléments d'alliage restant dans la solution solide.

On définit les coefficients suivants :

α représente le rapport entre le volume atomique moyen de la matrice et le volume atomique moyen du précipité (V,Nb)C

X_p^i est la fraction atomique de l'élément i dans la phase p

f_v est la fraction volumique

Le bilan de masse peut alors s'écrire :

$$X^i = \frac{X_0^i - X_p^i f_v \alpha}{1 - f_v \alpha} \quad (\text{A.64})$$

A.13 Implémentation dans PreciSo

L'implémentation d'un tel système de précipitation repose sur une gestion des classes par tailles de précipité. La distribution se fait en fonction de la taille et du nombre des précipités. Chaque classe de précipité évolue indépendamment des autres.

Ce modèle est basé sur une approche lagrangienne expliquée en détail dans les travaux de M.Perez [Perez 07]. Cette approche est basé sur un modèle "multi-préci" développé par Maugis et Gouné [Maugis 05] et implémenté dans le logiciel PreciSo. L'objectif de ce modèle est de prédire l'évolution du diamètre de chaque classe de précipité en fonction du temps. On considère une population totale de précipité fixe. Une nouvelle taille de précipité est calculée à chaque pas de temps suivant l'équation :

$$R(t + \Delta t) = R(t) + \left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{croissance}} \Delta t \quad (\text{A.65})$$

avec $\left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{croissance}}$ donné par l'équation (A.8).

A chaque pas de temps Δt :

- une nouvelle classe est créée, de taille $R_{k_B T}^*$, détaillée équation A.46 et de densité de population $\Delta N = dN/dt \Delta t$, donnée par le taux de germination équation A.43, si ΔN suffisamment grand.
- la nouvelle taille de toutes les classes existantes est calculé selon l'équation établie ci-dessus A.65. Le taux de croissance est donné par l'équation A.52

Le logiciel PreciSo et son fonctionnement est présenté plus en détail chapitre II.

Modèle mécanique

La précipitation dans les aciers peut être une source importante de durcissement et/ou de résilience. Les mécanismes conduisant à la rupture des métaux s'expliquent par la propagation des dislocations lors de la sollicitation de ces dernières. Lorsque ces dislocations s'accumulent en un point, elles amorcent une fissuration qui peut se propager dans tout le matériau et entraîner sa rupture mécanique. La précipitation de fins carbonitrides dans les aciers gêne la propagation des dislocations, augmentant ainsi la dureté et la résistance à la traction, parfois au détriment de la ductilité. Une dislocation n'a que deux possibilités lorsqu'elle arrive au niveau d'un précipité : le contourner ou le cisailer. Cette présentation du modèle mécanique détaille les équations qui régissent ce modèle mécanique avec les hypothèses qui en découlent.

B.1 Force appliquée à un précipité

Une dislocation ligne d'un vecteur de burger est $b = by$. La mise en contrainte d'un système par une dislocation est donné par la force de Peach at Koehler pouvant s'écrire :

$$f = \sigma bl \quad (\text{B.1})$$

En considérant que la contrainte est un cisaillement se limitant en yz ($\sigma_{ij} = 0$ sauf pour $\sigma_{yz} = r$). Si l fait un angle α avec b , la force f devient :

$$f = rbl = rb \begin{bmatrix} \sin \alpha \\ \cos \alpha \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{B.2})$$

La force f est toujours perpendiculaire à la dislocation ligne. La force de Peach et Koehler implique une tension de ligne Γ toujours parallèle à la dislocation ligne. A l'équilibre, la force dans l'arc de la dislocation $dl = R d\theta$ est égale à 0, ce qui permet d'écrire :

$$\tau dbl = 2\Gamma d\theta/2 \quad (\text{B.3})$$

$$\tau dR = \Gamma \quad (\text{B.4})$$

Le rayon de courbure de la dislocation ligne est inversement proportionnel à la contrainte appliquée. Imaginons à présent que la dislocation rencontre un obstacle (un précipité) et interagit avec. Il est possible de calculer la force nette de la dislocation en arc sur les précipités voisins.

$$\mathbf{F} = \int_{\alpha_0+\theta/2}^{\alpha_0-\theta/2} \tau b \begin{bmatrix} \sin \alpha \\ \cos \alpha \\ 0 \end{bmatrix} R d\alpha = 2R\tau b \sin(\theta/2) \begin{bmatrix} \sin \alpha_0 \\ \cos \alpha_0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{B.5})$$

Si nous voulons estimer la force subie par un précipité F^p , la contribution des deux dislocation arc de ses voisins peut être résumée par : $\mathbf{F}^p = \mathbf{F}^{left} + \mathbf{F}^{right}$. En moyenne, l'expression s'écrit $F^{left} = F^{right} = \bar{F}^p/2$ et $L^{left} = L^{right} = L$. Avec $R \sin(\theta/2) = L/2$

L'intensité de la force s'exprime alors :

$$\bar{F}^p = L\tau b \quad (\text{B.6})$$

Sur un matériau polycristallin, la relation entre l'augmentation de la contrainte macroscopique $\Delta\sigma$ et la contrainte de cisaillement τ , est $\Delta\sigma = M\tau$, où M est le facteur de Taylor (avec M^{-1} le facteur de Schmitt dans un monocristal). L'augmentation de la contrainte du à la présence de précipités s'écrit finalement :

$$\Delta\sigma_p = \frac{M\bar{F}^p}{bL} \quad (\text{B.7})$$

B.1.1 Contournement des précipités

Lors d'un contournement, les dislocations arcs $\theta = \pi/2$ et $L = 2R$, conduisent à $F^{bp} = 2\tau bR = 2\Gamma$. Avec Γ souvent estimé par $\Gamma = \beta\mu b^2$ conduisant à la relation B.8 :

$$F^{bp} = 2\beta\mu b^2 \quad (\text{B.8})$$

La contrainte de contournement s'écrit alors :

$$\Delta\sigma^{bp} = \frac{2M\beta\mu b}{L} \quad (\text{B.9})$$

B.1.2 Cisaillement des précipités

En fonction du mode opératoire, F^p peut avoir différentes expression. Pour du cisaillement de précipités :

$$F^{sb} = k\mu b\bar{r} \quad (\text{B.10})$$

Où \bar{r} est la moyenne des intersection des rayon des précipités dans le plan de cisaillement.

Si les précipités sont cisailés, la distance L^{sb} entre les obstacles qui dépend de la dislocation ligne dépend également du rayon de courbure de la dislocation qui dépend elle-même de la contrainte appliquée. Sous de très faibles contraintes, la dislocation est presque rectiligne et n'interagit plus avec aucun précipité ($L^{sb} \rightarrow \infty$). Quand la contrainte augmente, la dislocation se courbe jusqu'à rentrer en contact avec un précipité.

Estimation de L^{sb} . Pour estimer la variation de L^{sb} en fonction des contraintes appliquées τ , ou $\Delta\sigma^{sb}$, Friedel [Friedel 64] a proposé le modèle suivant : Si le régime permanent est atteint (pour un cisaillement critique τ_c), l'aire moyenne \mathcal{A} est balayée par la dislocation après avoir librement traversé un obstacle. En d'autres termes, le produit de la surface balayée par la densité superficielle des précipités N_a est :

$$\mathcal{A} N_a = 1 \quad (\text{B.11})$$

L'aire \mathcal{A} représente la surface d'un large segment ($2\theta_c$) moins les deux portions (θ_c). Pour de petits angles de courbure, le rayon peut atteindre la valeur critique R_c , et l'aire \mathcal{A} devient alors :

$$\mathcal{A} = R_c^2 \left[\frac{2\theta_c}{2} - \frac{\sin 2\theta_c}{2} \right] - 2R_c^2 \left[\frac{\theta_c}{2} - \frac{\sin \theta_c}{2} \right] \approx \frac{R_c^2 \theta_c^3}{2} \quad (\text{B.12})$$

Nous savons que $L^{sb} = 2R_c \sin(\theta_c/2)$, conduisant à la relation suivante : $R_c^2 \theta_c^3 \approx L^{sb^2} \theta_c$. L'état d'équilibre $\mathcal{A} N_a = 1$ permet d'obtenir l'équation B.13 :

$$\frac{L^{sb^2} \theta_c}{2} N_a = L^{sb^2} \frac{F^{sb}}{2\Gamma} N_a = 1 \quad (\text{B.13})$$

L'espacement effectif des obstacles est finalement :

$$L^{sb} = \sqrt{\frac{2\Gamma}{F^{sb} N_a}} = \sqrt{\frac{2\beta \mu b^2}{F^{sb} N_a}} \quad (\text{B.14})$$

L'augmentation de la contrainte due au cisaillement s'écrit :

$$\Delta\sigma^{sb} = \frac{M F^{sb^{3/2}}}{b} \sqrt{\frac{N_a}{2\Gamma}} = \frac{M}{b^2 \sqrt{2\beta \mu}} \sqrt{F^{sb^3} N_a} \quad (\text{B.15})$$

Rayon critique r_c Les petits précipités cohérents sont généralement cisailés, tandis que les précipités plus grands sont contournés par des dislocations. À une taille donnée (rayon critique r^c), les deux forces sont égales, conduisant à :

$$r^c = \frac{2\beta b}{k} \quad (\text{B.16})$$

Une autre option consiste à supposer que le rayon critique est celui pour lequel les deux contraintes sont égales, conduisant à :

$$r^c = \frac{2\beta b}{k} \frac{4}{\pi} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \right)^{1/3} \quad (\text{B.17})$$

B.2 Sphères mono-disperse

Admettons une fraction volumique f_v de précipités de rayon r . La densité de précipités est alors :

$$N_v = \frac{3f_v}{4\pi r^3} \quad (\text{B.18})$$

Pour des précipités sphériques, le rayon d'intersection moyen \bar{r} est lié au rayon moyen r par la relation B.19 :

$$\bar{r} = \frac{1}{r} \int_0^r \sqrt{r^2 - x^2} dx = r \frac{\pi}{4} \quad (\text{B.19})$$

B.2.1 Cas du cisaillement dans le plan (100)

