HAL
open science

# Thermodynamique de nouvelles solutions d'aciers de 3ème génération à structure duplex

Aurore Mestrallet

## To cite this version:

Aurore Mestrallet. Thermodynamique de nouvelles solutions d'aciers de 3ème génération à structure duplex. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAI075 . tel-01819772

**HAL Id: tel-01819772**

**https://theses.hal.science/tel-01819772**

Submitted on 21 Jun 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Communauté
UNIVERSITÉ Grenoble Alpes

# THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE DE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Électrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par


## Aurore MESTRALLET


Thèse dirigée par **Annie ANTONI-ZDZIOBEK, Maître de Conférences, Grenoble INP**

préparée au sein du **du Laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et des Procédés**
dans **l'École doctorale I-MEP2 - Ingénierie Matériaux Mécanique Énergétique Environnement Procédé Production**

# Thermodynamique de nouvelles solutions d'aciers de 3$^{e}$ génération à structure duplex

Thèse soutenue publiquement le **31 octobre 2017**,
devant le jury composé de :

**Mme. Muriel VERON**
Professeur, Grenoble INP, Président
**M. Olivier DEZELLUS**
Maître de Conférences, Université Claude Bernard Lyon 1, Rapporteur
**M. Jean-Marc FIORANI**
Professeur, Université de Lorraine, Rapporteur
**M. Jacques LACAZE**
Chercheur Dr., CIRIMAT-ENSIACET, Examinateur
**Mme. Astrid PERLADE**
Ingénieur de Recherche, Arcelor Mittal Maizières Research, Examinateur
**Mme. Annie ANTONI-ZDZIOBEK**
Maître de Conférences, Grenoble INP, Directeur de thèse

# Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'équipe TOP du laboratoire SIMaP dans le cadre du projet ANR *"MeMnAl Steels (ANR-13-RMNP-0002)"* et soutenus par MATERALIA.

Au début on se dit "on a le temps", mais au final ces trois années de thèse sont passées tellement vite et ont permis beaucoup de belles rencontres. Je souhaite ainsi remercier toutes les personnes qui m'ont accompagné au court de ces trois années.

J'aimerais commencer par remercier les membres du Jury pour l'intérêt porté à cette thèse et pour avoir assisté à ma soutenance.

Le travail présenté a été encadré par Annie Antoni et je souhaite lui exprimer ma reconnaissance pour son soutien, sa grande disponibilité quand j'en ai eu le plus besoin, et ses nombreux conseils qui ont permit d'obtenir la qualité actuelle de ce manuscrit.

Je tiens à remercier Michel Pons et Yannick Champion de m'avoir accueilli à tour de rôle dans le laboratoire SIMaP.

Je n'oublie pas tous ceux qui ont travaillé ou participé à mes travaux et qui m'ont été d'un grand soutien, notamment « en vrac » : Fabienne, Roman, Stéphane M., Alexandre, Florence, Sylvie, Laurent, Edouard, Magali, Sabine, Joël, Stéphane C., Thierry...

Ainsi que les collègues qui m'ont aidé à faire passer le temps et décompresser que ce soit en jeu ou à la gym/natation : Daria, Yannick, Maxime, Mano, Evelynn, Pascale, Ioana, Damien, mes colocataires de bureau à EPM l'été...

Petite pensée à Bruno et Audrey qui ne sont plus au labo et qui ne verront surement pas cette phrase.

Marion, la natation a été la meilleure chose à faire et à instaurer pendant la thèse.

J'aimerais remercier très chaleureusement ma famille. Il n'y a pas de mots pour exprimer ma gratitude et mon affection pour vous. Merci pour votre soutien sans faille.

Spéciale dédicace à toi, Isa, qui a eu le courage de relire deux fois (une première fois par morceaux et la deuxième d'une traite) ce manuscrit, en réussissant à t'amuser, pour éliminer un maximum de coquilles et de fautes ! Je t'en remercie grandement ! ! !

Et enfin mon plus grand remerciement est pour toi, Pierre, tu as eu la patience et la force de me supporter jusqu'à maintenant et surtout pendant cette épreuve qu'est la rédaction de thèse. J'ai conscience de ne pas t'avoir facilité les choses, mais j'ai tenu bon grâce à toi. Je t'aime.

# Table des matières

**Introduction** **9**

**1 Étude bibliographique du système Fe-Mn-Al-C** **13**
1.1 Les aciers à très haute résistance de 3$^e$ génération . . . 14
1.2 Les systèmes ternaires limitrophes . . . 15
1.2.1 Le système ternaire Fe-Al-C . . . 15
a Projection du liquidus . . . 15
b Sections isothermes . . . 16
c Sections verticales . . . 16
d Données thermochimiques . . . 18
e Modélisations thermodynamiques de type Calphad . . . 18
1.2.2 Le système ternaire Fe-Al-Mn . . . 19
a Projection du liquidus . . . 19
b Sections isothermes . . . 20
c Sections verticales . . . 20
d Données thermochimiques . . . 21
e Modélisations thermodynamiques de type Calphad . . . 21
1.2.3 Le système ternaire Fe-Mn-C . . . 22
a Projection du liquidus . . . 22
b Sections isothermes . . . 22
c Données thermochimiques . . . 23
d Modélisations thermodynamiques de type Calphad . . . 23
1.2.4 Le système ternaire Al-Mn-C . . . 25
a Projection du liquidus . . . 25
b Sections isothermes . . . 26
c Modélisations thermodynamiques de type Calphad . . . 26
1.3 Le système quaternaire Fe-Mn-Al-C . . . 26
a Sections isothermes . . . 29
b Sections verticales . . . 29
c Modélisations thermodynamiques de type Calphad . . . 30
1.4 Synthèse . . . 34

**2 Matériaux et Techniques Expérimentales** **37**
2.1 Sélection des nuances d'alliages étudiées . . . 38
2.1.1 Domaine d'étude . . . 38
2.1.2 Outils thermodynamiques . . . 38
2.1.3 Choix et compositions des nuances d'alliages étudiées . . . 40
2.2 Techniques expérimentales employées . . . 45
2.2.1 Élaboration des alliages . . . 45
2.2.2 Traitements thermiques de recuits en conditions isothermes . . . 45

2.2.3 Préparation métallographique . . . . . 45
2.3 Méthodes de caractérisation des microstructures . . . . . 46
2.3.1 Microscope Électronique à Balayage (MEB) . . . . . 46
2.3.2 Microscope Électronique en Transmission (MET) . . . . . 46
2.3.3 Diffraction des rayons X (DRX) . . . . . 47
2.3.4 Microsonde électronique de Castaing . . . . . 47
2.3.5 Analyse d'image . . . . . 48
2.4 Observation des alliages bruts d'élaboration . . . . . 48
2.5 Représentation d'un système quaternaire . . . . . 51
2.6 Synthèse - démarche expérimentale . . . . . 54

**3 Évolution microstructurale entre l'état brut de laminage et le domaine intercritique 55**
3.1 Discussion des temps de maintien appliqués pour les recuits dans la littérature 56
3.1.1 Caractérisation de la nuance A5 après laminage à chaud . . . . . 56
3.1.2 Évolution de la microstructure de l'alliage A5 en fonction de la durée de recuit . . . . . 60
3.1.3 Évolution de la microstructure des alliages A1 et B4 en fonction de la durée de recuit . . . . . 64
3.1.4 Synthèse partielle . . . . . 66
3.2 Analyse de la formation des phases à partir de l'état martensitique pour la nuance A5 . . . . . 67
3.3 Modélisation cinétique de la croissance de l'austénite . . . . . 71
3.3.1 Théorie de la diffusion dans un système multi-constitué . . . . . 71
3.3.2 Choix de la base de données cinétiques . . . . . 72
3.3.3 Synthèse bibliographique sur la modélisation de la formation de l'austénite pendant un recuit dans le domaine intercritique . . . . . 74
3.3.4 Approche 1 : Modélisation de la formation de l'austénite à partir de la martensite . . . . . 78
a Choix des paramètres pour le modèle . . . . . 78
b Résultats . . . . . 81
c Influence des paramètres choisis pour le calcul sur les résultats de modélisation . . . . . 84
d Synthèse sur l'approche 1 . . . . . 85
3.3.5 Approche 2 : Prise en compte de la formation / dissolution de cémentite 86
a Choix des paramètres du modèle . . . . . 86
b Résultats . . . . . 87
c Synthèse sur l'approche 2 . . . . . 89
3.3.6 Approche 3 : Modélisation de la formation de l'austénite à l'interface cémentite / martensite . . . . . 89
a Choix des paramètres du modèle . . . . . 89
b Résultats . . . . . 89
c Synthèse sur l'approche 3 . . . . . 91
3.4 Synthèse . . . . . 92

**4 Étude expérimentale des équilibres de phases dans le coin riche en Fe du système quaternaire Fe-Mn-Al-C 95**
4.1 Caractérisation des phases en équilibre après traitements thermiques . . . . . 96
4.1.1 Identification des phases . . . . . 96
4.1.2 Analyse en composition par microsonde . . . . . 97
4.1.3 Microstructures caractéristiques . . . . . 102

a Groupe 1 : . . . . . 102
b Groupe 2, 3 ou 4 : . . . . . 104
4.2 Représentation graphique des isothermes . . . . . 110
4.3 Détermination expérimentale des fractions de phases . . . . . 112
4.4 Comparaison avec les calculs thermodynamiques . . . . . 117
4.4.1 Représentation en trois dimensions . . . . . 117
4.4.2 Comparaison des équilibres $\gamma/\alpha+\gamma$ en fonction de la teneur en Mn . . 117
4.4.3 Partition des éléments Mn, Al et C en fonction de la température . . . 121
4.5 Cas particulier des équilibres faisant intervenir le carbure $\kappa$ . . . . . 124
4.5.1 Synthèse bibliographique . . . . . 124
4.5.2 Observations expérimentales du carbure $\kappa$ dans la présente étude . . . 125
4.5.3 Comparaison des données expérimentales du carbure $\kappa$ avec les calculs thermodynamiques : . . . . . 128
4.6 Synthèse . . . . . 131

**5 Conclusion et perspectives** **135**

**Bibliographie** **139**

# Introduction

Des réglementations européennes (régulation No 443/ 2009) sur les émissions de $CO_2$ dans le transport automobile ont été mises en place, elles prévoient de passer d'un taux de 130 g/km en 2015 à 95 g/km en 2020. Les pénalités envisagées en cas de non respect de ces futures réglementations entraînent les constructeurs automobiles à accepter un surcoût dans la recherche de solutions pour répondre à cette nécessité. Des réductions de poids de 20% dans la caisse en blanc sont envisagées, mais ceci doit se réaliser sans négliger les impératifs de sécurité et de productivité, ce qui ouvre la voie à différentes solutions telles que l'étude de nouveaux matériaux légers, conceptions optimisées,...

L'acier présente d'importants atouts, notamment dans l'industrie automobile, grâce à sa grande disponibilité, son coût modéré, son recyclage facile, sa mise en forme et sa mise en œuvre simples et maîtrisées, ses propriétés mécaniques, surtout les propriétés de résistance aux chocs qui répondent au besoin de sécurité des véhicules.

Ainsi en réponse à ces impératifs, les aciers dits à très haute résistance ont été développés (Advanced High Strenght Steels : AHSS) [1]. Ces aciers combinent haute résistance et bonne formabilité ainsi que ductilité contrairement aux aciers conventionnels à haute résistance (HSS). Une plus grande résistance des matériaux permet de concevoir des pièces plus minces, donc plus légères sans affecter leurs comportements de résistance aux chocs.

Les AHSS font référence aux aciers Dual Phase (DP), TRansformation Induced Plasticity (TRIP), Complex Phase (CP) et Martensitique (M) [2] pour une première génération, et aux aciers TWinning Induced Plasticity (TWIP) pour une seconde. La première génération d'aciers à très haute résistance, essentiellement Dual Phase (DP) et TRansformation Induced Plasticity (TRIP), a été utilisée pour répondre aux sollicitations dynamiques dans les collisions ou accidents de voiture. Cette génération présente des propriétés mécaniques élevées ($<$ 1000 MPa) dues au développement de la microstructure des phases carburées métastables. Zackey *et al.* [3] ont introduit le concept d'acier à effet TRIP. La phase ferritique prédomine dans la microstructure à côté de l'austénite enrichie en carbone avec l'apparition à basse température de produits de transformation, tels que la bainite ou la martensite. La transformation de l'austénite résiduelle en martensite à partir d'une déformation plastique provoque ce que l'on appelle l'effet TRIP. La contrainte requise pour initier cette transformation peut être contrôlée en gérant la stabilité de l'austénite par son taux de carbone, sa taille, sa morphologie ou encore sa teneur en éléments d'alliage (par exemple en Mn) [1].

La deuxième génération est représentée par les aciers TWinning Induced Plasticity (TWIP) et est proche des aciers inoxydables. Un acier est dit TWIP quand son mode de déformation est basé sur le glissement des dislocations et sur un maclage intense. Cette combinaison permet d'obtenir un allongement et des contraintes en rupture élevées [4]. Cette génération possède de meilleures propriétés mécaniques mais implique de forts taux en éléments d'alliages (en Mn par exemple) pour stabiliser la structure austénitique. Cela se répercute sur un coût de production plus important ainsi que sur des difficultés d'élaboration en industrie.

Le développement d'une troisième génération d'aciers s'impose pour pouvoir répondre aux

critères suivants : une résistance mécanique d'environ 1000 MPa, un allongement uniforme de 15% avec une densité réduite de 10%. Cette génération repose sur des nuances Fe-Mn-Al-C ($5 < \text{Mn} < 8$ mass% et $\text{Al} < 8$ mass%) avec une microstructure biphasée très fine ferrite - austénite, dits aciers à structure duplex,. Le rôle du manganèse (élément $\gamma$-gène) permet de stabiliser la phase austénitique et l'addition d'aluminium ($\alpha$-gène), en plus de réduire la densité de l'alliage, favorise le durcissement de la ferrite [5] [6].

Le projet ANR MeMnAl Steels, centré sur le développement de ces nouvelles nuances, propose de mener une démarche coordonnée de compréhension des mécanismes d'évolution microstructurale, de déformation, de modélisation de ces évolutions et des propriétés finales. Il combine les approches de métallurgie physique et mécanique afin d'établir une cartographie des capacités de ces aciers, d'estimer leur comportement limite, et d'aider à définir les principales étapes du procédé de fabrication.

Le projet, d'une durée de 4 ans (début 2014 à fin 2017), s'articule autour de deux thèmes en interaction étroite réunissant huit partenaires académiques et industriels (ArcelorMittal Reasearch Maizières) :

— la modélisation de la genèse des microstructures (UMET, SIMaP, IM2NP, RWTH Aachen) ;
— la modélisation des relations entre les microstructures obtenues et les propriétés mécaniques (MSSMat, CEMES Toulouse, ARMINES).

Le premier thème vise à développer les outils thermodynamiques (approche CALPHAD et modèle ab-initio) et cinétiques afin de prévoir les phases présentes et leurs fractions volumiques.

Le lien entre l'étude microstructurale et la prévision des propriétés mécaniques doit être basé sur des approches micro-macro et des modèles polycristallins liant le comportement macroscopique à celui de chaque grain, et prenant en compte les spécificités des interfaces entre les différentes phases.

L'objectif final du projet MeMnAl Steels est de capitaliser l'ensemble des connaissances acquises dans un modèle d'aide au développement de ces nouvelles nuances d'aciers. Il devra permettre de préciser de façon fiable et rapide les domaines de composition et les gammes de fabrication optimaux pour une cible de comportement mécanique, et ainsi accélérer les développements industriels futurs.

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'articulent autour du premier thème. L'objectif final est de développer une base de données thermodynamiques selon la méthode Calphad pour le système Fe-Mn-Al-C, ce qui implique un couplage entre modélisation, optimisation et expérimentations, de façon à obtenir une description cohérente de la constitution des phases et de la microstructure des alliages du système. Les bases de données existantes décrivent le système Fe-Mn-Al-C seulement pour des compositions à fort taux de Mn ($> 15$ mass%). Il s'agit en préalable d'obtenir des données expérimentales fiables, pour des teneurs en éléments d'alliages Mn, Al et C encadrant la gamme des compositions visées pour l'application de ces alliages (typiquement une teneur en Al et Mn inférieure à 8% et une teneur en C inférieure à 0.3%), qui seront utilisées pour l'optimisation de la base de données.

Le chapitre 1 présente une étude bibliographique sur le système quaternaire Fe-Mn-Al-C. Une synthèse bibliographique sur les quatre systèmes ternaires limitrophes (Fe-Al-C, Fe-Al-Mn, Fe-Mn-C et Al-Mn-C) a été réalisée et regroupe les informations concernant les données thermodynamiques, les phases à l'équilibre et les modélisations thermodynamiques. L'état de l'art sur le système quaternaire Fe-Mn-Al-C cible les connaissances sur les données thermodynamiques expérimentales des équilibres de phases.

Le chapitre 2 est consacré à la sélection des nuances d'alliages du système Fe-Mn-Al-C qui seront utilisées pour étudier expérimentalement le système quaternaire. Les calculs thermodynamiques servent de support à ce choix. Un récapitulatif des bases de données thermodynamiques existantes sur ce système est d'abord présenté. Les différentes techniques expérimentales mises en œuvre sont introduites depuis les méthodes d'élaboration des alliages jusqu'aux moyens de caractérisation des microstructures appropriés. Le protocole d'analyse par microsonde est présenté plus en détail pour l'obtention de données en composition dans les phases car il est spécifique pour le dosage de C. Une classification des alliages bruts d'élaboration est proposée selon leur structure après laminage à chaud. Différents modes de représentation graphique du système quaternaire sont exposés pour visualiser les résultats expérimentaux.

Le troisième chapitre est centré sur l'étude de l'évolution microstructurale entre l'état brut de laminage et les microstructures caractérisées après recuit dans le domaine intercritique sur trois nuances d'alliages typiques. Différents temps de maintien lors des recuits ont été testés et comparés avec les données de la littérature. Une modélisation cinétique (logiciel DICTRA) est proposée pour analyser les mécanismes de croissance de l'austénite à partir d'un état initial martensitique et interpréter les résultats expérimentaux. Cette démarche permet de définir un protocole expérimental pour considérer que l'équilibre thermodynamique est atteint lors des expériences de recuits isothermes.

Les équilibres de phases établis expérimentalement sur 13 nuances d'alliages dans le coin riche en Fe du système quaternaire Fe-Mn-Al-C sont présentés dans le chapitre 4. Les différentes phases observées ont été identifiées et caractérisées selon leurs structures cristallographiques, leurs compositions et leurs fractions volumiques. Ces résultats sont confrontés avec les calculs thermodynamiques pour proposer des améliorations de la base de données du système quaternaire Fe-Mn-Al-C.

# Chapitre 1

# Étude bibliographique du système Fe-Mn-Al-C

## Sommaire


**1.1 Les aciers à très haute résistance de 3$^e$ génération . . . . . 14**
**1.2 Les systèmes ternaires limitrophes . . . . . 15**
1.2.1 Le système ternaire Fe-Al-C . . . . . 15
a Projection du liquidus . . . . . 15
b Sections isothermes . . . . . 16
c Sections verticales . . . . . 16
d Données thermochimiques . . . . . 18
e Modélisations thermodynamiques de type Calphad . . . . . 18
1.2.2 Le système ternaire Fe-Al-Mn . . . . . 19
a Projection du liquidus . . . . . 19
b Sections isothermes . . . . . 20
c Sections verticales . . . . . 20
d Données thermochimiques . . . . . 21
e Modélisations thermodynamiques de type Calphad . . . . . 21
1.2.3 Le système ternaire Fe-Mn-C . . . . . 22
a Projection du liquidus . . . . . 22
b Sections isothermes . . . . . 22
c Données thermochimiques . . . . . 23
d Modélisations thermodynamiques de type Calphad . . . . . 23
1.2.4 Le système ternaire Al-Mn-C . . . . . 25
a Projection du liquidus . . . . . 25
b Sections isothermes . . . . . 26
c Modélisations thermodynamiques de type Calphad . . . . . 26
**1.3 Le système quaternaire Fe-Mn-Al-C . . . . . 26**
a Sections isothermes . . . . . 29
b Sections verticales . . . . . 29
c Modélisations thermodynamiques de type Calphad . . . . . 30
**1.4 Synthèse . . . . . 34**

Ce chapitre présente une étude bibliographique du système Fe-Mn-Al-C. Tout d'abord, les avantages du développement d'une nouvelle génération d'aciers à très haute résistance (AHSS : Advanced High Strength Steels) sont expliqués. L'analyse des quatre systèmes ternaires limitrophes (Fe-Al-Mn, Fe-Al-C, Fe-C-Mn et Al-Mn-C) et du système quaternaire Fe-Mn-Al-C est ensuite proposée. Cette étude regroupe les informations concernant les données thermodynamiques, les phases à l'équilibre et les modélisations thermodynamiques.

## 1.1 Les aciers à très haute résistance de 3$^e$ génération

Pour combler l'écart existant au niveau des propriétés mécaniques entre les deux premières générations d'aciers à très haute résistance, une troisième génération a vu le jour (Figure 1.1).

Les premières informations concernant les aciers à faible densité remontent aux années 30 avec les études de Koester *et al.* [7] qui mentionnent l'utilité du système Fe-Mn-Al-C. Ham *et al.* [8] évoquent, dans les années 50, la possibilité de remplacer Ni et Cr, coûteux, dans les aciers inoxydables par Mn et Al respectivement.

Les aciers dits medium Mn (>3 mass%) à effet TRIP (Transformation Induced Plasticity) ont ainsi servi de base d'étude pour les aciers Fe-Mn-Al-C à structure duplex. Ils présentent des propriétés mécaniques plus élevées que les aciers TRIP conventionnels (> 1GPa) [9] et un bon compromis résistance / allongement à la rupture grâce à l'austénite plus stable. Mais à cause des fractions d'austénite élevées, l'austénite présente une concentration en carbone plus faible, ce qui pose certains problèmes d'élaboration (difficultés lors du laminage à froid, gamme de température de recuit plus restreinte...).

Les aciers Fe-Mn-Al-C à structure duplex, dits de 3$^e$ génération, sont prometteurs pour diverses raisons. L'ajout d'Al dans les aciers dits medium Mn a pour effet de diminuer le domaine de la phase austénitique lors du laminage à chaud (ou du recuit) [10]. L'efficacité d'Al dans la diminution de la densité des aciers a été étudiée notamment par Frommeyer *et al.* [11] [12]. Une réduction de densité de 10% est obtenue par addition d'environ 8 mass% Al dans le système Fe-Mn-Al-C. Mn a également un effet d'allégement sur la densité des aciers mais dans une moindre mesure. Cependant Al a tendance à réduire l'effet TRIP (transformation de l'austénite en martensite) [13].

La microstructure des aciers Fe-Mn-Al-C consiste en différentes phases secondaires telles que carbure-$\kappa$, martensite ($\alpha'$) et austénite ($\gamma$) dans une matrice ferritique ($\alpha$) suivant le procédé d'élaboration ou encore le traitement thermique [14] [15] [16] [17]. Après le laminage à chaud, la microstructure présente des ségrégations de C, Mn et Al, ce qui mène à une structure en bandes. La structure duplex ($\alpha + \gamma$) est formée après recuit et de l'austénite résiduelle peut être présente à température ambiante. Les aciers à structure duplex avec une base ferritique présentent une meilleure réduction de la densité que ceux à base austénitique grâce à la teneur en Al plus élevée dans la ferrite. Le concept d'aciers à faible densité paraît simple mais en pratique les procédés métallurgiques sont complexes, à cause de la variété des phases présentes ($\alpha$, $\gamma$ ...) qui dépendent de la composition en Al, Mn ou C de l'alliage, ce qui peut également avoir un impact sur les déformations mécaniques [17] [18] [19] [20].

Ainsi ces nouvelles nuances combinent les intérêts des deux précédentes générations mais sans cumuler de trop forts coûts de production, avec des taux d'alliages faibles, tout en présentant l'avantage d'être recyclables et de pouvoir être produites sur les lignes de production actuelles (coulée et recuit continu).

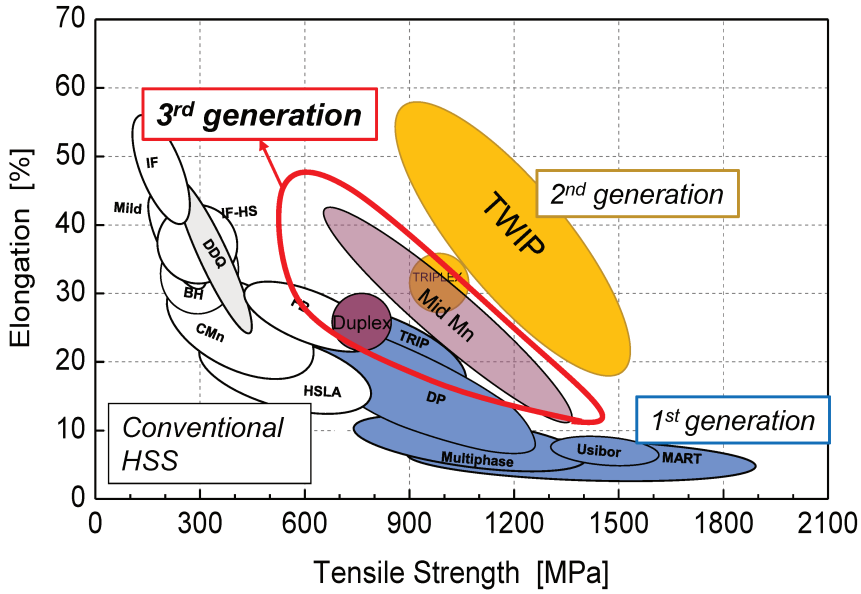



Figure 1.1 – Représentation des trois générations d'aciers à très haute résistance

## 1.2 Les systèmes ternaires limitrophes

Les solutions solides ternaires sont désignées par le symbole correspondant dans les systèmes binaires adjacents. De même, les composés intermétalliques qui s'étendent dans le système ternaire sont désignés par le symbole correspondant dans les systèmes binaires. Les phases rencontrées dans les différents systèmes sont rassemblées dans le Tableau 1.7 p35. Les phases propres aux systèmes ternaires sont décrites dans les paragraphes correspondants.

### 1.2.1 Le système ternaire Fe-Al-C

Le système Fe-Al-C a été le sujet de beaucoup d'études. Une collecte des données a été faite jusqu'en 1989 par Ghosh [21] puis par Raghavan [22] [23] [24] [25] jusqu'en 2007. Les investigations expérimentales les plus récentes ont été réalisées par Palm *et al.* [26] ainsi que par Phan *et al.* [27], qui proposent une détermination des équilibres de phases entre 800°C et la surface du liquidus.

Une phase ternaire $Fe_3AlC_x$ ($\kappa$)($0.5 < x < 1$) a été identifiée dès 1934 par Morral [28]. L'étude expérimentale détaillée de Palm *et al.* [26] décrit la phase $\kappa$ comme une solution solide ordonnée stabilisée par C plutôt que comme un carbure et la formule $Fe_{4-y}Al_yC_x$ ($0.8 < x < 1.2$, $0.42 < y < 0.71$) est proposée. Jimenèz *et al.* [29] ont étudié les carbures dans ce système pour des alliages Fe-(2-6)Al-1C et Fe-6Al-(1.2-1.8)C (mass%) pour des recuits entre 950 et 1050°C d'une durée de 15 min. Ils ont mis en évidence différents carbures, cémentite, $M_{23}C_6$ et $\kappa$-$Fe_3AlC$, dans une matrice ferritique suivant la concentration en C ou en Al.

#### a Projection du liquidus

La projection du liquidus du système Fe-Al-C, citée dans Raghavan [24], est proposée par Palm *et al.* [26]. Ils mettent en évidence quatre nappes de cristallisation primaire $\alpha$, $\gamma$, $\kappa$ et graphite. Phan *et al.* [27] ont également étudié expérimentalement la projection du liquidus

côté riche en fer. Ils présentent six nappes de cristallisation primaire $\alpha_{A2}$, $\alpha_{B2}$, $\gamma$, $\kappa$, graphite et $Al_4C_3$. Le domaine de la nappe de la phase fcc est plus étendu chez Palm *et al.* [26] que le domaine calculé par Phan *et al.* [27]. Une autre différence entre ces deux études existe au niveau des températures des réactions invariantes, une déviation supérieure de 30°C est observée par Phan *et al.* (Tableau 1.1).

| **Réactions** | **Température (°C)** | |
|---|---|---|
| | [26] | [27] |
| $L + \alpha \leftrightarrow \kappa + \gamma$ | 1315 | 1340 |
| $L + \kappa \leftrightarrow \alpha + C$ | 1295 | 1325 |
| $L + \kappa \leftrightarrow \gamma + C$ | 1282 | 1304 |

Tableau 1.1 – Réactions invariantes faisant intervenir le liquide dans le système Fe-Al-C selon Palm *et al.* [26] et Phan *et al.* [27]

#### b Sections isothermes

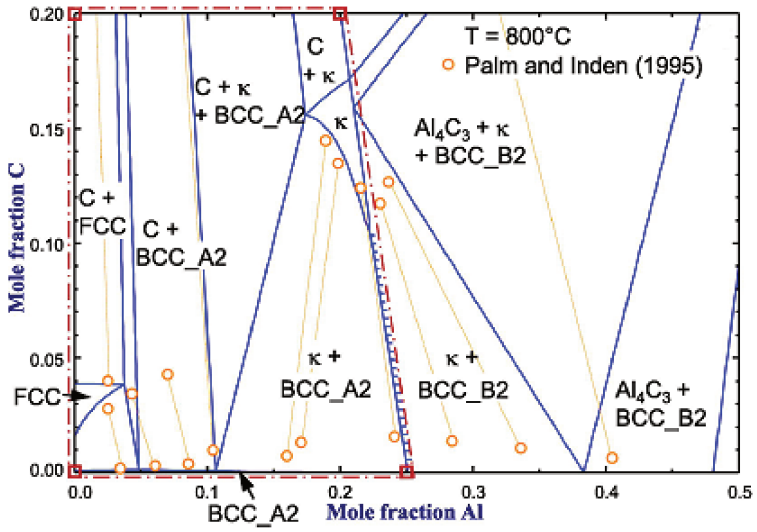
La revue bibliographique proposée par Ghosh [21] en 1990 rassemble les sections isothermes existantes jusqu'à cette date. Une section isotherme à 1000°C précisant les équilibres de phases entre les solutions solides $\alpha$ et $\gamma$ a été proposée dans l'étude expérimentale de Morral [28]. L'étude expérimentale la plus détaillée est proposée par Nishida [30] qui établit quatre sections isothermes à 1000, 1100, 1200 et 1250°C. Le domaine en composition de la phase $\kappa$ et des équilibres biphasés adjacents reste cependant incertain. Oden [31] propose trois sections isothermes complètes à 1700, 1850 et 2000°C, cette étude est également reprise dans la revue de Raghavan de 1993 [23].

Trois sections isothermes, qui concernent les équilibres entre solides, à 800, 1000 et 1200°C ont été établies expérimentalement par Palm *et al.* [26]. Ces derniers ont estimé la limite supérieure de solubilité de C dans la phase $\kappa$, et trouvent qu'elle augmente lorsque la température diminue. Le domaine d'existence de $\kappa$ est décrit comme plus étendu que ce que caractérisent les autres études expérimentales. La solubilité de C dans la phase ferritique $\alpha$ est de l'ordre de 0.5 at%.