Si les précipités sont censés se trouver dans un réseau cubique simple et que le plan de cisaillement est [100] (hypothèse de réseau carré), la distance moyenne entre les précipités L et la densité de surface N_a des précipités est liée par l'équation B.20 :

$$N_a = \frac{1}{L^2} \quad (\text{B.20})$$

La densité de surface des précipités peut également être estimée en supposant l'intersection du plan de cisaillement avec des sphères de rayon r . Le plan de cisaillement recoupe tous les précipités, dont le centre se trouve dans un volume d'épaisseur $2r$, conduisant à :

$$N_a = N_v 2r = \frac{3f_v}{2\pi r^2} \quad (\text{B.21})$$

Les équations B.20 et B.21 mènent à une estimation de l'espacement moyen des précipités :

$$L = \sqrt{\frac{2\pi}{3f_v}} r \quad (\text{B.22})$$

$$L^{sb} = \sqrt{\frac{2\Gamma}{F^{sb}}} L = \sqrt{\frac{4\pi\Gamma}{3f_v F^{sb}}} r \quad (\text{B.23})$$

L'augmentation de la contrainte pour les précipités sphériques mono-dispersés dans un réseau carré est alors :

$$\Delta\sigma^{sb} = \frac{M\pi\mu k^{3/2}}{16} \sqrt{\frac{3f_v r}{\beta b}} \quad (\text{B.24})$$

$$\Delta\sigma^{bp} = \frac{M\beta\mu b}{r} \sqrt{\frac{6f_v}{\pi}} \quad (\text{B.25})$$

B.2.2 Cas du cisaillement dans le plan (111)

Si les précipités sont censés se trouver dans un réseau cubique simple et que le plan de cisaillement est [111] (hypothèse de réseau hexagonal), la distance moyenne entre les précipités L et la densité de surface N_a des précipités sont liées par :

$$N_a = \frac{2}{\sqrt{3}L^2} \quad (\text{B.26})$$

La densité de surface des précipités peut également être estimée en supposant l'intersection du plan de cisaillement avec des sphères de rayon r . Le plan de cisaillement recoupe tous les précipités, dont le centre se trouve dans un volume d'épaisseur $2r$, conduisant à :

$$N_a = N_v 2r = \frac{3f_v}{2\pi r^2} \quad (\text{B.27})$$

Les équations B.20 B.21 mènent à une estimation de l'espacement moyen des précipités :

$$L = \sqrt{\frac{4\pi}{3\sqrt{3}f_v}} r \quad (\text{B.28})$$

La distance moyenne entre les précipités cisailés est alors :

$$L^{sb} = \sqrt{\frac{\sqrt{3}\Gamma}{F^{sb}}} L = \sqrt{\frac{4\pi\Gamma}{3f_v F^{sb}}} r \quad (\text{B.29})$$

L'augmentation de la contrainte pour les précipités sphériques mono-dispersés dans un réseau carré est alors :

$$\Delta\sigma^{sb} = \frac{M\pi\mu k^{3/2}}{16} \sqrt{\frac{3f_v r}{\beta b}} \quad (\text{B.30})$$

$$\Delta\sigma^{bp} = \frac{M\beta\mu b}{r} \sqrt{\frac{3\sqrt{3}f_v}{\pi}} \quad (\text{B.31})$$

B.3 Précipités sphériques poly-dispersés (additionnant toutes les contributions)

Maintenant, supposons que nous avons un modèle de classe de précipités, la distribution de la taille des précipités : $N_i(r_i) = D_i(r_i)\Delta r_i$, où $D_i(r_i)$ est la densité et Δr_i est la taille de la classe i .

Nous supposons que tous les précipités plus petits que le rayon critique (r_c , donné par eq. B.16) sont cisailés, tandis que tous les précipités plus grands que r_c sont contournés. On note i_c , l'indice du rayon critique dans la distribution du précipité.

On peut supposer ici que le durcissement par précipitation dû à l'ensemble de la distribution du précipité (N_i, r_i) est donné par :

$$\Delta\sigma_p = \sqrt{\sum \Delta\sigma_i^2} \quad (\text{B.32})$$

Conduisant à l'augmentation totale de contrainte :

$$\Delta\sigma^{sb} = \frac{M\mu}{8} \sqrt{\frac{\pi^3 k^3 \sum_{i < i_c} N_i r_i^4}{\beta b}} \quad (\text{B.33})$$

$$\Delta\sigma^{bp} = 2M\beta\mu b \sqrt{\sqrt{3} \sum_{i > i_c} N_i r_i} \quad (\text{B.34})$$

B.4 Précipités sphériques poly-dispersés (moyenne des forces)

Nous supposons ici que la répartition des précipités conduit à une force moyenne de cisaillement des précipités, donnée par la relation B.35

$$F^{sb} = \frac{\sum_{i < i_c} N_i F_i^{sb}(r_i)}{\sum_{i < i_c} N_i} \quad (\text{B.35})$$

La surface des précipités croisant le plan de cisaillement est maintenant la somme de chaque classe de précipités i :

$$N_a = \sum_i N_{ai} = \sum_i 2N_i r_i \quad (\text{B.36})$$

Dans le cas du (111) plan de cisaillement, nous avons la relation :

$$L = \sqrt{\frac{2}{\sqrt{3}N_a}} \quad (\text{B.37})$$

Où la somme est déterminée en regroupant les précipités de tailles inférieures à r_c (donc cisailés) avec les précipités de tailles supérieures à r_c (contournés). La distance moyenne entre les précipités cisailés (donnée par B.14) est :

$$L^{sb} = \sqrt{\frac{2\beta\mu b^2}{F^{sb}N_a}} \quad (\text{B.38})$$

L'incrément de contrainte pour le cas de sphères poly-dispersées précipitées dans la direction (111) est alors :

$$\Delta\sigma^{sb} = \frac{M\pi^{3/2}\mu k^{3/2}}{4\sqrt{2}\beta\mu b} \sqrt{\frac{(\sum_{i<i_c} N_i r_i)^5}{(\sum_{i<i_c} N_i)^3}} \quad (\text{B.39})$$

$$\Delta\sigma^{bp} = 2M\beta\mu b \sqrt{\sum_{i>i_c} \sqrt{3}N_i r_i} \quad (\text{B.40})$$

Résultats des simulations pour les traitements anisothermes

C.1 Alliage Nb - 1 passe de soudage

Présentation des résultats sur la nuance Nb lors d'une passe de soudage avant et après détensionnement.

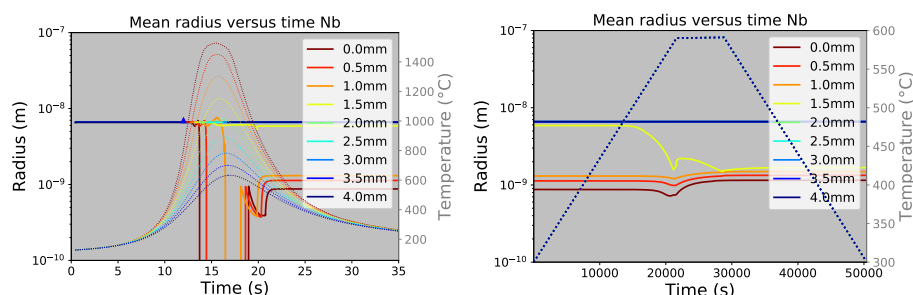


Figure C.1 – Evolution du rayon moyen pour l'alliage Nb avec 1 passe avant et après détensionnement

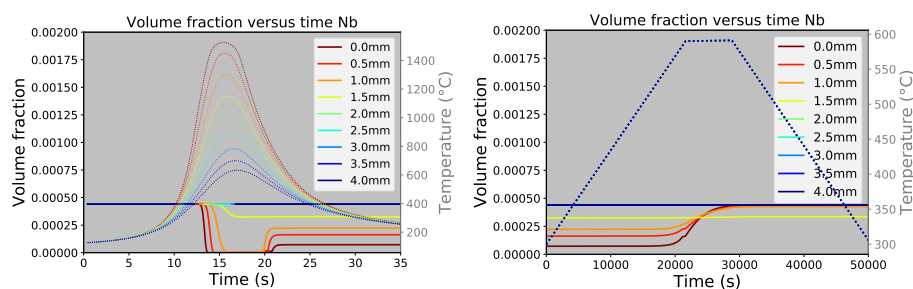


Figure C.2 – Evolution de la fraction volumique pour l'alliage Nb avec 1 passe avant et après détensionnement

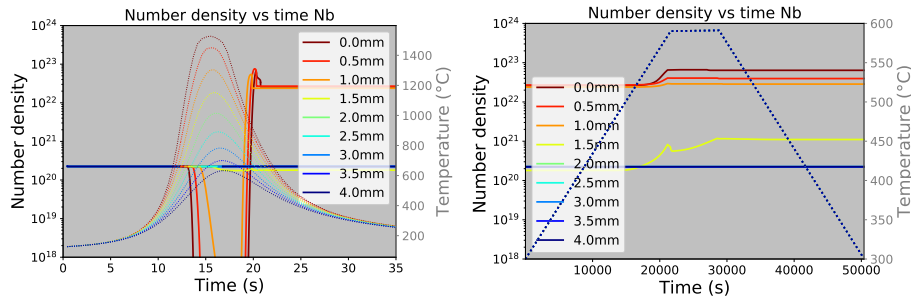


Figure C.3 – Evolution de la densité de précipité pour l’alliage Nb avec 1 passe avant et après détensionnement

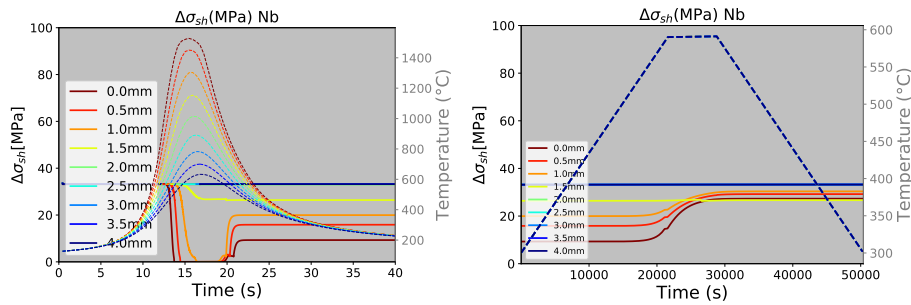


Figure C.4 – Evolution de l’effet du cisaillement sur la limite d’élasticité après 1 passe, avant et après détensionnement sur l’alliage Nb

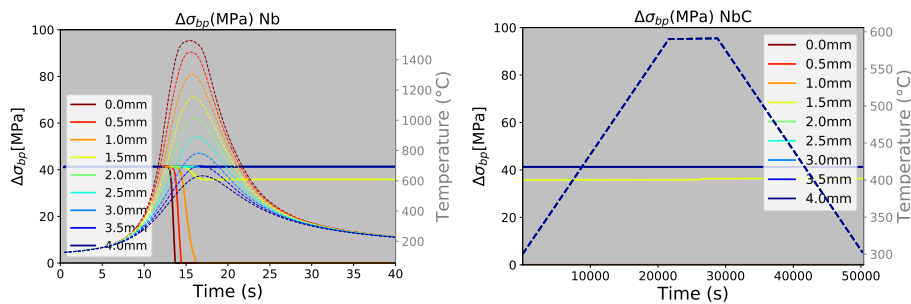


Figure C.5 – Evolution de l’effet du contournement sur la limite d’élasticité après 1 passe, avant et après détensionnement sur l’alliage Nb