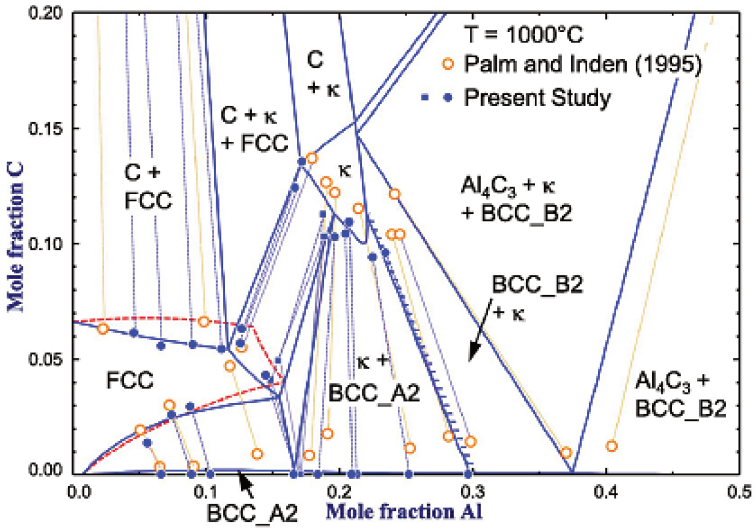
Quatre sections isothermes sont proposées dans les travaux de Phan *et al.* [27] en 2014 à 1000, 1100, 1200 et 1400°C en comparaison avec les données expérimentales de Palm *et al.* [26] (Figure 1.2). Ils mettent en avant une solubilité de C plus faible dans les phases ferritique $\alpha$, austénitique $\gamma$ et carbure $\kappa$.

#### c Sections verticales

L'étude de Ghosh [21] regroupe les sections verticales existantes de 1936 à 1967 pour des alliages Fe-(2-20)Al-(0.5-2.2)C mass%. Trois sections verticales à 5 at%C (Figure 1.3), 10.5 at%C et 23 at%Al ont été déterminées expérimentalement par Palm *et al.* [26] à partir des sections isothermes et d'expériences de diffraction RX à haute température et microsonde de Castaing.




(a)




(b)

Figure 1.2 – Isothermes du système Fe-Al-C à 800°C (a) et 1000°C (b) calculées d'après Phan *et al.* [27]. Comparaison à 1000°C de leurs données expérimentales avec celles de Palm *et al.* [26]

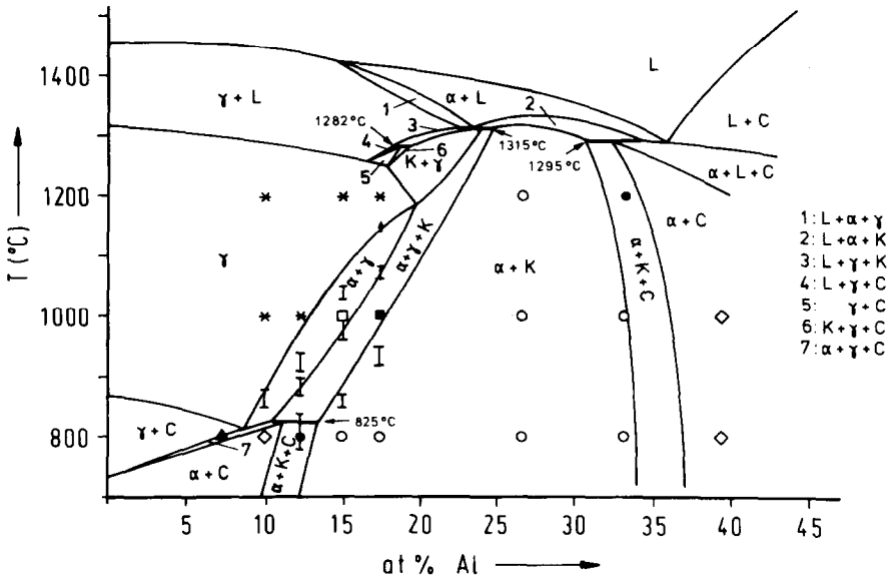



Figure 1.3 – Section verticale du système Fe-Al-C pour 5 at%C d'après Palm *et al.*[26]

### d Données thermochimiques

Aucune donnée thermochimique n'a été déterminée expérimentalement sur ce système Fe-Al-C, seule existe une extrapolation des données, telles que l'enthalpie de mélange, l'enthalpie de formation des phases solides..., obtenues sur le système binaire Fe-Al [27].

### e Modélisations thermodynamiques de type Calphad

Une évaluation thermodynamique a été réalisée par Ohtani *et al.* [32] en 2004 puis par Connétable *et al.* [33] en 2008 pour décrire de façon plus satisfaisante l'extension du domaine austénitique et le domaine de solubilité de la phase $\kappa$, en accord avec les données expérimentales obtenues d'après Palm *et al.* [26]. Connétable *et al.* [33] introduisent une modification de la description du système binaire Fe-Al pour les solutions solides $\alpha_{cc}$ et $\gamma_{cfc}$ de façon à obtenir un bon accord avec les données expérimentales d'équilibre entre les phases $\alpha + \gamma$ et $\gamma + graphite$. Les calculs ab-initio sont utilisés pour la description des équilibres métastables du système Al-C [34]. Les calculs ab-initio permettent de représenter correctement la solubilité de C dans la phase $\alpha$ à 1200°C [26] par exemple ou encore de reproduire les valeurs expérimentales de la solubilité de C dans Al [35]. Connétable *et al.* [33] soulignent la nécessité de confirmer expérimentalement les valeurs de solubilité de C dans la phase $\alpha$ riche en Al. L'absence de données sur la stabilité du carbure $\kappa$ en dessous de 800°C est aussi notée. Lu *et al.* [36] en 2008 puis Li *et al.* [37] en 2009 ont proposé une optimisation des paramètres du système ternaire en se basant sur l'évaluation d'Ohtani *et al.* [32] et sur des analyses de dilatométrie pour l'obtention de mesures expérimentales des températures de transformation. En 2010, Chin *et al.* [38] ont repris l'évaluation de Connétable *et al.* [33] en redécrivant les paramètres thermodynamiques de la phase $\kappa$ en accord avec les données expérimentales [39] sur la stabilité du carbure $\kappa$ dans les alliages Fe-Mn-Al-C.

Une analyse expérimentale, couplée à une description thermodynamique de type Calphad, du système ternaire a été effectuée en 2014 par Phan *et al.* [27]. Ils proposent une optimisation du modèle Fe-Al-C, en améliorant les données de l'enthalpie de mélange du système Fe-Al, notamment par une meilleure description de l'enthalpie de dissolution de Al dans la

phase liquide.

### 1.2.2 Le système ternaire Fe-Al-Mn

Bien que ce système ait fait l'objet de nombreuses études expérimentales, aucune ne concerne l'ensemble du domaine de composition. Elles sont limitées autour du système binaire limitrophe Fe-Mn ou bien du domaine riche en Al.

Différentes phases ternaires ont été reportées dans la littérature [40] [41], dont les caractéristiques cristallographiques sont rassemblées dans le Tableau 1.2.

Une phase ferromagnétique, appelée $\kappa$, a été reportée par Tsuboya *et al.* [42]. Lu *et al.* [43] ont obtenu un précipité $Fe_9Al_5Mn_6$ d'une structure cristalline similaire à $\beta$-Mn. Mais cette phase reste à préciser notamment au niveau de sa structure cristallographique. Cheng [44] rapporte la précipitation d'une nouvelle phase ternaire, de structure cubique simple, identifiée dans la matrice ferritique d'un alliage Fe-24.1Mn-7.6Al-0.03C refroidi à l'air depuis 1300°C. Ce précipité a une morphologie en bande de Widmanstätten dans la phase ferritique mais Cheng ne propose pas de formule chimique pour celui-ci.

Pavlyuchkov *et al.* [45] identifient quatre phases ternaires :

- une phase ternaire D3 (phase décagonale de périodicité 1,2 nm), en accord avec les données de Priputen *et al.* [46], stable en dessous de 1026°C,
- une phase ternaire T dont le domaine est très proche en composition (moins de 1 at%)
- une phase de composition proche de $Fe_{11}Al_{74.2}Mn_{14.8}$,
- une phase $\varphi$ formée par la stabilisation de la phase métastable $Al_{10}Mn_3$ par l'ajout de Fe.

Ces quatre phases ternaires sont précisées par Balanetskyy *et al.* [47]. Une autre phase ternaire Z de structure non identifiée est caractérisée autour de $Fe_8Al_{82}Mn_{10}$ entre 737 et 796°C.

| **Phase** | **Notation** | **Symbole de Pearson** | **Groupe d'espace** | **Prototype** | **Réf.** |
|---|---|---|---|---|---|
| $Fe_3Al_9Mn_8$ | $\kappa$ | cP2 | $Pm\bar{3}m$ | CsCl | [42] |
| $Fe_9Al_5Mn_6$ | | cP20 | $P4_332$ | $\beta$-Mn | [43] |
| $Fe_6Al_{73}Mn_{21}$ | D3 | | P10/mmc | | [45][46] |
| $Fe_xAl_{73}Mn_{27-x}$ (x=2 ou 4) | T | | Pnma | | [45][46] |
| $Fe_{11}Al_{74.2}Mn_{14.8}$ | | | | | [45][46] |
| - | $\varphi$ | | $P6_3/mmc$ | | [45][46] |

Tableau 1.2 – Phases ternaires présentes dans le système ternaire Fe-Al-Mn [41] [40]

#### a Projection du liquidus

Sur la base des résultats de Koester *et al.* [7], Raynor *et al.* [48] décrivent la ligne monovariante $liq \rightarrow \delta_{Fe} + \gamma_{Fe}$ dans le coin riche en fer du diagramme ternaire. Quatre nappes de cristallisation primaire sont mises en évidence pour la zone riche en Al : $\gamma$, $MnAl_6$, $FeAl_3$ et $MnAl_4$. La projection du liquidus dans le coin riche en Al est basée sur les résultats de Phillips [49]. Deux réactions invariantes sont identifiées (Tableau 1.3).

| **Réactions** | **Température (°C)** | |
|---|---|---|
| | [50] | [48] |
| $L \leftrightarrow Al_6Mn + Al_{13}Fe_4 + \gamma$ | 652 | 654 |
| $L + Al_{13}Fe_4 + Al_4Mn \leftrightarrow Al_6Mn$ | 747 | 730 |

Tableau 1.3 – Réactions invariantes faisant intervenir le liquide dans le système Al-Fe-Mn

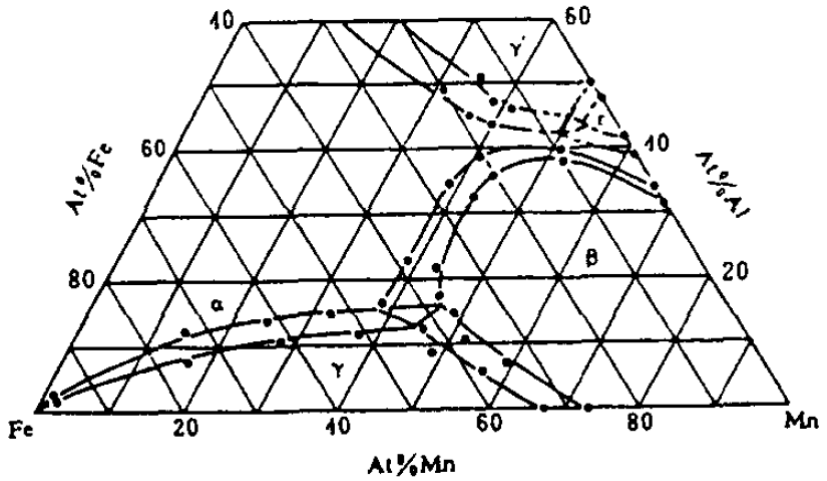



Figure 1.4 – Section isotherme du système Fe-Al-Mn à 1000°C d'après Liu *et al.* [54]

### b Sections isothermes

Deux sections isothermes partielles à 1000°C [7] et 1200°C [51] du côté Fe-Mn sont reconstruites par Raynor *et al.* [48] ainsi que deux sections isothermes partielles à 600°C [48] et 760°C [52]. Sato *et al.* [53] ont caractérisé les équilibres $\alpha/\gamma$ à 800, 1000 et 1100°C dans la région riche en Fe du système ternaire. Liu *et al.* [54] ont déterminé expérimentalement la section isotherme à 1000°C (Figure 1.4), qui montre que le domaine de solution solide $\alpha$ s'étend de façon continue depuis le système binaire adjacent Al-Mn jusqu'au système binaire Fe-Al. Liu *et al.* [55] puis Umino *et al.* [56] ont étudié les équilibres de phases entre 800 et 1300°C du côté riche en Fe.

En 2015, les travaux récents de Balanetskyy *et al.* [47], sur les équilibres de phases dans la zone riche en Al du système ternaire entre 650 et 1070°C par EDS (energy dispersive spectroscopy) confirment la continuité de la solution solide ferritique du côté Al-Mn jusqu'au côté Al-Fe ainsi que la continuité de la phase $\gamma$ ($Al_8(Fe,Mn)_5$) depuis Al-Mn jusqu'à Al-Fe. Ces sections permettent de situer l'extension des phases ternaires identifiées en fonction de la composition et de la température (Figure 1.5).

### c Sections verticales

Ran [40] regroupe les différentes sections verticales qui existent depuis 2005. Il mentionne notamment les sections pour 2, 10, 30 mass% Al, 20 mass% Mn et 40 mass% Fe définies par Koester [7] et les sections à 2 et 6 mass% Mn et 4 mass% Fe de Phillips [49] même si seule la section à 2 mass% Mn peut être considérée comme acceptable. Les autres sections ne sont pas en accord avec les systèmes binaires adjacents ou en contradiction avec les isothermes

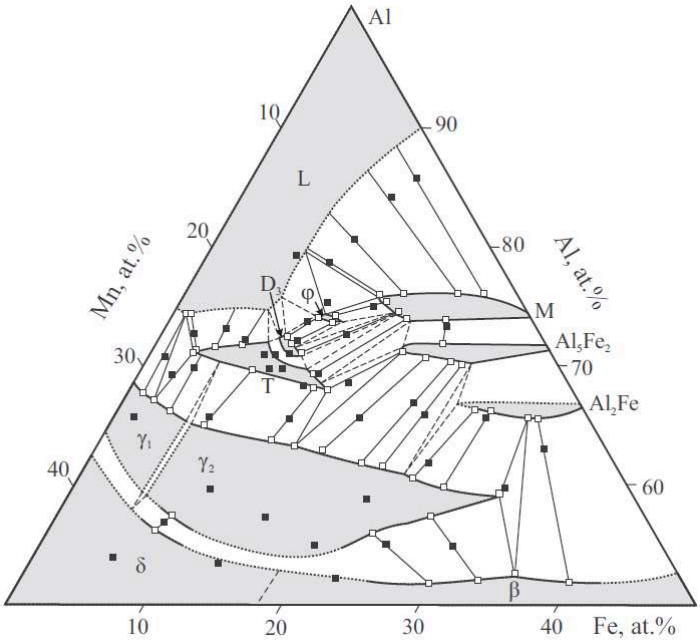



Figure 1.5 – Section partielle isotherme du système Fe-Al-Mn à 1020°C d'après Balanetskyy *et al.* [47]. ■ : composition des alliages étudiés. □ : composition des phases. Traits discontinus : suggestion des équilibres tri-phasés. Traits en pointillés : estimation des domaines monophasés.

correspondantes. Liu *et al.* [55] ont déterminé deux sections verticales pour 4 et 8 mass% Al (Figure 1.6) à partir de sections isothermes et d'expériences par analyse thermique différentielle (ATD).