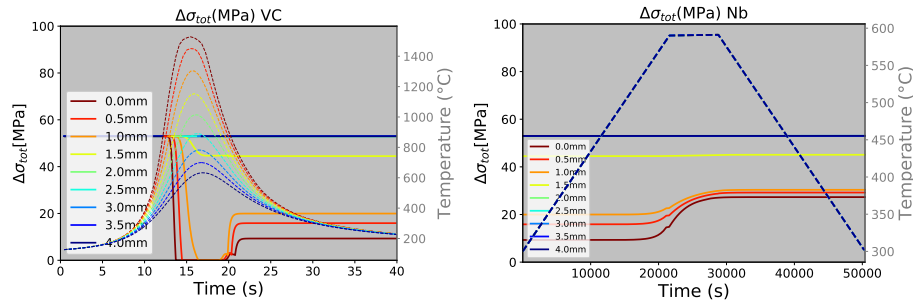


Figure C.6 – Evolution de l’augmentation de la limite d’élasticité après 1 passe, avant et après détensionnement sur l’alliage Nb

C.2 Alliage Nb - 2 passes de soudage

Présentation des résultats sur la nuance Nb lors de deux passes de soudage avant et après détensionnement.

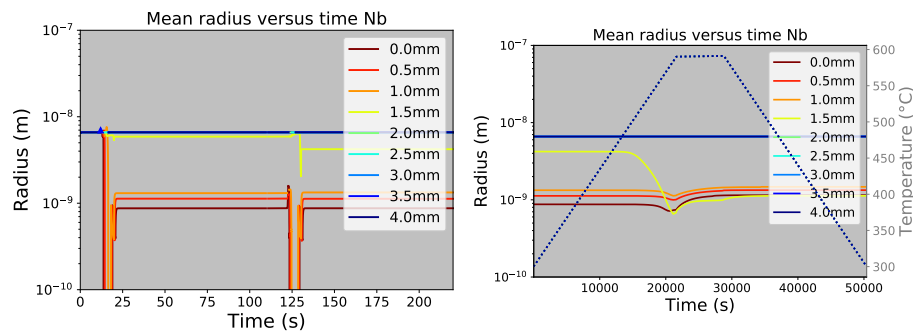


Figure C.7 – Evolution du rayon moyen pour l’alliage Nb avec 2 passes avant et après détensionnement

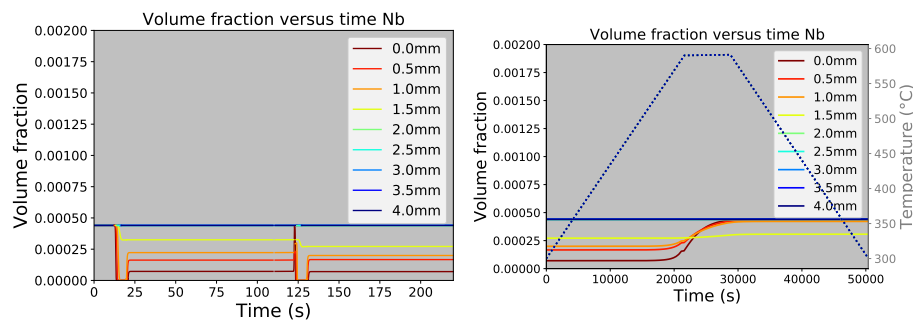


Figure C.8 – Evolution de la fraction volumique pour l’alliage Nb avec 2 passes avant et après détensionnement

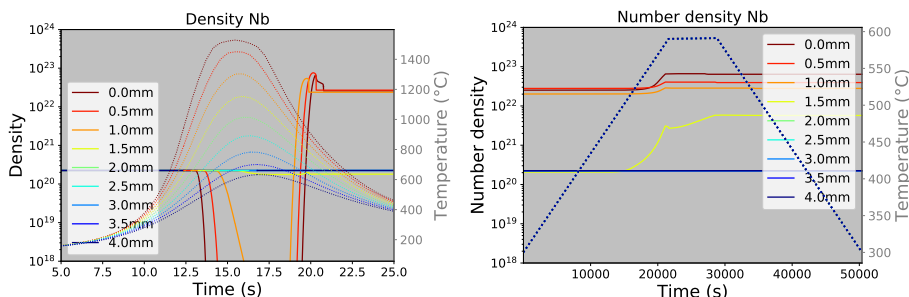


Figure C.9 – Evolution de la densité de précipité pour l'alliage Nb avec 2 passes avant et après détensionnement

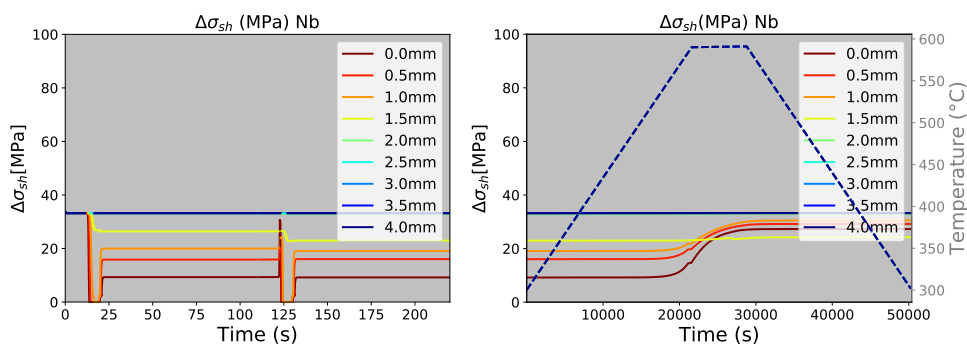


Figure C.10 – Evolution l'effet du cisaillement sur la limite d'élasticité après 2 passes, avant et après détensionnement sur l'alliage Nb

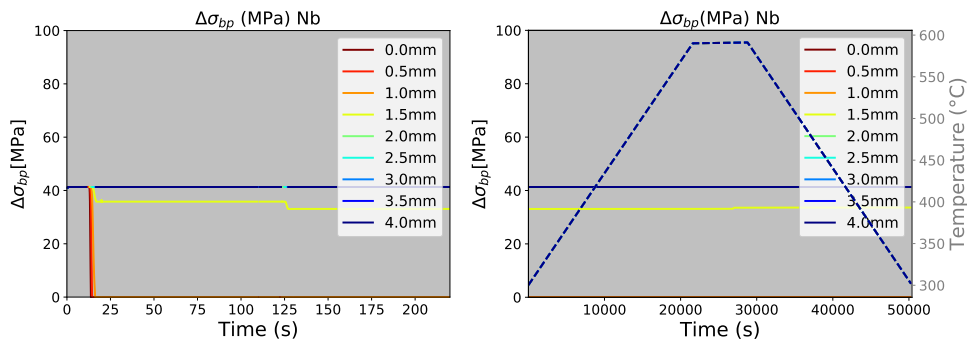


Figure C.11 – Evolution du contournement sur la limite d'élasticité après 2 passes, avant et après détensionnement sur l'alliage Nb

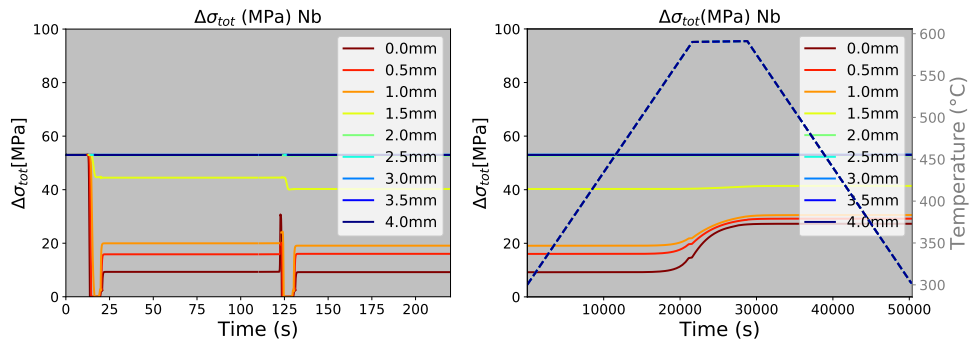


Figure C.12 – Evolution de l'augmentation de la limite d'élasticité après 2 passes, avant et après détensionnement sur l'alliage Nb

C.3 Alliage V - 1 passe de soudage

Présentation des résultats sur la nuance V lors d'une passe de soudage avant et après détensionnement.

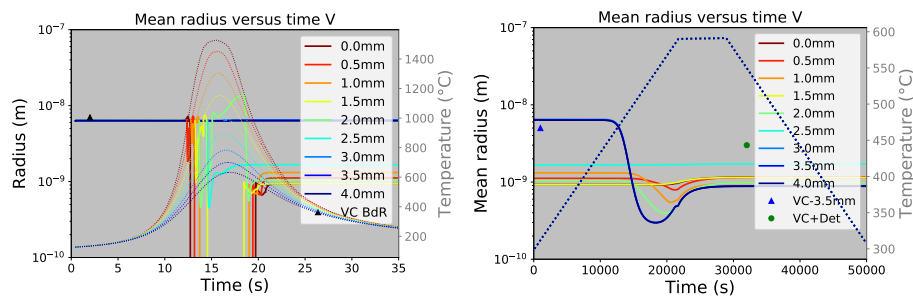


Figure C.13 – Evolution du rayon moyen pour l'alliage V avec 1 passe avant et après détensionnement

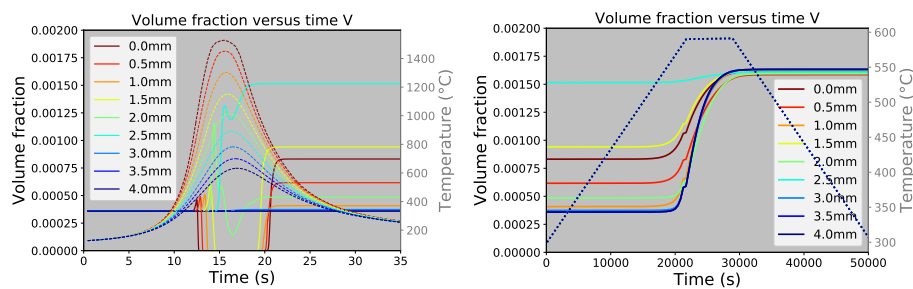


Figure C.14 – Evolution de la fraction volumique pour l'alliage V avec 1 passe avant et après détensionnement

Annexe C – Résultats des simulations pour les traitements anisothermes

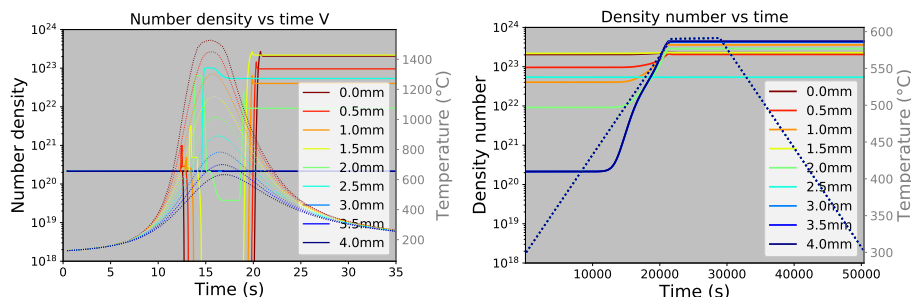


Figure C.15 – Evolution de la densité de précipité pour l'alliage V avec 1 passe avant et après détensionnement

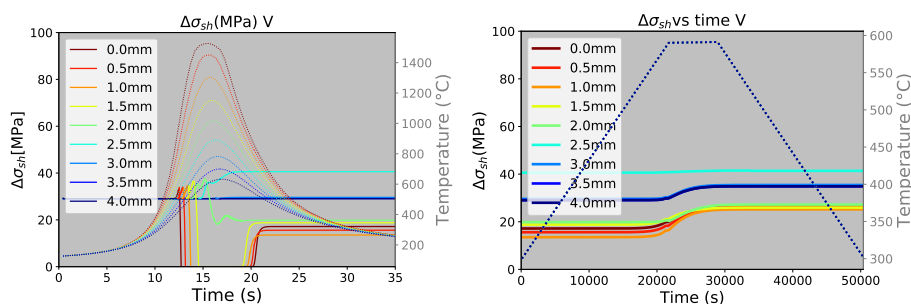


Figure C.16 – Evolution de l'effet du cisaillement sur la limite d'élasticité après 1 passe, avant et après détensionnement sur l'alliage V

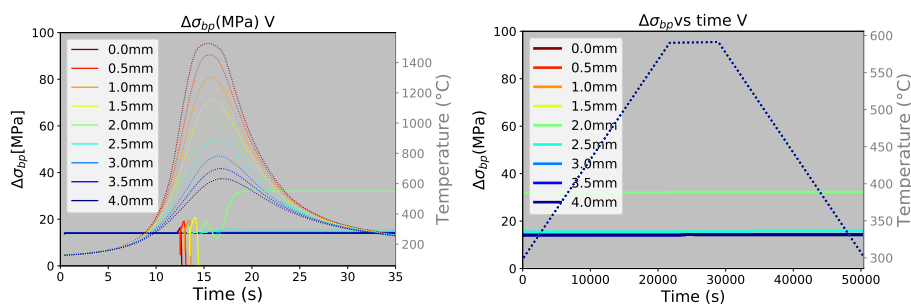


Figure C.17 – Evolution de l'effet du contournement sur la limite d'élasticité après 1 passe, avant et après détensionnement sur l'alliage V

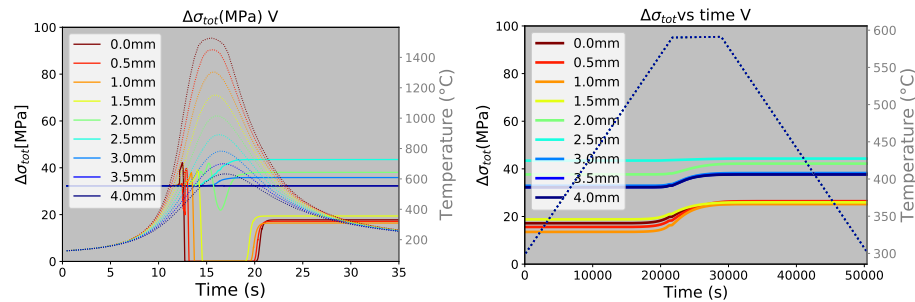


Figure C.18 – Evolution de l'effet du contournement et du cisaillement cumulés sur la limite d'élasticité après 1 passe, avant et après détensionnement sur l'alliage V

C.4 Alliage V - 2 passes de soudage

Présentation des résultats sur la nuance Nb lors de deux passes de soudage avant et après détensionnement.

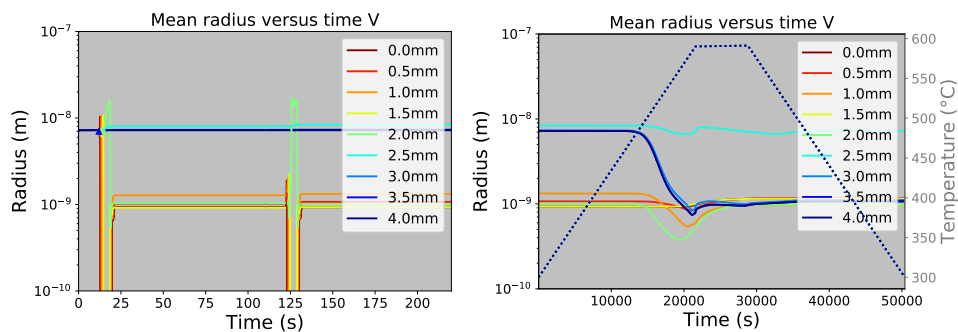


Figure C.19 – Evolution du rayon moyen pour l'alliage V avec 2 passes avant et après détensionnement

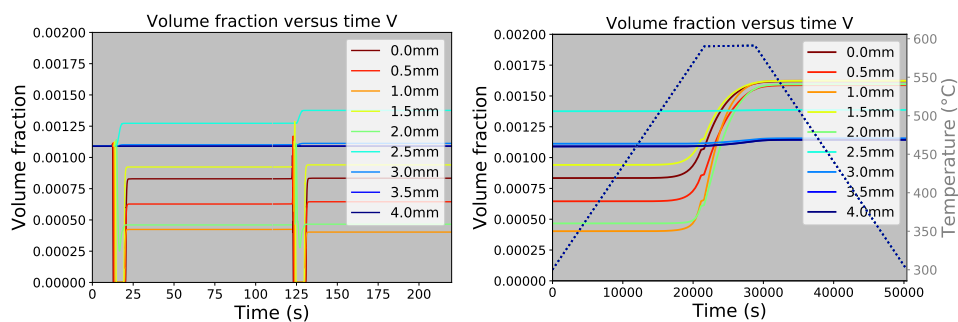


Figure C.20 – Evolution de la fraction volumique pour l'alliage V avec 2 passes avant et après détensionnement

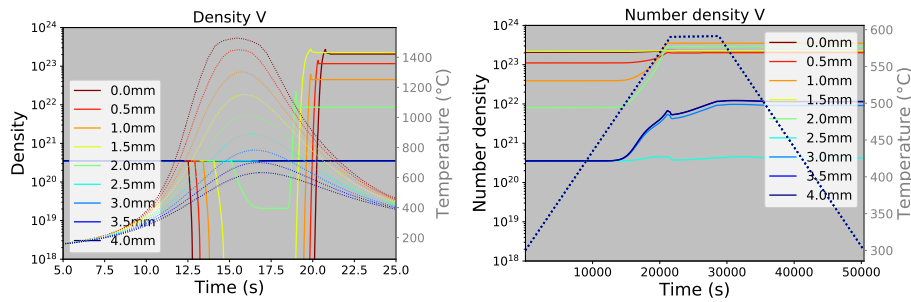


Figure C.21 – Evolution de la densité de précipité pour l'alliage V avec 2 passes avant et après détensionnement

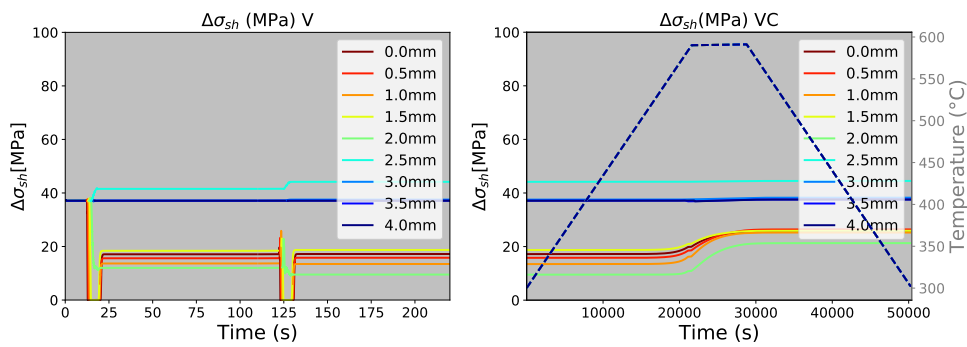


Figure C.22 – Evolution de l'effet du cisaillement sur la limite d'élasticité après 2 passes, avant et après détensionnement sur l'alliage V

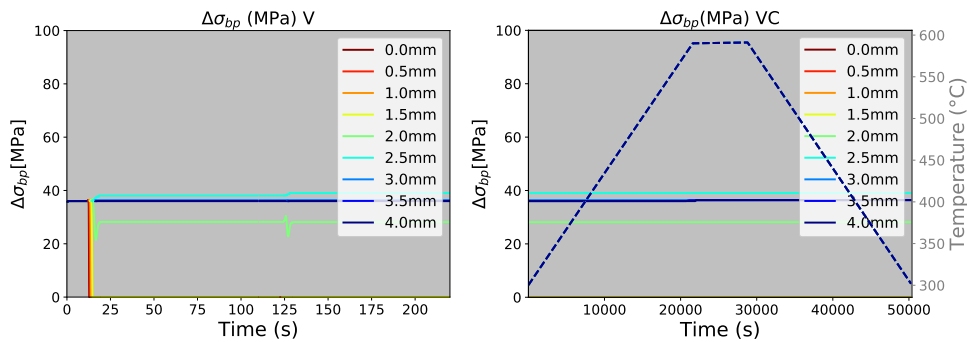


Figure C.23 – Evolution de l'effet du contournement sur la limite d'élasticité après 2 passes, avant et après détensionnement sur l'alliage V

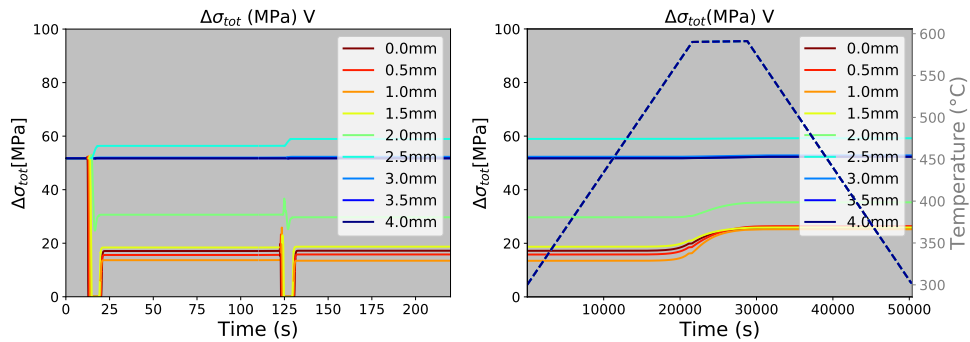


Figure C.24 – Evolution de l’augmentation de la limite d’élasticité après 2 passes, avant et après détensionnement sur l’alliage V

C.5 Alliage NbV - 1 passe de soudage

Présentation des résultats sur la nuance NbV lors d’une passe de soudage avant et après détensionnement.