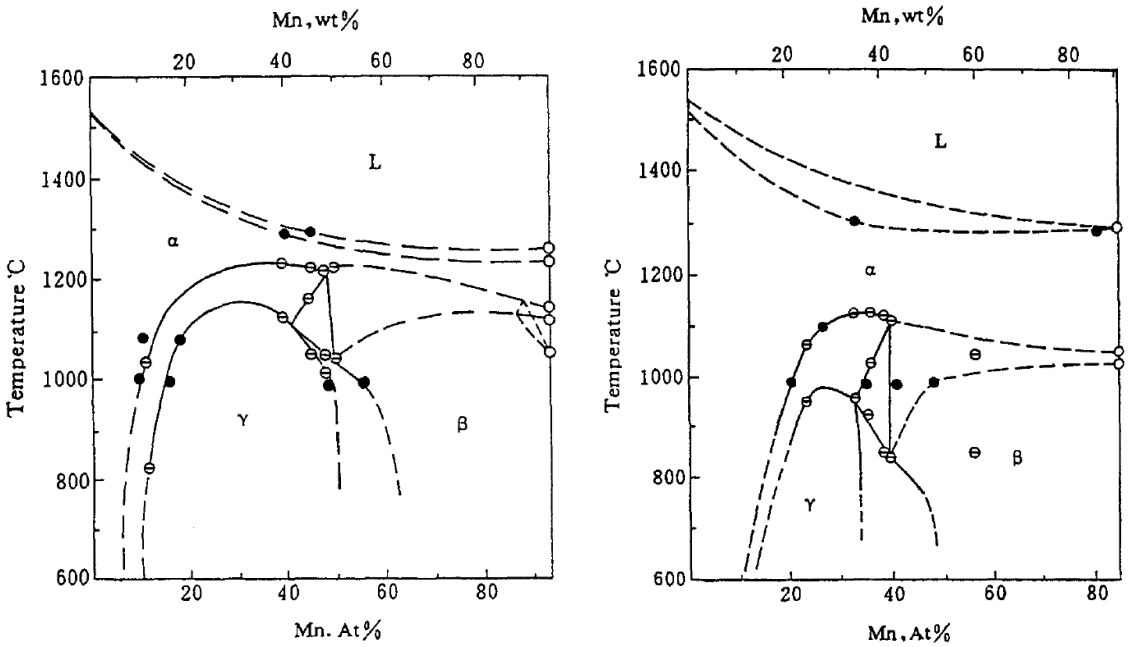
#### d Données thermochimiques

Les enthalpies de mélange d'alliages ternaires liquides ont été estimées par Batalin *et al.* [57] à 1600°C. Yin *et al.* [58] ont mesuré plusieurs enthalpies de formation à 25°C d'alliages de type Heusler (alliage métallique ferromagnétique basé sur une phase intermétallique de structure cristallographique cubique à faces centrées) dont le composé $Fe_2MnAl$.

#### e Modélisations thermodynamiques de type Calphad

Une évaluation thermodynamique [56] a été proposée en 2013 par Lindahl *et al.* [59] pour prendre en compte les descriptions les plus récentes des systèmes binaires adjacents [60] [33] [61] [62]. L'extension dans le système ternaire de la transition entre la phase désordonnée cc et les structures ordonnées FeAl ($B_2$) et $Fe_3Al$ ($DO_3$) a été calculée en prenant en compte les résultats expérimentaux établis par Umino *et al.* [56]. L'existence de phases ternaires du côté riche en Al n'est cependant pas prise en compte dans ces modélisations. De ce fait, les résultats expérimentaux récents de Balanetskyy *et al.* [47] ne sont pas reproduits par ces descriptions.

En 2015, Kim *et al.* [63] ont proposé une évaluation thermodynamique des ternaires Fe-Mn-Al et Fe-Mn-C en utilisant le modèle quasi-chimique pour la phase liquide. Ils ont




(a) 4 mass% Al (b) 8 mass% Al

Figure 1.6 – Sections verticales du système Fe-Al-Mn pour 4 mass% Al (a) et 8 mass% Al (b) d'après Liu *et al.* [55]. ● : données provenant de sections isothermes [54], ⊖ : ATD, ○ : diagramme Mn-Al.

également optimisé les données du système binaire Mn-Al.

Ces deux évaluations ont été réalisées dans le cadre de l'établissement de bases de données pour le système quaternaire Fe-Mn-Al-C.

### 1.2.3 Le système ternaire Fe-Mn-C

Ce système a depuis longtemps retenu l'attention, le manganèse étant un élément d'alliage couramment employé dans les aciers. Kuznetsov [64], en 2008, a rassemblé les données existantes sur ce système depuis 1909.

Aucune phase ternaire n'a été mise en évidence dans ce système.

#### a Projection du liquidus

Raynor *et al.* [65] ont publié un article de synthèse rassemblant l'ensemble des travaux publiés jusqu'en 1988. La projection du liquidus proposée est basée essentiellement sur les données expérimentales de Schurmann *et al.* [66]. Les nappes de solidification primaire correspondent à $\delta$Mn, $\delta$Fe, $\gamma$Fe, $\gamma$Mn, $M_3C$, $\epsilon$, $M_5C_2$, $M_7C_3$ et $C_{graphite}$. Les équilibres invariants, faisant intervenir le liquide, caractérisés dans ce système ternaire, sont récapitulés dans le Tableau 1.4.

#### b Sections isothermes

Trois sections isothermes à 690, 910 et 1050°C ont été établies par Kuo *et al.* [67]. Koch *et al.* [68] ont établi une série de sections isothermes partielles (600, 650, 675 et 700°C) du côté riche en Fe. La répartition de Mn entre les phases $\alpha$ et $M_3C$ a été étudiée par Gurry *et al.* [69]

| **Réactions** | **Température (°C)** | |
|---|---|---|
| | [66] | [62] |
| $L + C_{gr} + M_7C_3 \leftrightarrow M_5C_2$ | 1547 | 1529 |
| $L + M_7C_3 \leftrightarrow M_5C_2 + \epsilon$ | 1513 | 1524 |
| $L + M_5C_2 + C_{gr} \leftrightarrow M_3C$ | 1442 | 1458 |
| $L + M_5C_2 + \epsilon \leftrightarrow M_3C$ | 1461 | 1442 |
| $L + C_{gr} \leftrightarrow \gamma + M_3C$ | 1412 | 1419 |
| $L + \epsilon \leftrightarrow M_3C + \gamma$ | 1402 | 1392 |

Tableau 1.4 – Réactions invariantes faisant intervenir le liquide du système Fe-Mn-C selon Djurovic *et al.* [62] et Schurmann *et al.* [66]

à 580°C et 680°C et par Koch *et al.* [68] entre 600 et 700°C. La solubilité de Mn dans $\alpha$ est faible (entre 0.3 et 1.5 mass% Mn selon la température). Cinq sections isothermes à 600, 800, 900, 1000 et 1100°C ont été déterminées par Benz [70] (Figure 1.7). Les résultats obtenus par Benz [70] sur la répartition de Mn entre $\gamma$, cémentite ou $M_{23}C_6$ pour les faibles teneurs en Mn sont sujets à caution compte tenu des faibles durées de recuit employées (2 semaines à 600°C et 30 min à 1100°C). Hillert *et al.* [71] et Nishizawa [72] ont également étudié la répartition de Mn entre $\gamma$ et $M_3C$. Le domaine étroit de stabilité du liquide mentionné par Benz [70] à 1100°C autour de 75 mass% Mn et l'existence d'un équilibre eutectique invariant à 1045°C ($L = \epsilon + \gamma + M_3C$) n'est pas en accord avec les travaux de Schurmann *et al.* [66] qui ne prévoit pas de liquide stable à 1100°C. La solubilité de C dans des alliages liquides Fe-Mn a été mesurée par de nombreux auteurs [65] [73] [74] dans la gamme de température entre 1290 et 1690°C et les différents résultats sont en bon accord. En 2005, Sil'man [75] [76] [77] a reporté de nouvelles données sur la répartition de Mn entre les phases $\gamma$ et $M_3C$ en équilibre, mais les résultats sont très éloignés de ceux obtenus par les autres expérimentateurs.

#### c Données thermochimiques

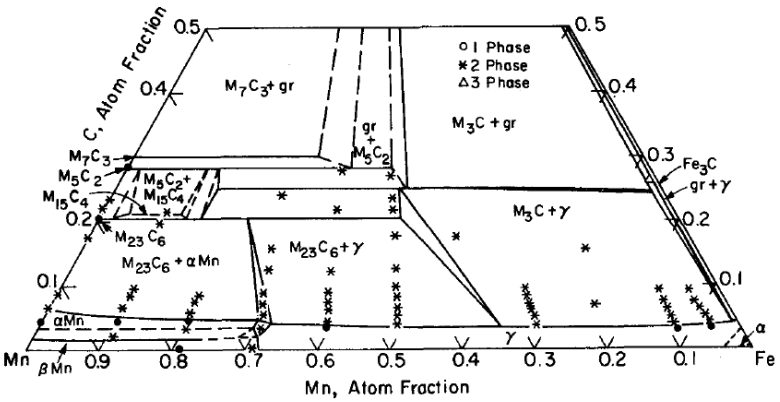
Kuznetsov [64] a synthétisé les données thermodynamiques de ce système ternaire en 2008. Il mentionne, par exemple, la détermination dans la phase liquide de l'enthalpie de formation à 1627°C ou encore l'activité de C et Mn.

Les données thermodynamiques, telles que l'enthalpie de formation, l'entropie, établies jusqu'en 2011 sont critiquées et résumées dans l'article de Djurovic *et al.* [62].

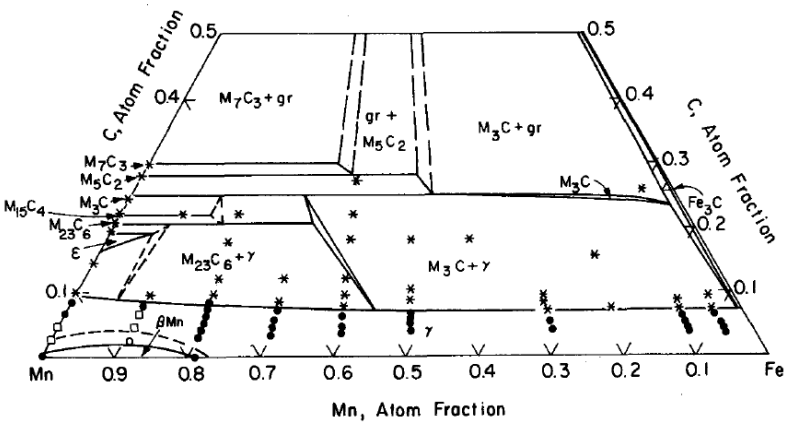
#### d Modélisations thermodynamiques de type Calphad

Une modélisation thermodynamique très complète a été effectuée par Huang [78] dans les années 90. En 2011, Djurovic *et al.* [62] ont proposé une nouvelle évaluation thermodynamique sur la base des données expérimentales disponibles mais aussi à partir de calculs ab-initio des enthalpies de formation des carbures $Fe_3C$, $Fe_{23}C_6$, $Fe_5C_2$ et $Fe_7C_3$. Dans cette nouvelle évaluation, les données expérimentales avec la phase liquide ainsi que les équilibres avec les carbures à basse température sont mieux décrits que dans le modèle proposé par Huang [78].

Kim *et al.* [63], en 2015, ont publié une évaluation thermodynamique du système ternaire Fe-Mn-C. Ils proposent une amélioration de la description des phases liquides et solides. Le modèle utilisé permet une bonne reproduction de la solubilité de C dans la phase liquide




(a) 800°C




(b) 1000°C

Figure 1.7 – Isothermes du système Fe-Mn-C à 800°C (a) et 1000°C (b) d'après Benz *et al.* [70]

et l'austénite en comparaison avec les données expérimentales [73]. Les calculs thermodynamiques de Djurovic *et al.* [62] surestiment légèrement l'activité du carbone dans le liquide Fe-Mn et Fe-Mn-C parce que les interactions chimiques fortes à courte distance sont négligées.

Quelques sections isoplèthes sont représentées sur la Figure 1.8.

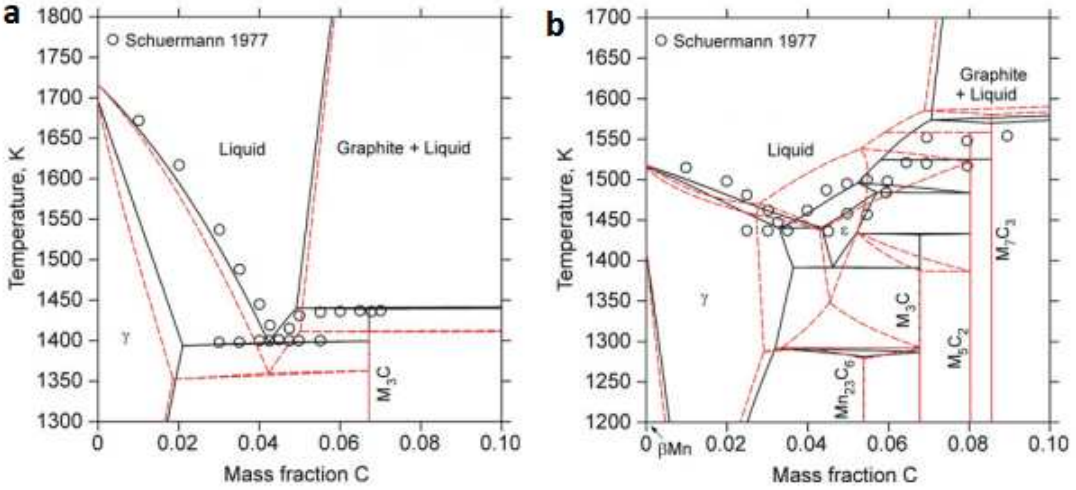



Figure 1.8 – Sections isoplèthes du système Fe-Mn-C à 20 (a) et 80 (b) mass% Mn calculées d'après Djurovic *et al.* [62] en trait plein en comparaison avec l'évaluation proposée par Huang [78] en pointillés et avec les données expérimentales de Schurmann *et al.* [66]

### 1.2.4 Le système ternaire Al-Mn-C

Ce système a été principalement étudié pour ses propriétés magnétiques.