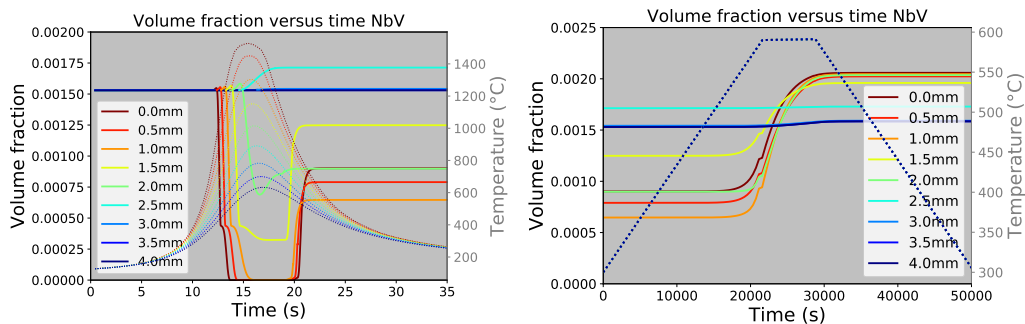


Figure C.25 – Evolution de la somme des fractions volumiques pour l’alliage NbV avec 1 passe avant et après détensionnement

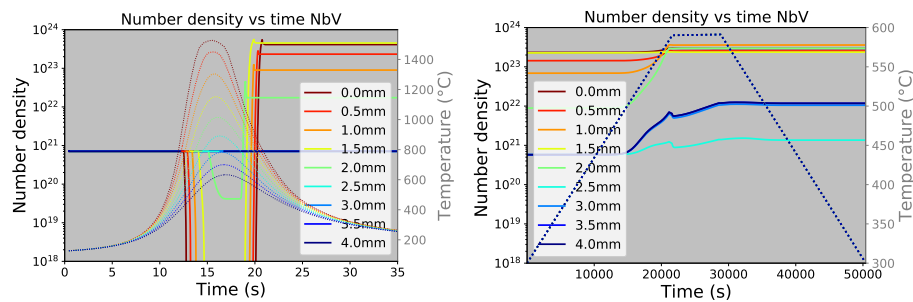


Figure C.26 – Evolution de la densité de précipité pour l’alliage NbV avec 1 passe avant et après détensionnement

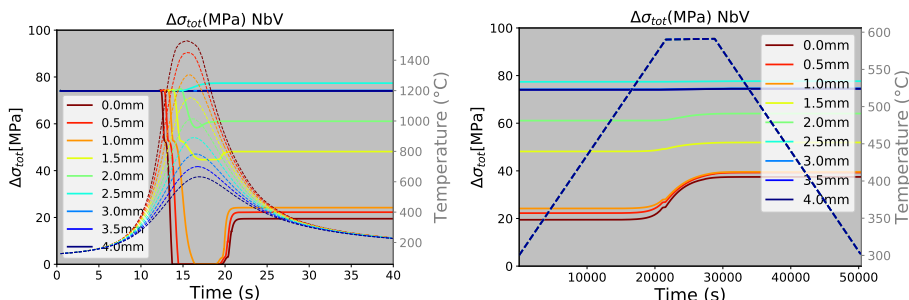


Figure C.27 – Evolution l'augmentation de la limite d'élasticité par précipitation après 1 passe, avant et après détensionnement sur l'alliage NbV

C.6 Alliage NbV - 2 passes de soudage

Présentation des résultats sur la nuance Nb lors de deux passes de soudage avant et après détensionnement.

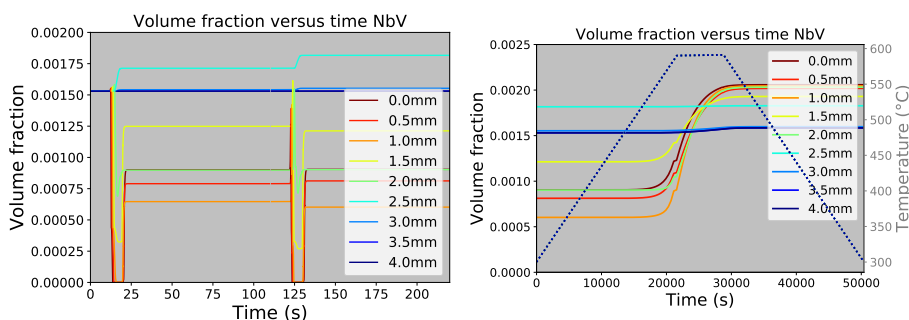


Figure C.28 – Evolution de la somme des fractions volumiques pour l'alliage NbV avec 2 passes avant et après détensionnement

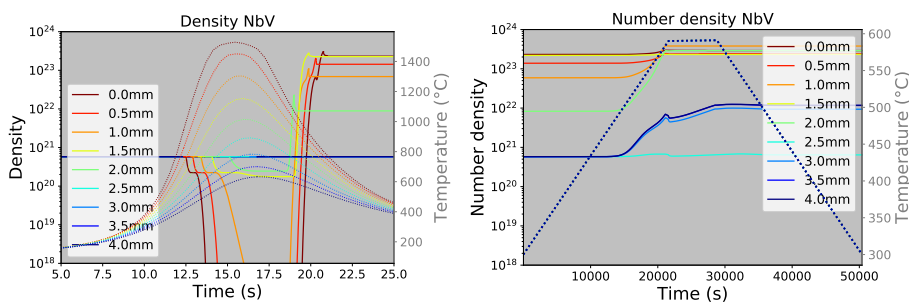


Figure C.29 – Evolution de la densité de précipité pour l'alliage NbV avec 2 passes avant et après détensionnement

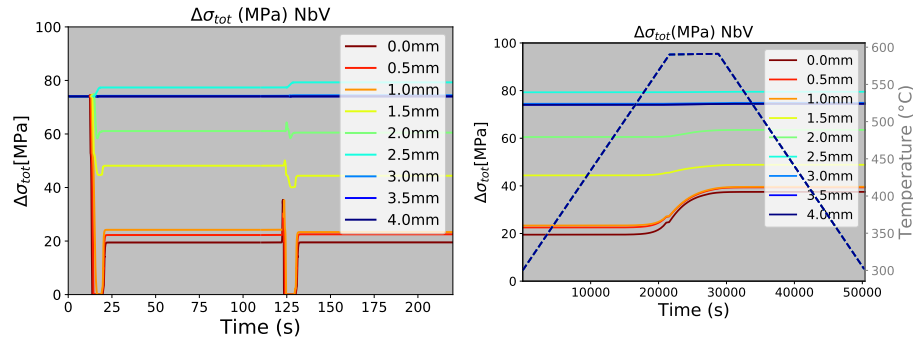


Figure C.30 – Evolution l’augmentation de la limite d’élasticité par précipitation après 2 passes, avant et après détensionnement sur l’alliage NbV

C.7 Comparaison entre 1 cycle et 2 cycles

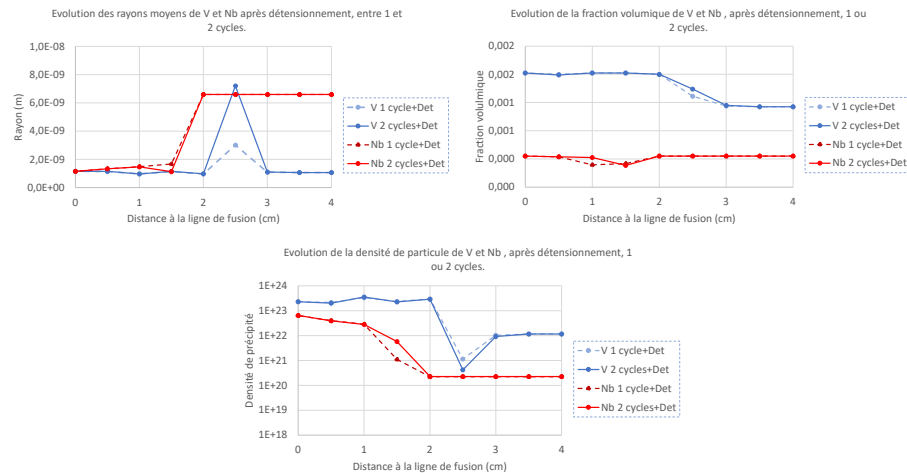


Figure C.31 – Évolution du rayon moyen, de la fraction volumique et de la densité de particule lors d’une ou deux passes de soudage pour les alliages V et Nb après détensionnement.

La figure C.31 présente l’évolution du rayon moyen, de la fraction volumique et de la densité de particule lors d’une ou deux passes de soudage pour les alliages V et Nb après détensionnement.

Annexe C – Résultats des simulations pour les traitements anisothermes

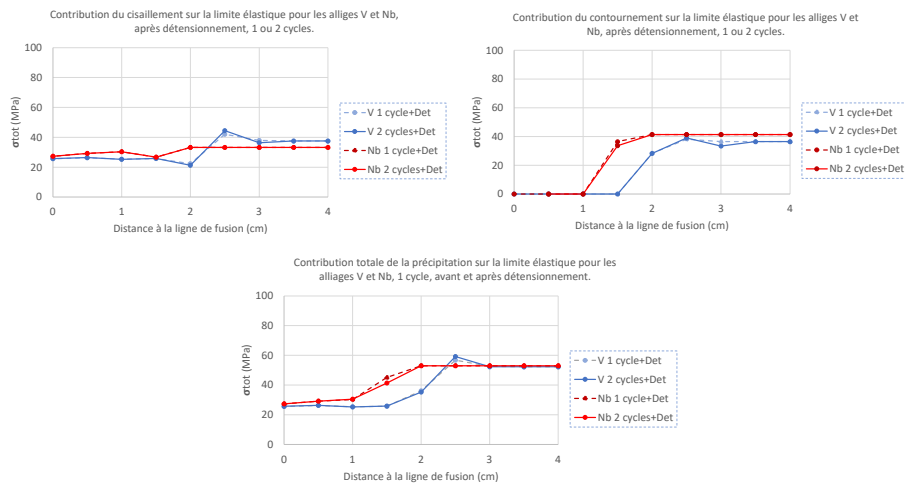


Figure C.32 – Évolution du module de cisaillement, de contournement ainsi que la contribution totale des précipités sur la limite d'élasticité, lors d'une ou deux passes de soudage pour les alliages V et Nb après détensionnement.

La figure C.32 présente l'évolution du module de cisaillement, de contournement ainsi que la contribution totale des précipités sur la limite d'élasticité, lors d'une ou deux passes de soudage pour les alliages V et Nb après détensionnement.

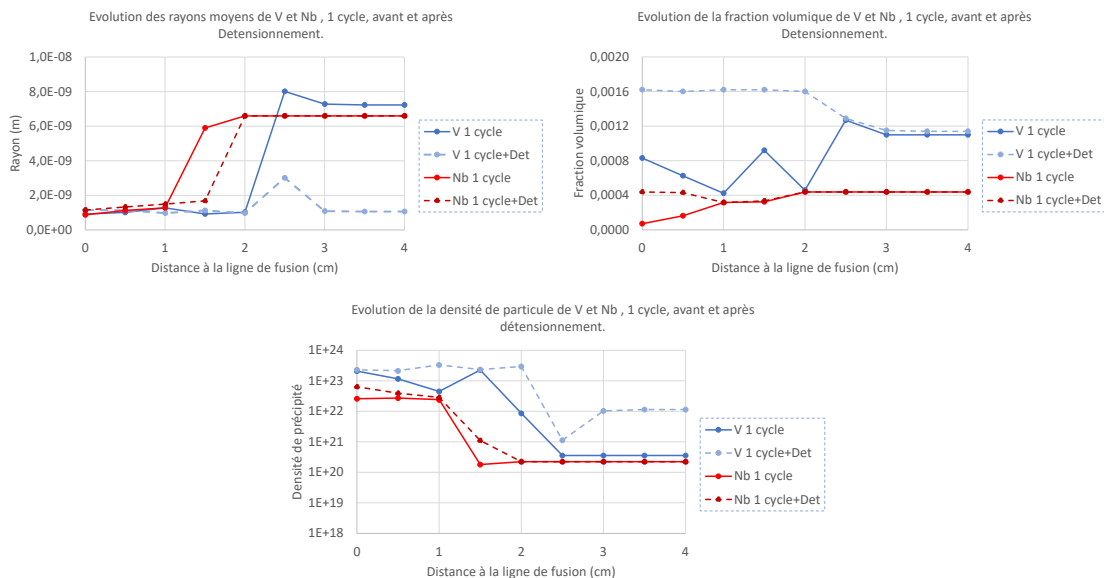


Figure C.33 – Évolution du rayon moyen, de la fraction volumique et de la densité de particule lors d'une ou passe de soudage pour les alliages V et Nb avec et sans détensionnement.

La figure C.33 présente l'évolution du rayon moyen, de la fraction volumique et de

la densité de particule lors d'une passe de soudage pour les alliages V et Nb avec et sans détensionnement.

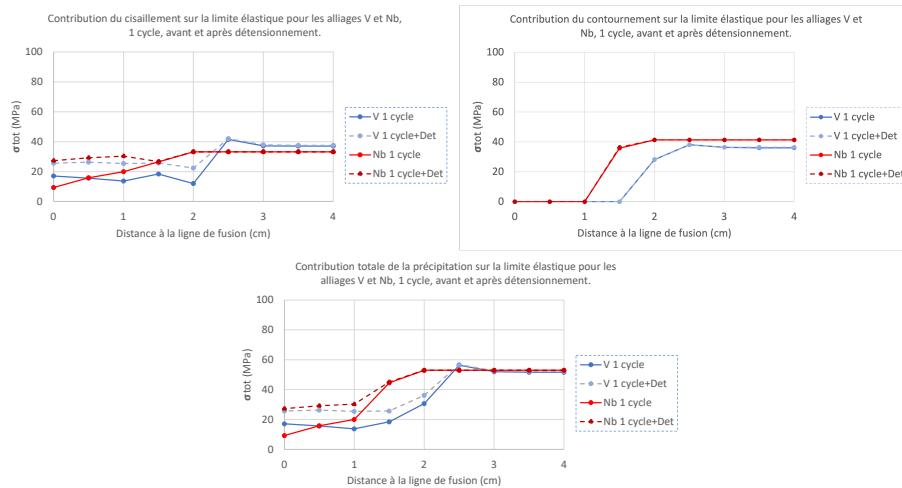


Figure C.34 – Évolution du module de cisaillement, de contournement ainsi que la contribution totale des précipités sur la limite d'élasticité, lors d'une passe de soudage pour les alliages V et Nb avec et sans détensionnement.

La figure C.34 présente l'évolution du module de cisaillement, de contournement ainsi que la contribution totale des précipités sur la limite d'élasticité, lors d'une passe de soudage pour les alliages V et Nb avec et sans détensionnement.

Références bibliographiques

- [Aaron 70] H. B. Aaron & H. I. Aaronson. *Comparison of relative interfacial energies of disordered interphase ($\alpha : \theta$) and grain ($\alpha : \alpha$) boundaries at grain boundary precipitates in Al-4% Cu during growth and at equilibrium*. *Acta Metallurgica*, vol. 18, no. 6, pages 699–711, 1970.
- [Acevedo-Reyes 07] Daniel Acevedo-Reyes. *Evolution de l'état de Précipitation Au Cours de l'austénitisation d'aciers Microalliés Au Vanadium et Au Niobium*. Theses, INSA de Lyon, 2007.
- [Akamatsu 89] S. Akamatsu, Y. Matsumura, T. Senuma, H. Yada & S. Ishikawa. *Modelling of NbC Precipitation Kinetics in Hot Deformed Austenite on Nb Bearing Low Carbon Steels*. *ISIJ*, vol. 75, no. 6, pages 933–940, 1989.
- [Andersson 02] J-O Andersson, Thomas Helander, Lars Höglund, Pingfang Shi & Bo Sundman. *Thermo-Calc & DICTRA, Computational Tools for Materials Science*. *Calphad*, vol. 26, no. 2, pages 273–312, June 2002.
- [Arcelor 23] Arcelor. https://industry.arcelormittal.com/prd_web/sheets_pdf/A62_FR.pdf, 2023.
- [Ashby 58] MF Ashby. *Oxide Dispersion Strengthening*. In *AIME Conf. Proc.*, New York, page 143, 1958.
- [Avazkonandeh 09] M. H. Avazkonandeh, M. Haddad-Sabzevar & A. Haerian. *Effect of Copper Content on the Microstructure and Mechanical Properties of Multipass MMA, Low Alloy Steel Weld Metal Deposits*. *Materials & Design*, vol. 30, no. 6, pages 1902–1912, 2009.
- [Bain 66] Edgar Collins Bain & Harold M Paxton. *Alloying Elements in Steel*. (No Title), 1966.
- [Balliger 80] N. K. Balliger & R. W. K. Honeycombe. *Coarsening of Vanadium Carbide, Carbonitride, and Nitride in Low-Alloy Steels*. *Metal Science*, vol. 14, no. 4, pages 121–133, April 1980.
- [Bardel 15] D Bardel, M Perez, D Nelias, Sylvain Dancette, P Chaudet & V Massardier. *Cyclic Behaviour of a 6061 Aluminium Alloy : Coupling Precipitation and Elastoplastic Modelling*. *Acta Materialia*, vol. 83, pages 256–268, 2015.

- [Bleck 05] Wolfgang Bleck & Kriangyut Phiu-On. *Grain Refinement and Mechanical Properties in Advanced High Strength Sheet Steels*. In The Joint International Conference of HSLA Steels 2005 and ISUGS 2005, page 50, 2005.
- [Borba 17] EC Borba, MS Andrade & A Costa e Silva. *Modelling Solidification Segregation in Two Nb Microalloyed Steels*. Program and Abstracts Book CALPHAD, 2017.
- [Brosse 20] A Brosse & V Robin. *Simulation Thermiques Des Opération de Soudage Par Éléments Finis*. Rapport technique, Framatome et EDF, 2020.
- [Cao 15] R. Cao, J. Li, D. S. Liu, J. Y. Ma & J. H. Chen. *Micromechanism of Decrease of Impact Toughness in Coarse-Grain Heat-Affected Zone of HSLA Steel with Increasing Welding Heat Input*. Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 46, no. 7, pages 2999–3014, July 2015.
- [Cardoso 95] GIS L Cardoso, B Mintz & S Yue. *Hot Ductility of Aluminium and Titanium Containing Steels with and without Cyclic Temperature Oscillations*. Ironmaking & steelmaking, vol. 22, no. 5, pages 365–377, 1995.
- [Chen 14] Qing Chen, Kaisheng Wu, Gustaf Sterner & Paul Mason. *Modeling Precipitation Kinetics during Heat Treatment with Calphad-Based Tools*. Journal of materials engineering and performance, vol. 23, pages 4193–4196, 2014.
- [Cordero 16] Zachary C Cordero, Braden E Knight & Christopher A Schuh. *Six Decades of the Hall–Petch Effect—a Survey of Grain-Size Strengthening Studies on Pure Metals*. International Materials Reviews, vol. 61, no. 8, pages 495–512, 2016.
- [Costa e Silva 20] A. Costa e Silva. *Challenges and Opportunities in Thermodynamic and Kinetic Modeling Microalloyed HSLA Steels Using Computational Thermodynamics*. Calphad, vol. 68, page 101720, March 2020.
- [Davis 94] C. L. Davis & J. E. King. *Cleavage Initiation in the Intercritically Reheated Coarse-Grained Heat-Affected Zone : Part I. Fractographic Evidence*. Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 25, no. 3, pages 563–573, March 1994.
- [Di Schino 09] A. Di Schino & C. Guarnaschelli. *Effect of Microstructure on Cleavage Resistance of High-Strength Quenched and Tempered Steels*. Materials Letters, vol. 63, no. 22, pages 1968–1972, September 2009.
- [Dutta 01] B Dutta, Eric J Palmiere & Christopher Michael Sellars. *Modeling the Kinetics of Strain Induced Precipitation in Nb Microalloyed Steels*. Acta materialia, vol. 49, no. 5, pages 785–794, 2001.