En 1990, Ran [79] propose une compilation des résultats sur ce système depuis 1954. Un composé ternaire $Mn_3AlC$ stable, de structure perovskite, a été identifié par Morgan [80], Huetter *et al.* [81] et Schuster *et al.* [82] (Tableau 1.5) Plus récemment, Bajenova *et al.* [83] [84] ont étudié ce composé et défini son domaine d'existence pour les températures de 1100 et 1200°C.

| Phase | Symbole de Pearson | Groupe d'espace | Prototype | Réf. |
|---|---|---|---|---|
| $Mn_3AlC$ | cP5 | $Pm\bar{3}m$ | $CaO_3Ti$ | [82] |

Tableau 1.5 – Données cristallographiques de la phase ternaire $Mn_3AlC$ du système Al-Mn-C

#### a Projection du liquidus

Bajenova *et al.* [84] ont proposé une projection du liquidus (et également du solidus) du système ternaire Al-Mn-C. Ils ont identifié 16 nappes de solidification primaires : $\kappa$, (C), (Al), $\gamma$Mn, $\delta$Mn, $\epsilon$AlMn, $\gamma$AlMn, $Al_8Mn_5$, $\beta Al_{11}Mn_4$, $\lambda Al_4Mn$, $\mu Al_4Mn$, $Al_6Mn$, $Mn_7C_3$, $Mn_5C_2$, $\epsilon Mn_4C_{1-x}$ et $Al_4C_3$. La surface du liquidus est principalement occupée par la nappe de graphite. Les nappes de solidification primaire $\gamma$Mn, $\epsilon$AlMn, $\kappa$ et $Al_4C_3$ ont un domaine d'existence assez large également. Les équilibres invariants faisant intervenir le liquide sont rassemblés dans le Tableau 1.6.

| **Réactions** | **Température (°C)** [83] |
|---|---|
| $L \leftrightarrow \gamma Mn + \epsilon Mn_4C_{1-x} + Mn_5C_2$ | 1210 |
| $L \leftrightarrow Al + Al_6Mn + Al_4C_3$ | <657 |
| $L + Mn_7C_3 + \epsilon Mn_4C_{1-x} \leftrightarrow Mn_5C_2$ | 1295 |
| $L + C \leftrightarrow \kappa + Al_4C_3$ | 1310 |
| $L + C \leftrightarrow \kappa + Mn_7C_3$ | 1300 |
| $L + Mn_7C_3 \leftrightarrow \kappa + Mn_5C_2$ | 1272 |
| $L + \kappa \leftrightarrow \gamma Mn + \epsilon AlMn$ | 1254 |
| $L + \kappa \leftrightarrow \gamma Mn + Mn_5C_2$ | 1252 |
| $L + \epsilon AlMn \leftrightarrow \delta Mn + \gamma Mn$ | <1248 |
| $L + \kappa \leftrightarrow \epsilon AlMn + Al_4C_3$ | 1234 |
| $L + \epsilon AlMn \leftrightarrow \gamma AlMn + Al_4C_3$ | 1170 |
| $L + \gamma AlMn \leftrightarrow Al_8Mn_5 + Al_4C_3$ | <1048 |
| $L + Al_8Mn_5 \leftrightarrow \beta Al_{11}Mn_4 + Al_4C_3$ | <997 |
| $L + \beta Al_{11}Mn_4 \leftrightarrow \mu Al_4Mn + Al_4C_3$ | <922 |
| $L + \mu Al_4Mn \leftrightarrow \lambda Al_4Mn + Al_4C_3$ | <722 |
| $L + \lambda Al_4Mn \leftrightarrow Al_6Mn + Al_4C_3$ | <700 |

Tableau 1.6 – Réactions invariantes faisant intervenir le liquide du système Al-Mn-C selon Bajenova *et al.* [83]

#### b Sections isothermes

Deux sections isothermes à 700 et 1000°C ont été établies par Schuster *et al.* [82]. Les aluminiures de manganèse ne présentent pas de solubilité de C à 700°C. À 1000°C, la solution solide $\gamma$-Mn s'étend dans le système ternaire et dissout environ 25 at% Al et 5 at% C. La solution solide $\epsilon$-MnAl s'étend dans le système ternaire jusqu'à environ 5 at% C.

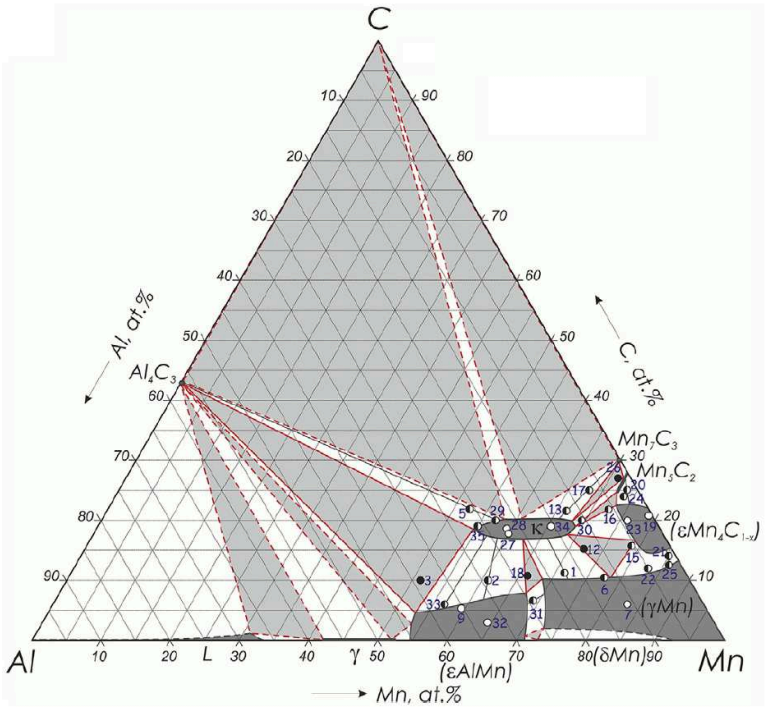
En 2017, Bajenova *et al.* [83] ont proposé deux sections isothermes à 1100 et 1200°C centrées autour du domaine d'existence de la phase $\kappa$-$Mn_3AlC$.

#### c Modélisations thermodynamiques de type Calphad

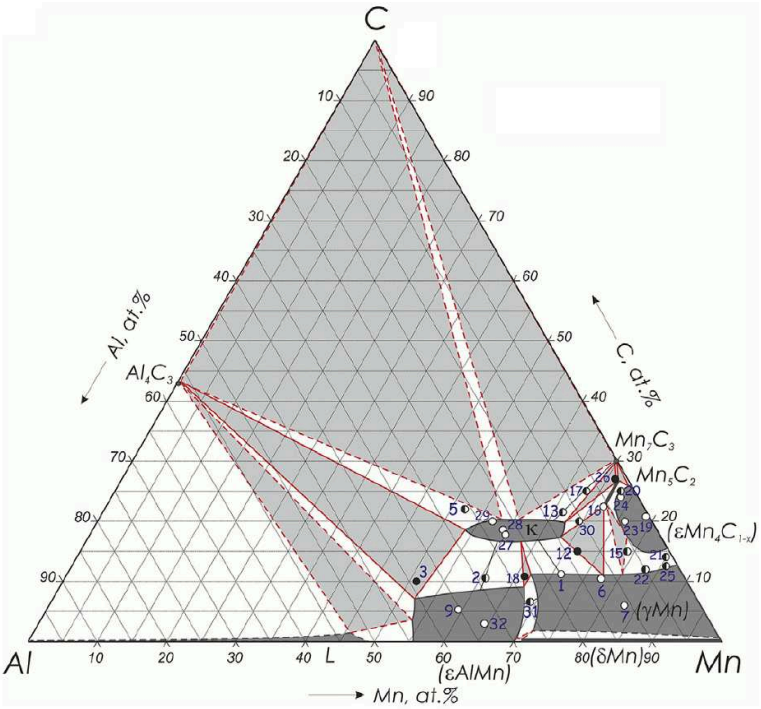
Une description thermodynamique du système ternaire Al-Mn-C a été proposée par Chin *et al.* [38] dans le but d'optimiser le système quaternaire Fe-Mn-Al-C. Compte tenu du manque de données des propriétés thermodynamiques sur le système ternaire, la sélection des paramètres a été effectuée à partir de la stabilité du carbure $(Fe,Mn)_3AlC$ dans le système quaternaire Fe-Mn-Al-C et des valeurs calculées d'enthalpies de formation du composé $Mn_3AlC$.

## 1.3 Le système quaternaire Fe-Mn-Al-C

En fonction de la composition et de la température, cinq phases ont été identifiées pour le système Fe-Mn-Al-C : austénite $\gamma$, ferrite $\alpha$, carbure $\kappa$, cémentite $\theta$ ($M_3C$) et $\beta$-Mn. Choo




(a) 800°C




(b) 1000°C

Figure 1.9 – Isothermes du système Al-Mn-C à 1100°C (a) et 1200°C (b) d'après Bajenova *et al.* [83]. ○ : 1 phase, ◐ : 2 phases, ● : 3 phases.

et Han [85], en 1985, ont déterminé les compositions et les paramètres de maille des phases $\alpha$, $\gamma$ et $\kappa$ dans les alliages $(Fe_{0.65}Mn_{0.35})_{0.83}Al_{0.17}$-xC ($3 < x < 16$ at.%). Ils ont utilisé un procédé de refroidissement rapide pour préparer des alliages monophasés $\gamma$. La phase $\beta$-Mn a été mise en évidence dans les alliages ayant subi une solidification rapide et un recuit à 550°C pendant 550 h. Cette phase proviendrait de la décomposition $\gamma \rightarrow \alpha + \beta - Mn$.

L'ajout d'Al (> 6 mass%) dans les bas carbone permet d'obtenir des alliages à base ferritique. Cependant à partir d'un taux d'Al (environ > 5 mass% Al), le carbure-$\kappa$ est le précipité principal qui se forme dans le système Fe-Mn-Al-C par décomposition spinodale [6] [38] [39] . La formule communément utilisée est $(Fe,Mn)_3AlC_x$ (structure perovskite : $E2_1$) même si des différends existent dans la littérature. Le carbure se développe dans la zone enrichie en C de la matrice austénitique lors du refroidissement (Figure 1.10) [6] [86]. Pour de faibles teneurs en Mn, durant le refroidissement, l'austénite se forme dans la matrice ferritique et le carbure $\kappa$ se forme ensuite à l'interface entre $\alpha$ et $\gamma$. À basse température, $\gamma$ peut se décomposer en $\alpha + \kappa$ par réaction eutectoïde. L'idée de la précipitation du carbure $\kappa$ durant le refroidissement est aussi supportée par Lin *et al.* [87] et Sutou *et al.* [88]. Ces derniers ont observé le carbure dans un alliage Fe20MnAlC avec des teneurs de l'ordre de 1.8 mass% en C et 11 mass% en Al et ont conclu que le carbure $\kappa$ peut se former même lors de refroidissements rapides, tels que la trempe. Huang *et al.* [89] montrent que dans certains cas le carbure $\kappa$ peut se présenter sous forme inter ou intra-granulaire.

Li *et al.* [39] ont travaillé sur les effets du manganèse et de l'aluminium sur le solvus de la phase $\kappa$ dans des alliages austénitiques Fe-Mn-Al-C. Ils montrent qu'une teneur élevée en Mn (> 25 mass%) permet de diminuer le solvus de cette phase mais cela reste peu significatif. Alors qu'une teneur élevée en Al n'est pas recommandée, le taux en Al ne devrait pas dépasser 5.5 mass% pour éviter la formation du carbure. Ils suggèrent également qu'une teneur en C supérieure à 0.7 mass% favorise la formation de la phase $\kappa$.

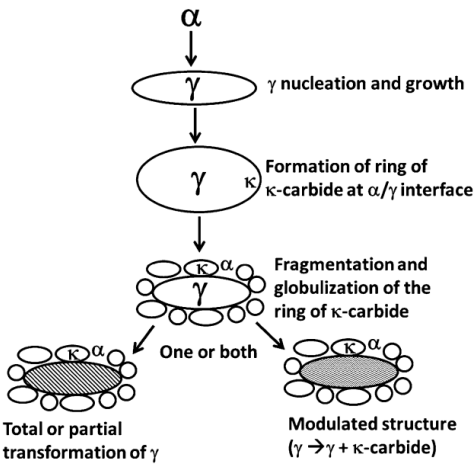



Figure 1.10 – Schéma de la transformation de phase de la ferrite en carbure $\kappa$ pour une faible teneur en Mn du système Fe-Mn-Al-C [86]

Cheng *et al.* [90] ont mis en évidence une phase supplémentaire : $M_{23}C_6$. Ce carbure est impliqué dans une réaction eutectoïde univariante de l'alliage Fe-Mn-Al-C : $\gamma \rightarrow \alpha + \kappa + M_{23}C_6$. Ils ont observé ce composé, à teneur peu élevée en Al, à basse température (650°C) pour un alliage Fe-13.5Mn-6.3Al-0.78C (mass%). De plus, ils ont déterminé expérimentalement les compositions des phases $\alpha$, $\gamma$, $\kappa$, $M_{23}C_6$ et perlite par EDS pour une gamme de température comprise entre 500 et 800°C, après un traitement d'homogénéisation de 4 h à 1200°C, pour des temps de maintien de 100 h. Ils confirment également la distribution préférentielle de Al

dans le carbure $\kappa$ et $\alpha$.

La matrice, dans le système Fe-Mn-Al-C, peut être ferritique, austénitique ou un mélange des deux en fonction de la proportion des éléments $\gamma$-gènes (Mn et C) présents [7] [91] [92].

#### a Sections isothermes

Ishida *et al.* [91] ont déterminé quatre sections isothermes entre 900 et 1200°C pour les alliages Fe-20Mn-Al-C (Figure 1.11) et Fe-30Mn-Al-C mass%. C'est un des plus importants travaux de recherche sur les équilibres de phases dans ce système. Les compositions dans les phases $\alpha$, $\gamma$, $M_3C$ et $\kappa$ ont été mesurées à l'aide d'une microsonde pour des temps de recuits allant jusqu'à 210 h. Pour représenter les conodes sur les sections isothermes en composition fixe de Mn, ils ont fait l'hypothèse suivante : la concentration en Mn dans l'austénite et dans la phase $\kappa$ est égale à celle de la composition de l'alliage. Expérimentalement, les alliages à 20 mass% Mn présentent un écart en Mn dans la phase $\gamma$ et $\kappa$ de $\pm$ 2.5 % et pour les alliages à 30 mass% Mn, l'écart est de l'ordre de $\pm$ 4%. Le carbure $\kappa$ se forme pour des teneurs en Al et C élevées et est considéré non stœchiométrique (variation selon C et Al). Le domaine d'existence de l'austénite est plus étendu pour les alliages à 30 mass% Mn qu'à 20 mass% Mn.

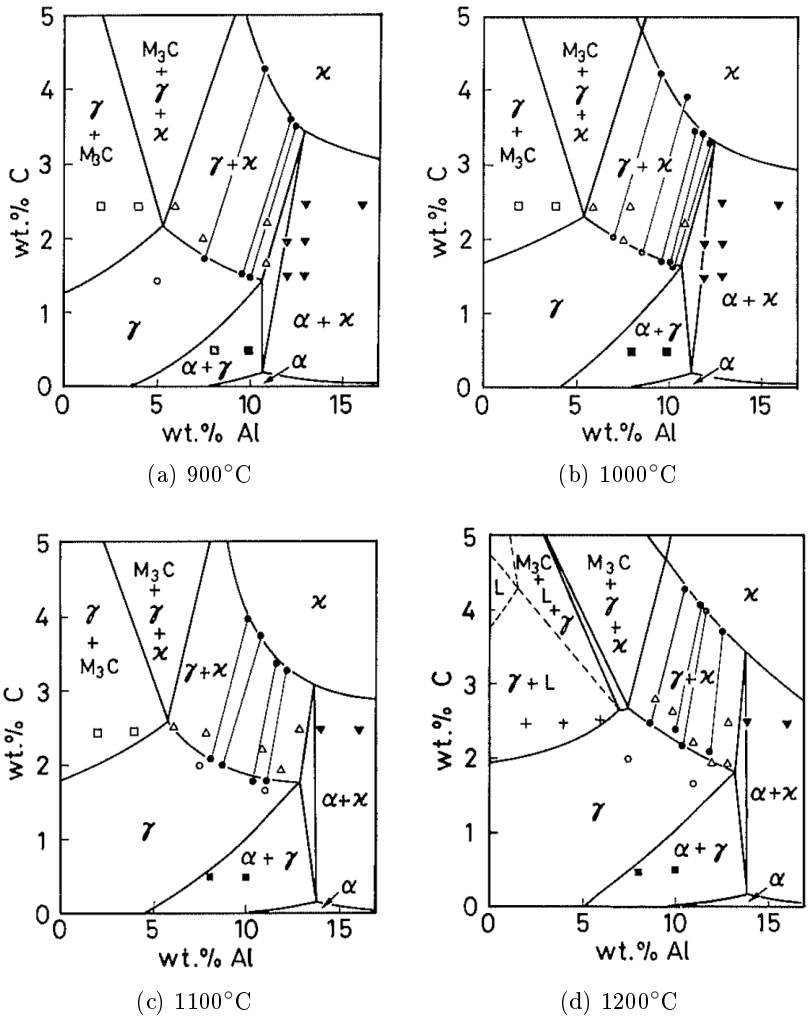
Une conode a été établie par Rigaud *et al.* [93] à 900°C, pour 148 h de recuit, entre $\alpha$ / $\kappa$ pour l'alliage Fe-1.7Mn-(9-10)Al-0.2C et entre $\alpha$ / $\gamma$ pour l'alliage Fe-8Mn-(9-10)Al-0.2C mass %. Les mesures en composition ont été effectuées avec une microsonde. Aucune autre composition concernant les équilibres de phases n'est présentée.