- [Escobar 18] D Pérez Escobar, CS Batista Castro, E Cavichioli Borba, AP Oliveira, K Camey, E Taiss, A Costa e Silva & M Spangler Andrade. *Correlation of the Solidification Path with As-Cast Microstructure and Precipitation of Ti, Nb (C, N) on a High-Temperature Processed Steel*. Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 49, pages 3358–3372, 2018.
- [Friedel 64] J. Friedel. Dislocations. Oxford University Press, Oxford, UK, 1964.
- [Fujita 01] N. Fujita & H. K. D. H. Bhadeshia. *Modelling Precipitation of Niobium Carbide in Austenite : Multicomponent Diffusion, Capillarity, and Coarsening*. Materials Science and Technology, vol. 17, no. 4, pages 403–408, 2001.
- [Gladman 99] T Gladman. *Precipitation Hardening in Metals*. Materials science and technology, vol. 15, no. 1, pages 30–36, 1999.
- [Gladman 02] T. Gladman. The physical metallurgy of microalloyed steels. London : The Institute of Materials, 2002.
- [Graux 19] Alexis Graux, Sophie Cazottes, David De Castro, David San Martín, Carlos Capdevila, Jose Maria Cabrera, Sílvia Molas, Sebastian Schreiber, Djordje Mirković, Frédéric Danoix, Matthieu Bugnet, Damien Fabrègue & Michel Perez. *Precipitation and Grain Growth Modelling in Ti-Nb Microalloyed Steels*. Materialia, vol. 5, page 100233, March 2019.
- [Grumbach 00] Marc Grumbach. *Acier d'usage Général*. Techniques de l'Ingénieur, dossier M, vol. 305, 2000.
- [Hansen 80] SS Hansen, JB Vander Sande & Morris Cohen. *Niobium Carbonitride Precipitation and Austenite Recrystallization in Hot-Rolled Microalloyed Steels*. Metallurgical Transactions A, vol. 11, pages 387–402, 1980.
- [Hin 08] C Hin, Y Bréchet, Philippe Maugis & F Soisson. *Kinetics of heterogeneous grain boundary precipitation of NbC in α -iron : A Monte Carlo study*. Acta Materialia, vol. 56, no. 19, page 5653–5667, 2008.
- [Hudd 71] RC Hudd, A Jones & Mt N KALE. *Method for Calculating the Solubility and Composition of Carbonitride Precipitates in Steel with Particular Reference to Niobium Carbonitride*. J Iron Steel Inst, vol. 209, no. 2, pages 121–125, 1971.
- [Hutten 21] Esther Hutten, Shenglong Liang, Erika Bellhouse, Sujay Sarkar, Yaping Lu, Brian Langelier & Hatem S. Zurob. *Mechanical Properties and Precipitation Behavior of High Strength Hot-Rolled Ferritic Steel Containing Nb and V*. Journal of Materials Research and Technology, vol. 14, pages 2061–2070, September 2021.

- [Jang 13] J H Jang, C-H Lee, H N Han, H K D H Bhadeshia & D-W Suh. *Modelling Coarsening Behaviour of TiC Precipitates in High Strength, Low Alloy Steels*. Materials Science and Technology, vol. 29, no. 9, pages 1074–1079, September 2013.
- [Jin 16] Shan Jin, Qing Chen & Johan Bratberg. *Thermodynamic Calculations and Precipitation Simulations of HSLA Steels*. In HSLA Steels 2015, Microalloying 2015 & Offshore Engineering Steels 2015, pages 173–177, Cham, 2016. Springer International Publishing.
- [Jung 11] Jae-Gil Jung, June-Soo Park, Jiyoung Kim & Young-Kook Lee. *Carbide Precipitation Kinetics in Austenite of a Nb–Ti–V Microalloyed Steel*. Materials Science and Engineering : A, vol. 528, no. 16–17, pages 5529–5535, June 2011.
- [Kozeschnik 22] Ernst Kozeschnik. *Mean-Field Microstructure Kinetics Modeling*. In # PLACEHOLDER_PARENT_METADATA_VALUE#, pages 521–526, 2022.
- [Lambert-Perlade 04] Astrid Lambert-Perlade, Anne-Françoise Gourgues & André Pineau. *Austenite to Bainite Phase Transformation in the Heat-Affected Zone of a High Strength Low Alloy Steel*. Acta Materialia, vol. 52, no. 8, pages 2337–2348, 2004.
- [Lan 14] Liangyun Lan, Chunlin Qiu, Hongyu Song & Dewen Zhao. *Correlation of Martensite–Austenite Constituent and Cleavage Crack Initiation in Welding Heat Affected Zone of Low Carbon Bainitic Steel*. Materials Letters, vol. 125, pages 86–88, 2014.
- [Lan 16] Liangyun Lan, Xiangwei Kong, Chunlin Qiu & Dewen Zhao. *Influence of Microstructural Aspects on Impact Toughness of Multi-Pass Submerged Arc Welded HSLA Steel Joints*. Materials & Design, vol. 90, pages 488–498, 2016.
- [Lee 00] Tae-Kyu Lee & Kim HJ. *Effect of Inclusion Size on the Nucleation of Acicular Ferrite in Welds*. ISIJ international, vol. 40, no. 12, pages 1260–1268, 2000.
- [Leguen 10] Claire Leguen. *Prior Austenite Grain Size Controlled by Precipitates*. Theses, INSA de Lyon, March 2010.
- [Liu 04] Zi-Kui Liu. *Thermodynamic Calculations of Carbonitrides in Microalloyed Steels*. Scripta Materialia, vol. 50, no. 5, pages 601–606, March 2004.
- [Liu 13] Qingdong Liu, Jianfeng Gu & Wenqing Liu. *On the Role of Ni in Cu Precipitation in Multicomponent Steels*. Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 44, pages 4434–4439, 2013.
- [Loder 17] Denise Loder, Susanne K Michelic, Christian Bernhardt *al.* *Acicular Ferrite Formation and Its Influencing Factors—A Review*.

-
- Journal of Materials Science Research, vol. 6, no. 1, pages 24–43, 2017.
- [Luo 18] Xiang Luo, Xiaohua Chen, Tao Wang, Shiwei Pan & Zidong Wang. *Effect of Morphologies of Martensite–Austenite Constituents on Impact Toughness in Intercritically Reheated Coarse-Grained Heat-Affected Zone of HSLA Steel*. Materials Science and Engineering : A, vol. 710, pages 192–199, 2018.
- [Makoto Okonogi 18] Makoto Okonogi, Takuya Hara & Hiromi Miura. *Mechanisms of Significant Precipitation Hardening in a Medium Carbon Bainitic Steel by Complex Nanocarbides Composed of Nb, Ti and V*. In Marcelo Rubén Pagnola, Jairo Useche Vivero & Andres Guillermo Marrugo, editeurs, New Uses of Micro and Nanomaterials, page Ch. 2. IntechOpen, Rijeka, October 2018.
- [Mathevon 20] Alexandre Mathevon. *Characterization and Modelling of Microstructural Evolutions and Mechanical Properties during the Thermal Treatments of Dual-Phase Steels*. PhD thesis, Université de Lyon, 2020.
- [Maugis 05] Philippe Maugis & Mohamed Gouné. *Kinetics of Vanadium Carbonitride Precipitation in Steel : A Computer Model*. Acta Materialia, vol. 53, no. 12, pages 3359–3367, July 2005.
- [Medina 14] Sebastian F. Medina, Alberto Quispe & Manuel Gomez. *Model for Strain-Induced Precipitation Kinetics in Microalloyed Steels*. Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 45, no. 3, pages 1524–1539, March 2014.
- [Mills 87] A. R. Mills, G. Thewlis & J. A. Whiteman. *Nature of Inclusions in Steel Weld Metals and Their Influence on Formation of Acicular Ferrite*. Materials Science and Technology, vol. 3, no. 12, pages 1051–1061, 1987.
- [Miranda 09] R. Miranda, A. Costa, L. Quintino, D. Yapp & D. Iordachescu. *Characterization of Fiber Laser Welds in X100 Pipeline Steel*. Materials & Design, vol. 30, no. 7, pages 2701–2707, 2009.
- [Miyamoto 11] Goro Miyamoto, Ryota Hori, Behrang Poorganji & Tadashi Furuhara. *Interphase Precipitation of VC and Resultant Hardening in V-added Medium Carbon Steels*. ISIJ international, vol. 51, no. 10, pages 1733–1739, 2011.
- [Moiseenkov, A 16] Moiseenkov, A, O Poyaganov, I Frolov & A Usoltsev. *Prisma*, June 2016.
- [Murr 75] L E Murr. *Interfacial phenomena in metals and alloys*. Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA, January 1975.
- [Nishioka 12] Kiyoshi Nishioka & Kazutoshi Ichikawa. *Progress in Thermo-mechanical Control of Steel Plates and Their Commercialization*.
-

- Science and Technology of Advanced Materials, vol. 13, no. 2, page 023001, 2012.
- [Okamoto 98] R Okamoto & M Suehiro. *A Mathematical Model for Nb (C, N) Precipitation Kinetics in Austenite Controlled Both by Chemical and Interfacial Energy*. Tetsu To Hagane (Journal of the Iron and Steel Institute of Japan), vol. 84, no. 9, pages 650–657, 1998.
- [Opiela 18] Marek Opiela & Adam Grajcar. *Microstructure and Anisotropy of Plastic Properties of Thermomechanically-Processed HSLA-Type Steel Plates*. Metals, vol. 8, no. 5, page 304, April 2018.
- [Opiela 21] Marek Opiela. *Thermodynamic Analysis of Precipitation Process of MX-type Phases in High Strength Low Alloy Steels*. Advances in Science and Technology Research Journal, vol. 15, no. 2, pages 90–100, June 2021.
- [Orowan 68] E Orowan. *Precipitation hardening*. Pergamon Press, Oxford, 1968.
- [Perez 07] Michel Perez. *Approche multi-Échelle de la précipitation*. HDR INSA de Lyon, 2007.
- [Perez 08] M. Perez, M. Dumont & D. Acevedo-Reyes. *Implementation of Classical Nucleation and Growth Theories for Precipitation*. Acta Materialia, vol. 56, no. 9, pages 2119–2132, May 2008.
- [Pichler 94] A Pichler, M Mayr, G Hribernig, H Presslinger & P Stiaszny. *High Strength IF Steels : Production Parameters and Properties*. Physical Metallurgy of IF Steels, pages 249–268, 1994.
- [Pickering 83] FB Pickering. *The Spectrum of Microalloyed High-Strength Low-Alloy Steels*. HSLA Steels, Technology and Applications, pages 1–31, 1983.
- [Poole 90] SW Poole & JE Franklin. *High-Strength Structural and High-Strength Low-Alloy Steels*. AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metals handbook. Metals Park, 1990.
- [Qin 10] R. S. Qin & H. K. Bhadeshia. *Phase Field Method*. Materials Science and Technology, vol. 26, no. 7, pages 803–811, 2010.
- [Radis 12] R Radis & E Kozeschnik. *Numerical Simulation of NbC Precipitation in Microalloyed Steel*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, vol. 20, no. 5, page 055010, June 2012.
- [Ramachandran 21] Dileep Chandran Ramachandran, Joonoh Moon, Chang-Hoon Lee, Sung-Dae Kim, Jun-Ho Chung, Elliot Biro & Yeong-Do Park. *Role of Bainitic Microstructures with M-A Constituent on the Toughness of an HSLA Steel for Seismic Resistant Structural Applications*. Materials Science and Engineering : A, vol. 801, page 140390, 2021.