Deux sections isothermes partielles ont été déterminées par Kangouei [94] à 900 et 1050°C pour les phases $\alpha$, $\kappa$ et $M_7C_8$ avec des temps de recuits entre 100 et 150 h. Cependant ces données sont contestables au vu de l'incertitude de mesures (par EDS). Aucune précision sur les conditions expérimentales ou sur les standards utilisés n'est apportée dans cette étude.

En 2015, Kim *et al.* [95] proposent quatre sections isothermes à 900, 1000, 1100 et 1200°C pour deux alliages Fe-10Mn-Al-C (Figure 1.12) et Fe-40Mn-Al-C pour des temps de recuits allant de 30 à 240 h. Pour déterminer les compositions à l'équilibre dans chacune des phases, ils ont utilisé une microsonde. La mesure des éléments C et Al se base sur une courbe de calibration à l'aide d'alliages étalons Fe-Al, Fe-Mn et Fe-C [27]. Ils ont mis en évidence l'effet de la teneur en Mn sur les domaines des phases $\gamma$ et $\kappa$ (Figure 1.13a) : une teneur élevée en Mn élargit le domaine d'existence de la phase $\gamma$ et la limite des phases $\gamma/\gamma+\kappa$ est décalée vers des teneurs en Al et en C plus importantes. Le domaine $\gamma$ s'étend jusqu'à 20 mass% Mn puis rétrécit pour 30 et 40 mass% Mn. Cet effet a également été observé dans l'étude de Huang *et al.* [89], où la limite $\gamma/\gamma+\kappa$ se déplace vers la région enrichie en fer quand le taux de Mn augmente de 25 à 34%. D'après les données expérimentales du produit de solubilité de $\kappa$ (Figure 1.13b), défini comme [%Al].[%C], celui-ci atteint un maximum à 20 mass% Mn (entre 900 et 1200°C). L'observation d'un maximum pour des données expérimentales à 0, 10, 20, 30 et 40 mass% Mn laisse supposer l'existence de deux types de précipitations de $\kappa$ ($\kappa$ et $\kappa'$) à l'équilibre dans une matrice $\gamma$. Cependant cette hypothèse n'a pas pu être confirmée parce que la composition du carbure $\kappa$ dans leurs alliages (10/40 mass % Mn) n'a pas montré de différence particulière.

#### b Sections verticales

Une section verticale (Figure 1.14) a été construite par Ishida *et al.* [91] pour Fe-(20 et 30)Mn-Al-C mass% avec $\frac{Al}{C} = 1$. Cette section est centrée sur les équilibres de phases entre $\gamma/\gamma+\kappa$ et $\gamma+\kappa/\kappa$ pour des températures comprises entre 900 et 1200°C. Goretskii *et al.*




(a) 900°C (b) 1000°C

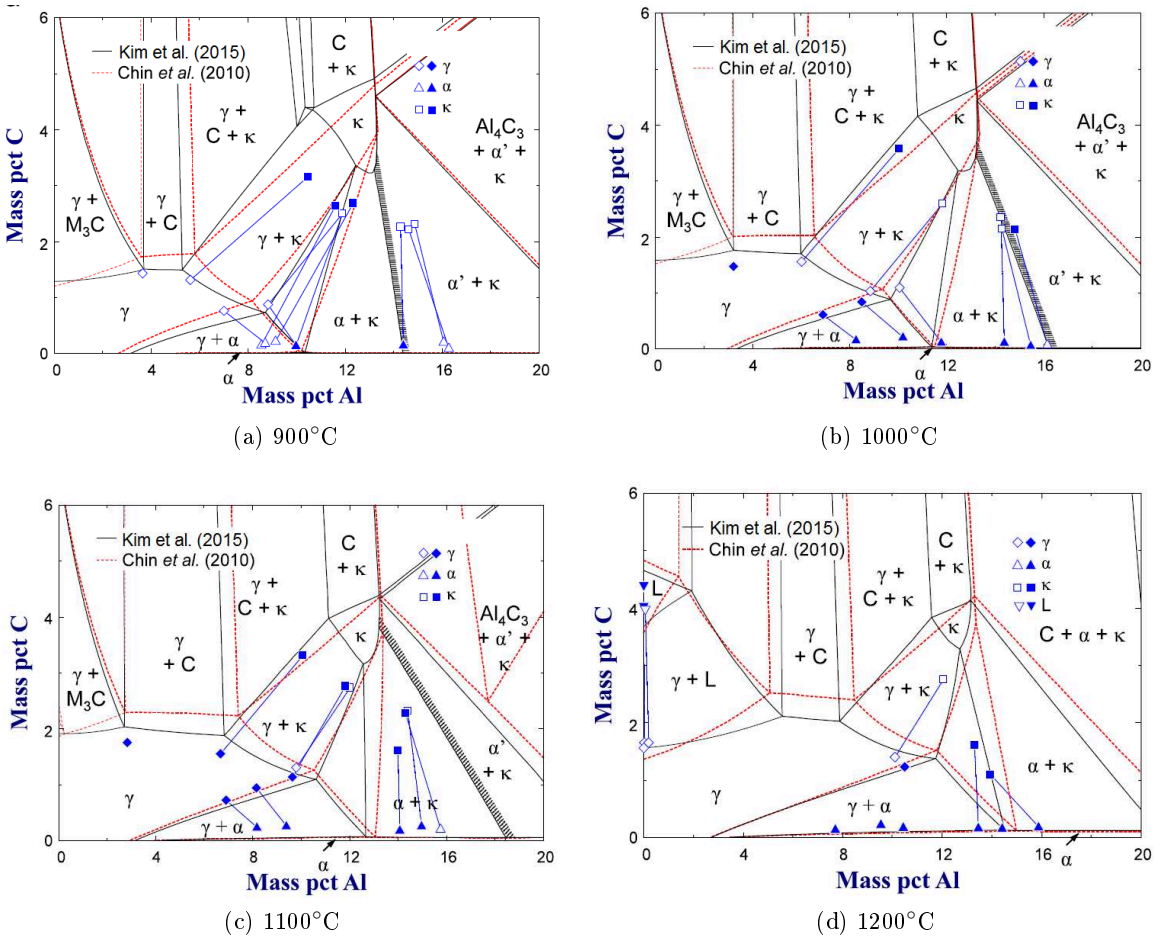
(c) 1100°C (d) 1200°C

Figure 1.11 – Sections isothermes pour les alliages Fe-20Mn-Al-C à 900°C (a), 1000°C (b), 1100°C (c) et 1200°C (d) d'après Ishida *et al.* [91]. ○ : $\gamma$, △ : $\gamma+\kappa$, ■ : $\alpha+\gamma$, ▼ : $\alpha+\kappa$, □ : $\gamma+M_3C$.

[96] ont déterminé plusieurs sections verticales pour Fe-(20, 25, 30, 35)Mn-10Al-C mass%. Ils ont noté la présence de la phase $\beta$-Mn pour 30 mass%Mn, phase qui n'avait pas été identifiée par Ishida *et al.* [91]. Li *et al.* [39] ont tracé plusieurs isoplèthes (Figure 1.15), centrées sur la solubilité du carbure $\kappa$ dans la gamme de composition Fe-(21-32)Mn-(2-10)Al-1C. Lorsque la teneur en Al augmente, la limite du solvus de $\kappa$ se décale vers des températures plus élevées, alors qu'augmenter la teneur en Mn provoque l'effet inverse. Rigaud *et al.* [93] ont étudié, en plus des équilibres entre $\alpha$, $\gamma$ et $\kappa$, les transformations de phases entre le liquidus et le solvus par analyse thermique différentielle pour les alliages Fe-(1.7/8)Mn-(9-10)Al-0.2C. Une section isoplèthe schématique a été proposée.

### c Modélisations thermodynamiques de type Calphad

Chin *et al.* [38] et Lee *et al.* [97] ont proposé une description thermodynamique du système quaternaire Fe-Mn-Al-C en combinant l'évaluation du système ternaire Al-Mn-C et la description partiellement modifiée du système Fe-Al-C. La stabilité du carbure $\kappa$ dans les



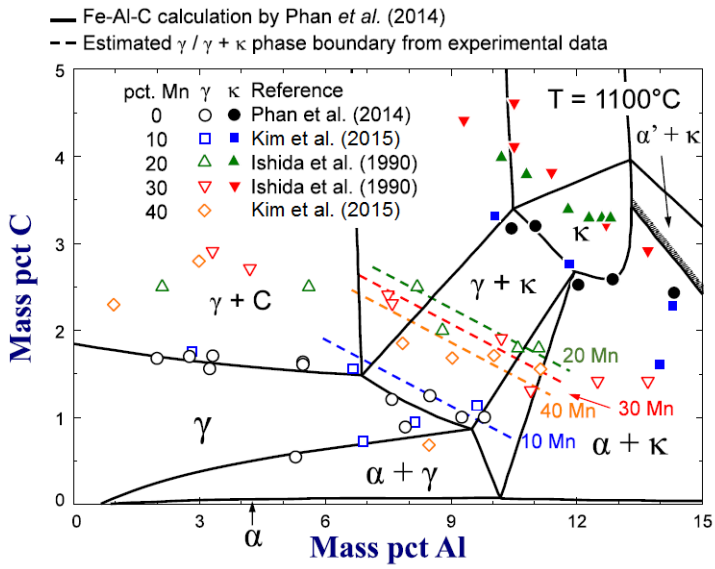

(a) 900°C

(b) 1000°C

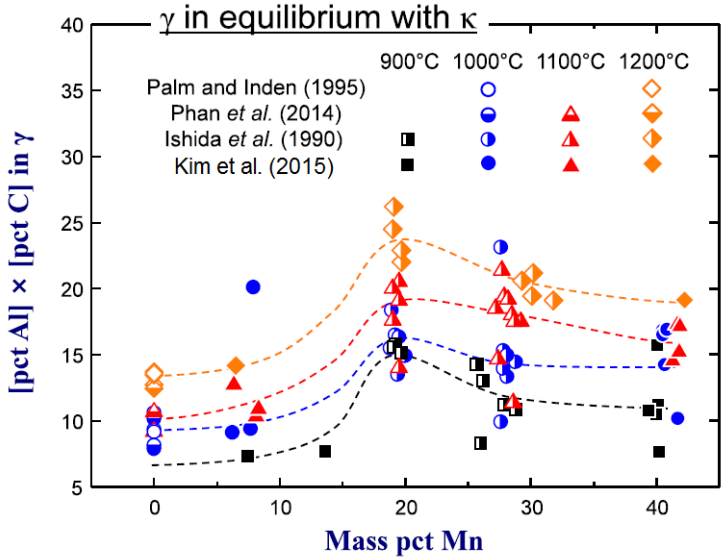
(c) 1100°C

(d) 1200°C

Figure 1.12 – Sections isothermes pour les alliages Fe-10Mn-Al-C à 900°C (a), 1000°C (b), 1100°C (c) et 1200°C (d) d'après Kim *et al.* [95]. Symbole plein : déviation de la teneur en Mn de ± 2% par rapport au plan, symbole vide : déviation de Mn de plus de ± 2%.




(a) 900°C




(b) 1000°C

Figure 1.13 – Effet de la teneur en Mn sur la limite $\gamma/\gamma+\kappa$ par Kim *et al.* [95] en comparaison avec les données expérimentales d'Ishida *et al.* [91] et Palm *et al.* [26]. (a) Limites de phase entre $\gamma$ et $\kappa$ à 1100°C pour différentes teneurs en Mn reportées sur la section isotherme Fe-Al-C calculée d'après Phan *et al.* [27]. (b) Produit de solubilité de $\kappa$ selon la température et la teneur en Mn.

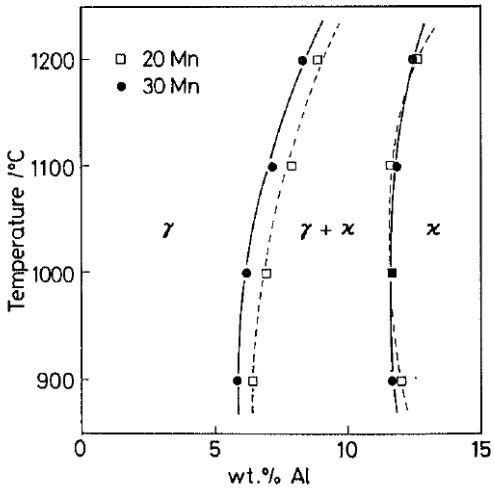
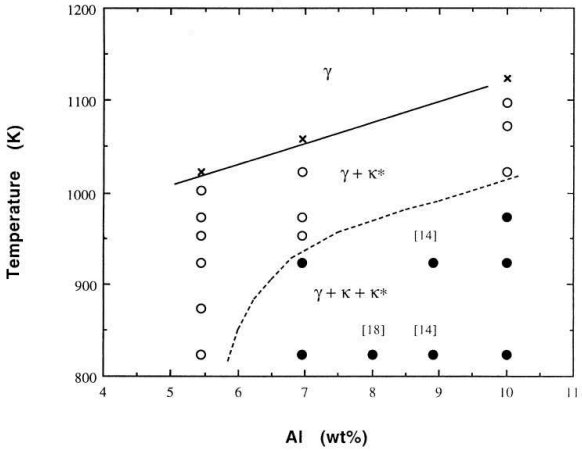
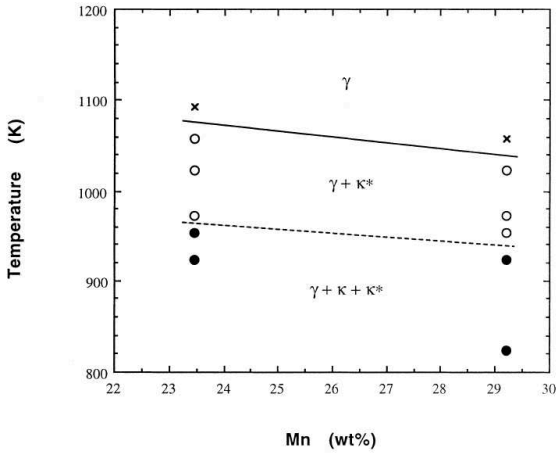



Figure 1.14 – Section verticale du système Fe-(20-30)Mn-Al-C pour $\frac{Al}{C} = 1$ selon Ishida *et al.* [91]




(a)




(b)

Figure 1.15 – Effet de la teneur en Al dans Fe-30Mn-xAl-1C (a) et effet de la teneur en Mn dans Fe-xMn-7Al-1C (b) sur le solvus de la phase $\kappa$ d'après Li *et al.* [39] ($\kappa$ : phase $\kappa$ intra-granulaire et $\kappa*$ : phase $\kappa$ inter-granulaire)

aciers à haute teneur en Al et Mn est mise en avant dans cette modélisation.

Kim *et al.* [95] ont proposé en 2015 une autre modélisation du système quaternaire. Ils utilisent les modélisations thermodynamiques de Kim et Kang [63] pour les systèmes ternaires Fe-Mn-Al et Fe-Mn-C et les modélisations de Phan *et al.* [27] pour le système Fe-Al-C. Pour formuler l'énergie libre de la phase liquide, ils utilisent le modèle quasi-chimique modifié pour prendre en compte les interactions chimiques fortes à courte distance.

Ces différentes bases de données existantes sur le système quaternaire sont détaillées dans le Chapitre 2.

## 1.4 Synthèse

Malgré ces nombreuses études et au vu de la complexité des systèmes multi-constitués, les systèmes ternaires limitrophes n'ont pas été étudiés expérimentalement dans l'ensemble des domaines de composition.

Le Tableau 1.8 récapitule les données expérimentales existantes à notre connaissance sur les équilibres de phases dans la littérature sur le système Fe-Mn-Al-C. Les données expérimentales sur la description de la stabilité des différentes phases présentes dans le système quaternaire Fe-Mn-Al-C sont peu nombreuses. Jusqu'à maintenant, une grande partie des travaux de recherche concerne les alliages à haute teneur en Mn ($>$ 15 mass%) à base austénitique. Quelques données expérimentales sont présentes dans la littérature pour des systèmes contenant moins de 10 mass% en Al ou Mn et pour de faibles teneurs en C. Il faut également noter que les traitements thermiques réalisés, afin d'obtenir les équilibres de phases, ne dépassent pas 250 h de maintien à une température donnée. Les deux études les plus significatives sont celle d'Ishida *et al.* [91] et celle de Kim *et al.* [95] dans lesquelles sont déterminés expérimentalement les équilibres de phases.

Des imprécisions subsistent sur le domaine d'existence de la phase $\kappa$. Notamment sur la description du domaine triphasé $\alpha + \gamma + \kappa$ à T $<$ 900°C pour des faibles teneurs en C et Mn. Une connaissance précise et fiable de la présence du carbure $\kappa$ est nécessaire pour définir les températures de recuit de recristallisation afin d'éviter cette phase pour les applications industrielles. Il n'y a pas de données expérimentales sur les équilibres entre les phases $\alpha$, $\gamma$ et $\kappa$ pour des teneurs en Mn $<$ 10 mass% pour une gamme de température entre 700 et 1000°C.

| Système | Symbole / nom | Symbole de Pearson | Groupe d'espace | Prototype | Strukturbericht | Réf. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Fe-... | $\alpha$-Fe / ferrite | cI2 | Im$\bar{3}$m | W | A2 | [98] |
| | $\gamma$-Fe / austénite | cF4 | Fm$\bar{3}$m | Cu | A1 | |
| Fe-Mn | $\alpha$-Mn | cI58 | I$\bar{4}$3m | A12 | $\alpha$-Mn | |
| | $\beta$-Mn | cP20 | P$4_1$32 | A13 | $\beta$-Mn | |
| Fe-C | C / graphite | hP4 | P$6_3$/mmc | C | A9 | [99] |
| | $\delta$-Fe | cI2 | Im$\bar{3}$m | W | | |
| Fe-Al | Al | cF4 | Fm$\bar{3}$m | Cu | A1 | [100] [101] |
| | FeAl | cP8 | Pm$\bar{3}$m | CsCl | B2 | |
| | $Fe_3Al$ | cF16 | Fm$\bar{3}$m | BiF3 | | |
| | $FeAl_2$ | aP18 | P1 | $FeAl_2$ | | |
| | $Fe_2Al_5$ | oC ? | Cmcm | | | |
| | $Fe_4Al_{13}$ | mC102 | C2/m | | | |
| | $Fe_5Al_8$ / $\epsilon$ | cI52 | I4$\bar{3}$m | $Cu_5Zn_8$ | $D8_2$ | [60] |
| Fe-C-Mn | $M_{23}C_6$ | cF116 | Fm$\bar{3}$m | $Cr_{23}C_6$ | $D8_4$ | [62] [29] |
| | $M_3C$ / cémentite | oP16 | Pnma | $Fe_3C$ | $D0_{11}$ | |
| | $M_7C_3$ | oP40 | Pnma | $Cr_7C_3$ | $D10_1$ | |
| | $M_5C_2$ | mC28 | C2/c | $Mn_5C_2$ | | |
| | $M_2C$ | hP3 | P$6_3$/mmc | $Fe_2N$ | | |
| Fe-Al-C | $Fe_2Al_3$ / $\epsilon$ | cI16 | | | | [21] [59] [29] |
| | $Fe_3AlC_x$ / $\kappa$ | cP5 | Pm$\bar{3}$m | $CaTiO_3$ | $E2_1$ | |
| | $Fe_4Al_{13}$ | mC102 | C2/m | | | |
| Fe-Al-Mn | $Al_2Mn$ | | | | | [59] [102] |
| | $Al_8Mn_5$ | cI52 | R3m | $Al_8Cr_5$ | $D8_{10}$ | |
| | $Al_2Mn_3$ / $\epsilon$ | hP2 | | Mg | | |
| | $Al_{12}Mn$ | cI26 | Im3 | $Al_{12}W$ | | |
| Al-Mn-C | $\gamma$-Mn | cF4 | Fm$\bar{3}$m | Cu | | [79] |
| | $\delta$-Mn | cI2 | Im$\bar{3}$m | W | | |
| | $C_4Mn_{15}$ | | | | | |
| | $C_{1+x}Mn_4$ (x=-0.3→0.06) | hP2 | | Mg | | |
| | AlC | | | | | |
| | $AlMn_2$ | | | | | |
| | $Al_3Mn_2$ | hR26 | $Al_8Cr_5$ | | | [27] |
| | $Al_4C_3$ | hR7 | R$\bar{3}$m | $Al_4C_3$ | $D7_1$ | |
| | $Al_6Mn$ | oC28 | Cmcm | $Al_6Mn$ | $D2_h$ | |
| | $Al_4Mn$ /$\epsilon$ | hP574 | P$6_3$/mmc | $Al_4Mn$ | | [59] |
| | $Al_{11}Mn_4$ Basse T°C | aP15 | P$\bar{1}$ | $Al_{11}Mn_4$ | | |
| | $Al_{11}Mn_4$ Haute T°C | oP156 | Pn$2_1$a | $Al_3Mn$ | | |
| | AlMn | hP2 | P$6_3$/mmc | Mg | | |

Tableau 1.7 – Données cristallographiques des phases solides présentes dans les systèmes binaires limitrophes Fe-Mn, Fe-C, Fe-Al et les systèmes ternaires Fe-Mn-C, Fe-Al-C, Fe-Al-Mn, Al-Mn-C

| Réf | Compositions étudiées (mass%, Fe bal.) | | | Traitements thermiques | Techniques d'analyses | Données expérimentales sur les équilibres de phases | Phases observées |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ishida 1990 | 20Mn<br>30 Mn | 2-16Al | 0.5-3C | • Recuit entre 900 et 1200°C (14h-210h) | • MO : microstructure<br>• MET : Diffraction<br>• Microsonde : composition des phases (représentation de conodes) | • 4 sections isothermes : 900, 1000, 1100 et 1200°C<br>• 1 section isoplète | α, γ , κ , cem |
| Goretskii 1990 | 20-35Mn | 10Al | 0.4-1.4C | • Recuit entre 627 et 1127°C (15h-250h) | • MO - DRX : microstructure et identification des phases | • 4 sections isoplètes | α, γ , κ, β-Mn |
| Li 1999 | 21-32Mn | 2-10Al | 1C | • Homogénéisation à 1100°C (2h)<br>• Maturation entre 550 et 650°C (360h)<br>• Maintien isotherme 48h pour étudier la dissolution de la phase κ | • MO - MEB : identification des phases<br>• MET : présence aux joints de grains de κ | • 3 sections isoplètes<br>• solvus de la phase κ | γ , κ (intra et inter-granulaire) |
| Rigaud 2007 | 1.7Mn<br>8Mn | 9-10Al | 0.2C | • Homogénéisation à 130°C (45min)<br>• Laminage à chaud entre 950 et 1300°C<br>• Recuit entre 900 et 1100°C (15min-148h) | • ATD : transformation de phase<br>• Microsonde : composition des phases<br>• Analyse d'image : fraction de phase<br>• MET : identification de la nature des phases | • 1 conode à 900°C<br>• 1 isoplète partielle | α, γ , κ |
| Kangouei 2014 | 20-40Mn | 1.5-10Al | 0.3-2C | • Recuit entre 900 et 1050°C (100h-150h) | • MEB : identification des phases (mesure EDS) | • 2 sections isothermes partielles : 900 et 1050°C | γ , κ , $M_7C_8$ |
| Kim 2015 | 10Mn<br>40Mn | Al | C | • Recuit entre 900 et 1200°C (30h-240h) | • Microsonde : composition des phases (représentation de conodes) | • 4 sections isothermes : 900, 1000, 1100 et 1200°C | α, γ , κ |

Tableau 1.8 – Synthèse des données expérimentales sur le système Fe-Mn-Al-C. MO : Microscope Optique, MEB : Microscope Électronique, MET : Microscope Électronique en Transmission, DRX : Diffraction des Rayons X

# Chapitre 2

# Matériaux et Techniques Expérimentales

## Sommaire


**2.1 Sélection des nuances d'alliages étudiées . . . . . 38**
2.1.1 Domaine d'étude . . . . . 38
2.1.2 Outils thermodynamiques . . . . . 38
2.1.3 Choix et compositions des nuances d'alliages étudiées . . . . . 40
**2.2 Techniques expérimentales employées . . . . . 45**
2.2.1 Élaboration des alliages . . . . . 45
2.2.2 Traitements thermiques de recuits en conditions isothermes . . . . . 45
2.2.3 Préparation métallographique . . . . . 45
**2.3 Méthodes de caractérisation des microstructures . . . . . 46**
2.3.1 Microscope Électronique à Balayage (MEB) . . . . . 46
2.3.2 Microscope Électronique en Transmission (MET) . . . . . 46
2.3.3 Diffraction des rayons X (DRX) . . . . . 47
2.3.4 Microsonde électronique de Castaing . . . . . 47
2.3.5 Analyse d'image . . . . . 48
**2.4 Observation des alliages bruts d'élaboration . . . . . 48**
**2.5 Représentation d'un système quaternaire . . . . . 51**
**2.6 Synthèse - démarche expérimentale . . . . . 54**

Ce chapitre détaille les méthodes expérimentales mises en œuvre pour obtenir des données expérimentales précises sur les équilibres de phases dans le système quaternaire Fe-Mn-Al-C dans les domaines de compositions et de températures encadrant les besoins industriels (teneurs en Al et Mn autour de 6 à 8 mass%). Les outils thermodynamiques utilisés et une synthèse sur les différentes bases de données existantes dans le système Fe-Mn-Al-C sont présentés.

## 2.1 Sélection des nuances d'alliages étudiées

Par la suite, toutes les compositions sont exprimées **en pourcentage massique (mass%)** sauf indication contraire.

### 2.1.1 Domaine d'étude

Des coulées d'alliages Fe-Mn-Al-C pour des teneurs en Al comprises entre 6 et 8 % et des teneurs en Mn inférieures à 8 mass% ont été étudiées antérieurement [103] [104] [105]. Une réduction de la densité d'environ 10% a été mise en évidence et des propriétés mécaniques prometteuses ont été obtenues, telles une résistance mécanique d'environ 950 MPa ou encore un allongement à la rupture de l'ordre de 20%. Une structure biphasée est recherchée car elle favorise la résistance et la ductilité notamment par la fraction importante de martensite par exemple ou encore par la présence d'austénite résiduelle. L'utilisation des alliages à teneur en Mn comprise entre 5 et 8 %, combinée avec un recuit dans le domaine inter-critique $\alpha+\gamma$, permet d'enrichir l'austénite en Mn, afin d'éviter par exemple la formation du carbure $\kappa$ lors du refroidissement, et ainsi de mieux contrôler sa stabilité à température ambiante. L'augmentation de la teneur en Al stabilise la phase ferritique, réduit la région austénitique et supprime la formation d'une phase unique de $\gamma$ pour des taux de C inférieurs à 0.7 %. Cependant les hautes teneurs en Al ($>$ 8 %) posent toujours quelques problèmes d'élaboration à cause de la présence d'intermétalliques ou encore du carbure $\kappa$ qui fragilise l'alliage lors du laminage à chaud ou des étapes de recuit. Ainsi aux alentours de 6 % Al et pour de fortes teneurs en C (supérieures à 0.3 %), le carbure $\kappa$ est observé en dessous de 700°C. L'augmentation de la teneur en Al, en plus de favoriser la phase $\alpha$, stabilise le carbure $\kappa$ à de plus hautes températures (proche de 800°C) au détriment de la cémentite.

Les domaines de composition ciblés sont donc des teneurs en Mn et Al inférieures à 8 % et des teneurs en C inférieures à 0.3 %. La gamme de température, encadrant les besoins de l'application visée (structure $\alpha+\gamma$), est comprise entre 700°C et 1000°C selon les nuances. C'est donc dans cette gamme de températures et de compositions que se focalisera notre étude, dans le coin riche en Fe du système quaternaire Fe-Mn-Al-C.

### 2.1.2 Outils thermodynamiques

Les calculs thermodynamiques sont un support pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux et de leurs procédés d'élaboration. Ainsi la description thermodynamique du système quaternaire permet d'étudier l'évolution des phases en fonction de différents paramètres. Nous allons utiliser les diagrammes de phases calculées comme point de départ pour la sélection de compositions clés qui permettront d'affiner la connaissance du système Fe-Mn-Al-C.

Ces calculs utilisent des bases de données qui regroupent des analyses expérimentales et théoriques de données thermodynamiques. Les bases sont établies à partir de la méthodologie CALPHAD (CALculation of PHAse Diagrams) [106] qui repose sur une évaluation thermodynamique de chaque phase décrite par son enthalpie libre à partir de modèles mathématiques. Les coefficients sont ajustés à partir de données, obtenues par expériences ou calculs ab-initio, de différents types :

— Données cristallographiques (structure des phases, occupation des différents sous-réseaux...)
— Données diagrammatiques (fraction et composition des phases, limite de solubilité, température de transition, température de liquidus ou de solidus...)
— Données thermochimiques (enthalpies de formation, potentiels chimiques, activités...)

Trois descriptions thermodynamiques du système quaternaire Fe-Mn-Al-C existent dans la littérature.

Une première optimisation des paramètres thermodynamiques du système Fe-Mn-Al-C a été proposée par Chin *et al.* [38] en 2010. Cette modélisation est basée sur la description thermodynamique des systèmes ternaires Fe-Mn-Al d'après Jansson [107] et Fe-Mn-C d'après Huang [78]. Les paramètres proposés par Connetable *et al.* [33] sont retenus pour le système ternaire Fe-Al-C sauf le modèle pour le carbure $\kappa$. La description de cette phase, cubique à faces centrées ordonnée $L1_2$, en cinq sous-réseaux selon un modèle ordre / désordre $(Al,Fe)_{0.25}(Al,Fe)_{0.25}(Al,Fe)_{0.25}(Al,Fe)_{0.25}(C,Va)_{0.25}$, est simplifiée en un modèle à trois sous-réseaux $(Fe,Mn)_3Al_1(C,Va,)_1$. Ceci permet de décrire la substitution des atomes de Fe et de Mn sur les sites élémentaires et une occupation partielle des sites octaédriques par les atomes de C. Le modèle de Connetable *et al.* [33] imposerait d'évaluer l'effet de Mn sur la mise en ordre dans le système Fe-Mn-Al, ce qui n'est pas connu. La modélisation du système ternaire Mn-Al-C est proposée par Chin *et al.* [38] dans cette même étude à partir de la description thermodynamique des systèmes binaires de la littérature Mn-Al [107], Mn-C [108] et Al-C [109]. Les résultats expérimentaux sur les phases en équilibre dans des alliages quaternaires contenant 20 et 30 % Mn entre 900 et 1200°C établis par Ishida *et al.* [91] et sur la stabilité en température du carbure $\kappa$ dans des alliages Fe-30Mn-Al-1C établis par Li *et al.* [39] sont comparés aux calculs effectués avec cette description thermodynamique.