- [Razzak 13] Mohammad Razzak. *Precipitation and Abnormal Grain Growth in Low Alloy Steels*. Theses, INSA de Lyon, October 2013.
- [Ricks 82] R. A. Ricks, P. R. Howell & G. S. Barritte. *The Nature of Acicular Ferrite in HSLA Steel Weld Metals*. *Journal of Materials Science*, vol. 17, no. 3, pages 732–740, March 1982.
- [Saada 62] Georges Victor Saada. *On the Stability of Quenched Loops in Face-Centered Cubic Metals*. University of California, 1962.
- [Saunders 03] N. Saunders, U. K. Z. Guo, X. Li, A. P. Miodownik & J. Ph. Schillé. *Using JMatPro to Model Materials Properties and Behavior*. *JOM*, vol. 55, no. 12, pages 60–65, December 2003.
- [Shome 07] M. Shome. *Effect of Heat-Input on Austenite Grain Size in the Heat-Affected Zone of HSLA-100 Steel*. *Materials Science and Engineering : A*, vol. 445–446, pages 454–460, 2007.
- [Steels 90] Structural Carbon Steels. High-strength structural and high-strength low-alloy steels. AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *Metals handbook*. Metals Park, 1990.
- [Stone 85] R. H. Van Stone, T. B. Cox, J. R. Low & J. A. Psioda. *Microstructural Aspects of Fracture by Dimpled Rupture*. *International Metals Reviews*, vol. 30, no. 1, pages 157–180, 1985.
- [Sun 93] W. P. Sun, M. Militzer & J. J. Jonas. *Effect of Deformation Vacancies on Precipitation-Related Free Energy Changes in Low Alloy Steels*. *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 32, no. 2, pages 155–163, April 1993.
- [Sun 20] Xinjun Sun, Junyu Kang & Qilong Yong. *Revealing the Difference of Precipitation Kinetics between TiC and VC in Low-Carbon Tempered Martensitic Steels*. *Journal of Materials Science*, vol. 55, no. 33, pages 16018–16032, November 2020.
- [Taira 83] Tadaaki Taira, Kazuaki Matsumoto, Yasuo Kobayashi, K Takeshige & I Kozasu. *Development of Super-Tough Acicular Ferrite Steel for Line Pipe—Optimization of Carbon and Niobium Content in Low-Carbon Steel*. *HSLA Steels, Technology and Applications*, pages 723–731, 1983.
- [Tanaka 88] Tomo Tanaka. *Overview of Accelerated Cooled Steel Plate*. In G. E. RUDDLE & A. F. CRAWLEY, editeurs, *Proceedings of the Metallurgical Society of the Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Proceedings of Metallurgical Society of Canadian Institute of Mining and Metallurgy*, pages 187–208. Pergamon, Oxford, 1988.
- [Thewlis 00] G. Thewlis. *Weldability of X100 Linepipe*. *Science and Technology of Welding and Joining*, vol. 5, no. 6, pages 365–377, 2000.

- [Thomson 80] TR Thomson & HOBBS RM. Dual Phase steels. Production and formability. MEM. SCI. REV. METALL., 1980.
- [Tweed 87] J. H. Tweed & J. F. Knott. *Micromechanisms of Failure in C-Mn Weld Metals*. Acta Metallurgica, vol. 35, no. 7, pages 1401–1414, 1987.
- [Veiga 10] R. G. A. Veiga, M. Perez, C. S. Becquart, C. Domain & S. Garuchet. *Effect of the stress field of an edge dislocation on carbon diffusion in α -iron : Coupling molecular statics and atomistic kinetic Monte Carlo*. Physical Review B, vol. 82, no. 5, page 054103, August 2010.
- [Vervynckt 12] Stephanie Vervynckt, Kim Verbeken, B Lopez & JJ Jonas. *Modern HSLA Steels and Role of Non-Recrystallisation Temperature*. International Materials Reviews, vol. 57, no. 4, pages 187–207, 2012.
- [Villegas 07] Randolfo Villegas. *Genèse de La Ferrite Aciculaire Dans Les Aciers à Moyen Carbone Microalliés Au Vanadium. Morphologie Fractale En Relation Avec Les Propriétés Mécaniques*. Theses, Institut National Polytechnique de Lorraine, November 2007.
- [Wagner 01] Richard Wagner, Reinhard Kampmann & Peter W Voorhees. *Homogeneous Second-Phase Precipitation*. Phase transformations in materials, pages 309–407, 2001.
- [Wang 13] Honghong Wang, Xinghua Yu, D. Isheim, D. Seidman & S. S. Babu. *High Strength Weld Metal Design through Nanoscale Copper Precipitation*. Materials & Design, vol. 50, pages 962–967, 2013.
- [Williams 83] JG Williams. *Titanium Microalloyed Hot Rolled Strip Steels—Production, Properties and Applications*. HSLA Steels, Technology and Applications, pages 261–275, 1983.
- [Xu 11] Kun Xu, Brian G. Thomas & Ron O'malley. *Equilibrium Model of Precipitation in Microalloyed Steels*. Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 42, no. 2, pages 524–539, February 2011.
- [Yang 01] Z. G. Yang & M. Enomoto. *Calculation of the Interfacial Energy of B1-type Carbides and Nitrides with Austenite*. Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 32, no. 2, pages 267–274, February 2001.
- [Zeldovich 43] Ya B Zeldovich. *On the Theory of New Phase Formation : Cavitation*. Acta Physicochem., USSR, vol. 18, page 1, 1943.
- [Zhang 14] Lei Zhang & Thomas Kannengiesser. *Austenite Grain Growth and Microstructure Control in Simulated Heat Affected Zones of Microalloyed HSLA Steel*. Materials Science and Engineering : A, vol. 613, pages 326–335, September 2014.

- [Zhang 20] Yang Zhang, Xiaohua Li, Yongchang Liu, Chenxi Liu, Ji Dong, Liming Yu & Huijun Li. *Study of the Kinetics of Austenite Grain Growth by Dynamic Ti-rich and Nb-rich Carbonitride Dissolution in HSLA Steel : In-situ Observation and Modeling*. *Materials Characterization*, vol. 169, page 110612, November 2020.

NOM : SORIANO-BARDON

DATE de SOUTENANCE : le 13/12/2023

Prénoms : Lucas

TITRE : Évolution de la précipitation et des propriétés d'aciers micro-alliés lors d'une opération de soudage.

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2023ISAL0111

École doctorale : ED Matériaux

Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 /

et bis CLASSE :

RÉSUMÉ : Les aciers micro-alliés (MA) sont utilisés dans les industries automobile et énergétique pour leurs propriétés de résistance intéressantes, en partie en raison de la présence de précipités nanométriques (Ti,Nb,V)C. Pendant le processus de soudage, il y a une diminution de la ductilité et une augmentation de la dureté de ces aciers dans la Zone Affectée Thermiquement (ZAT). Les opérations de soudage modifient les états de précipitation, et par conséquent, ont un effet sur les propriétés mécaniques du matériau. L'objectif de ce travail est de mieux comprendre les mécanismes conduisant à ces changements de propriétés mécaniques. Par conséquent, une approche expérimentale et une approche numérique ont été couplées afin de décrire à la fois l'état de précipitation et l'évolution des propriétés mécaniques associées en fonction des traitements thermiques. Quatre alliages de laboratoire de compositions différentes (référence, +V, +Nb, +V et Nb) ont été élaborés pour discriminer les effets de chacun des éléments de microalliage.

Tout d'abord, afin de calibrer le modèle de précipitation, des traitements thermiques isothermes à 700 et 1000 °C sont réalisés. Dans un second temps, des traitements thermiques réalisés dans le simulateur thermomécanique Gleeble permettent de reproduire expérimentalement les cycles de soudage simulant différentes distances à la ligne de fusion (0,5 et 4 mm).

Les carbonitrides en solution solide précipitent dans la ferrite et l'austénite. Le modèle de précipitation, préalablement validé pour les traitements thermiques en isotherme est utilisé pour déterminer les paramètres non quantifiables expérimentalement ou donnés dans la littérature (en particulier en ce qui concerne l'énergie d'interface). La localisation, la densité et la fraction volumique des précipités sont corrélées avec la résilience et la dureté dans la ZAT.

La nature et la distribution de tailles des précipités sont caractérisées au moyen de la Microscopie Electronique à Transmission (MET) sur des répliques carbone. Les cinétiques de précipitation dans le domaine austénitique, ainsi que dans le domaine ferritique ont été décrites en utilisant le logiciel de simulation "PreciSo" basé sur les théories de Kampmann et de Wagner [Wagner 01].

MOTS-CLÉS: acier, précipitation, modélisation, KWN, carbure de vanadium, carbure de niobium, dureté, résilience.

Laboratoire(s) de recherche :

MATEIS et LAMCOS - INSA Lyon

Directeur(s) de thèse : Michel PEREZ (Professeur) , Thibaut CHAISE (Maître de conférences) et Sophie CAZOTTES (Maître de conférences)

Président du jury : Bernard VIGUIER (Professeur)

Composition du jury : Myriam DUMONT (Professeur, Rapporteur)

Hugo VAN LANDEGHEM (Chargé de recherche, Rapporteur)

Miguel YESCAS (Framatome, Invité)

Patrick TODESCHINI (EDF, Invité)