Une seconde optimisation des paramètres thermodynamiques du système quaternaire Fe-Mn-Al-C a été proposée par Kim *et al.* [95] en 2015 puisque de nouvelles données expérimentales ont été établies par ces mêmes auteurs, dans les alliages Fe-Mn-Al-C contenant entre 10 et 40 % de Mn et traités thermiquement entre 900 et 1200°C. Cette modélisation est basée sur les systèmes ternaires Fe-Mn-Al et Fe-Al-C étudiés par la même équipe [63] et sur le système ternaire Fe-Al-C de Phan *et al.* [27]. Au vu du manque de données expérimentales dans le système ternaire Mn-Al-C qui permettraient une description thermodynamique précise, les paramètres nécessaires sont estimés de façon à assurer la compatibilité avec le système quaternaire Fe-Mn-Al-C pour la stabilité du carbure $\kappa$ et la solubilité de Al et C dans la phase austénitique. Les auteurs utilisent un modèle quasi-chimique pour la description de la phase liquide. La description du carbure $\kappa$ proposée par Phan *et al.* [27] pour le système ternaire Fe-Al-C est étendue au système quaternaire selon le modèle $(Fe,Mn)_3(Fe,Mn,Al)_1(Va,C)$. Les données expérimentales d'Ishida *et al.* [91], Rigaud *et al.* [93], Li *et al.* [39], Chen *et al.* [110] et Cheng *et al.* [90] sont comparées avec les calculs.

Une autre description thermodynamique du système quaternaire Fe-Mn-Al-C a été construite par B. Hallstedt en 2014, nommée PrecHiMn-03, qui inclut les systèmes ternaires Al-Fe-Mn d'après Lindahl *et al.* [59], Al-Fe-C et Al-Mn-C d'après Chin *et al.* [38] et Fe-Mn-C d'après Djurovic *et al.* [62]. Cette base de données a pour objectif de décrire la précipitation des carbures de vanadium et de niobium, et des nitrures de vanadium, niobium et titane dans

les aciers à très haute résistance pour des hautes teneurs en Mn et Al (15-30 % Mn, 0.3-0.6 % C, 1-8 % Al). Elle couvre les éléments Fe, Mn, Al, C, Si, V, Nb, Ti et N. Tous les systèmes binaires combinés, sauf C-N, sont inclus ainsi que les systèmes ternaires limitrophes du système Fe-Mn-Al-C, Fe-Mn-X, Fe-X-C/N, Mn-X-C/N, X-Y-C/N, X-C-N (où X est un élément de la base et Y = Nb, Ti ou V). Les paramètres optimisés de cette base de données thermodynamiques pour les aciers haut Mn ont été publiés récemment par Hallstedt *et al.* [111].

Des résultats expérimentaux supplémentaires sont nécessaires dans les domaines de phases autres que ceux pour lesquels les données expérimentales disponibles ont servi pour l'optimisation, et donc plus spécifiquement l'obtention de résultats sur les équilibres austénite / ferrite et sur le domaine de stabilité du carbure $\kappa$, notamment le domaine triphasé $\alpha + \gamma + \kappa$ pour des teneurs inférieures à 10% en Mn.

Une comparaison des sections isoplèthes pour 5% Mn et 0.2% C, calculées avec ces trois bases de données, est présentée sur la Figure 2.1. Trois sections isothermes à 800°C, calculées avec chacune de ces trois bases sont représentées sur la Figure 2.2. Les calculs avec la base de données de Kim *et al.* [95] ont été réalisés avec le logiciel Factsage car le modèle quasi-chimique utilisé pour la description de la phase liquide n'est pas compatible avec le logiciel ThermoCalc. Les sections isothermes à 800°C diffèrent sensiblement quant à l'étendue du domaine triphasé $\alpha + \gamma + \kappa$ du côté riche en Al et C ; les domaines $\gamma + cem$ et $\gamma + \kappa$ calculés avec la base de données de Kim *et al.* [95] sont aussi plus étendus que ceux calculés avec les deux autres versions de la description thermodynamique du système quaternaire.

Dans ce travail, nous utiliserons la base de données PrecHiMn-03 avec le logiciel Thermocalc (version 6.1) [106] pour calculer les représentations du diagramme de phases (sections isothermes, sections verticales...) qui serviront de guide pour l'expérimentation. Bien qu'optimisée pour des nuances d'alliages à haute teneur en Mn et Al, cette base de données sert, dans un premier temps, comme support au choix des nuances clés à étudier. Dans un deuxième temps, les résultats expérimentaux obtenus pourront servir à ajuster les paramètres pour une meilleure adéquation des calculs dans les domaines de composition en Mn et Al inférieure à 10 % et en C inférieure à 1 %. Cette étape est effectuée en collaboration avec B. Hallstedt [RWTH Aachen], partenaire du projet ANR.

Les modèles thermodynamiques utilisés dans la base de données PrecHiMn-03 pour la description des phases dans le système quaternaire Fe-Mn-Al-C sont présentés dans le Tableau 2.1. Le liquide est décrit avec le modèle de substitution de type Redlich-Kister-Muggianu. Les solutions solides de ferrite et d'austénite sont modélisées en utilisant un sous-réseau pour les éléments en substitution et un sous-réseau pour le carbone complété par des sites interstitiels non occupés (lacunes : Va). Le carbure $\kappa$ est modélisé sur trois sous-réseaux, le premier sous-réseau est occupé par un mélange des éléments Fe et Mn situés sur les sites des faces de la structure cubique, Al occupe un autre sous-réseau constitué par les sites du sommets, et C et des lacunes sont introduits dans le troisième sous-réseau des sites interstitiels octaédriques (Figure 2.3). La cémentite, de structure orthorhombique, est modélisée sur deux sous-réseaux, les éléments métalliques Fe et Mn, connectés à 3 atomes de carbone, se répartissant sur un sous-réseau, et C occupant l'autre sous-réseau est entouré par 8 atomes de Fe/Mn.

### 2.1.3 Choix et compositions des nuances d'alliages étudiées

Des sections verticales ont été tracées pour des teneurs en Mn de 5 et 6.5 mass% en fonction de la teneur en Al pour situer le domaine des alliages étudiés, encadrant les domaines d'existence des phases $\alpha$, $\gamma$ et $\kappa$. La Figure 2.4 représente les domaines étudiés pour des teneurs en C de 0.2 et 0.3%.

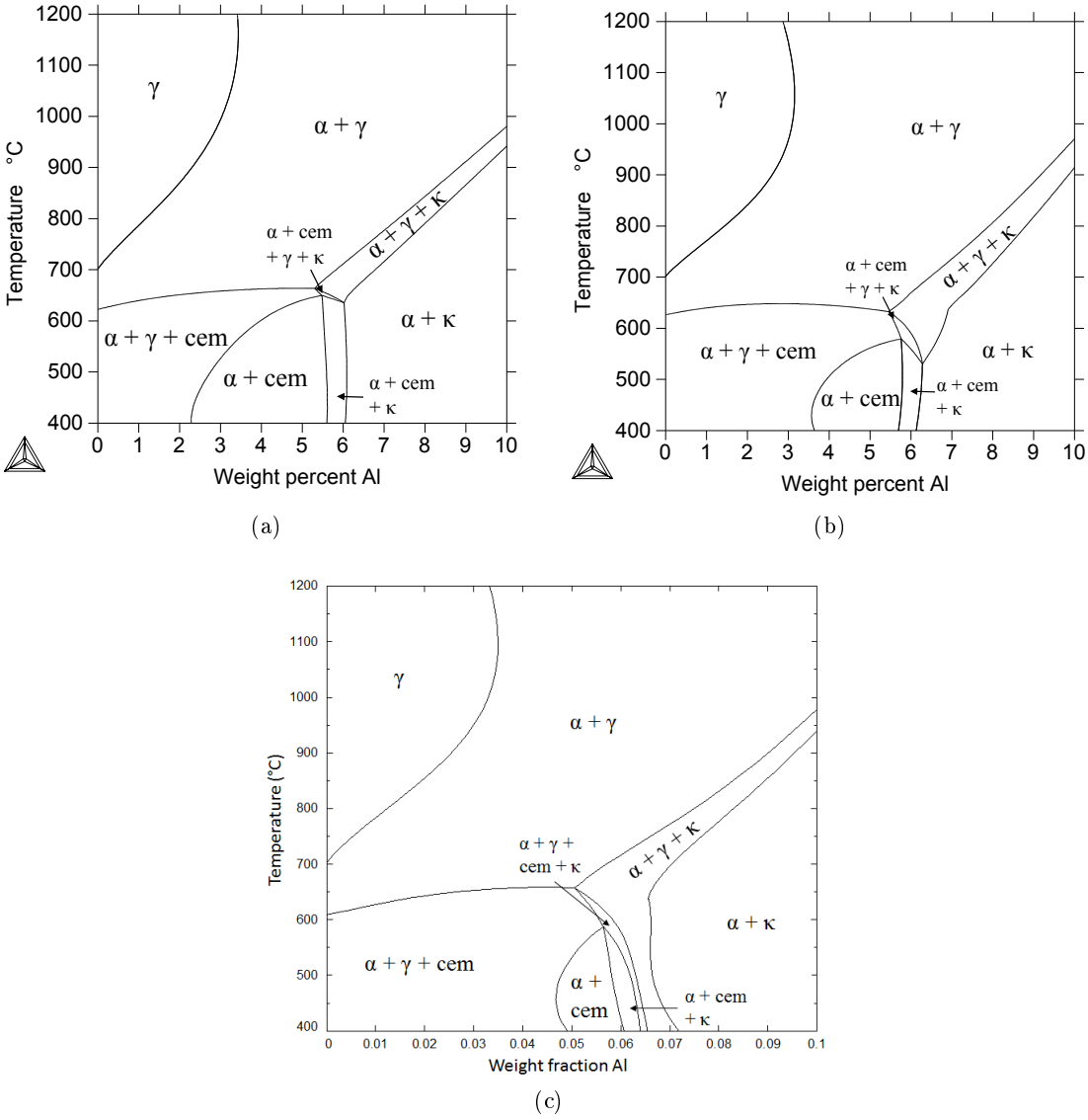



Figure 2.1 – Sections verticales pour les alliages Fe-6Mn-Al-0.2C calculées avec les trois bases de données (a) Chin *et al.* [38], (b) Hallstedt *et al.* [111] et (c) Kim *et al.* [95]

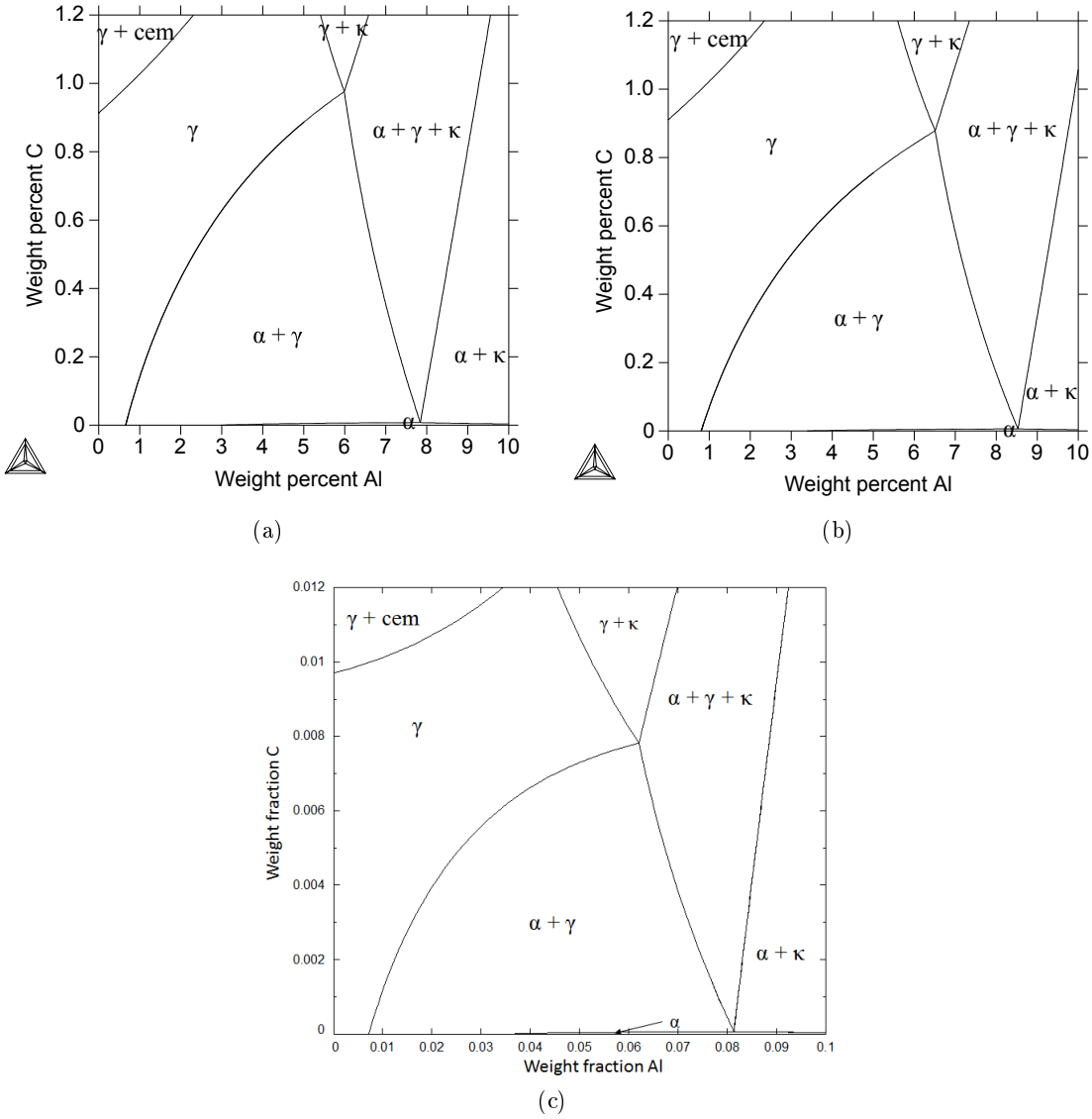



Figure 2.2 – Sections isothermes à 800°C pour les alliages Fe-6Mn-Al-C calculées avec les trois bases de données (a) Chin *et al.* [38], (b) Hallstedt *et al.* [111] et (c) Kim *et al.* [95]

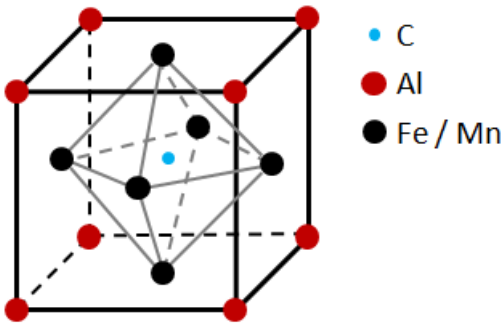



Figure 2.3 – Structure cristalline du carbure $\kappa$. [81]

| Phase | Structure cristallographique | Groupe d'espace | Prototype | Modèle thermodynamique |
|---|---|---|---|---|
| Liquide | | | | $(Al,C,Fe,Mn)_1$ |
| Ferrite - α | Cubique centrée A2 | $Im\overline{3}m$ | W | $(Al,Fe,Mn)_1(C,Va)_3$ |
| Austénite - γ | Cubique faces centrées A1 | $Fm\overline{3}m$ | Cu | $(Al,Fe,Mn)_1(C,Va)_1$ |
| Carbure κ | Pérovskite $E2_1$ | $Pm\overline{3}m$ | $CaTiO_3$ | $(Al)_1(Fe,Mn)_3(C,Va)_1$ |
| Cémentite | Orthorhombique $D0_{11}$ | Pnma | $Fe_3C$ | $(Fe,Mn)_3(C)_1$ |

Tableau 2.1 – Modèles thermodynamiques utilisés dans la description des phases du système Fe-Mn-Al-C dans la base de données PrecHiMn-03 d'après Hallstedt *et al.* [111]

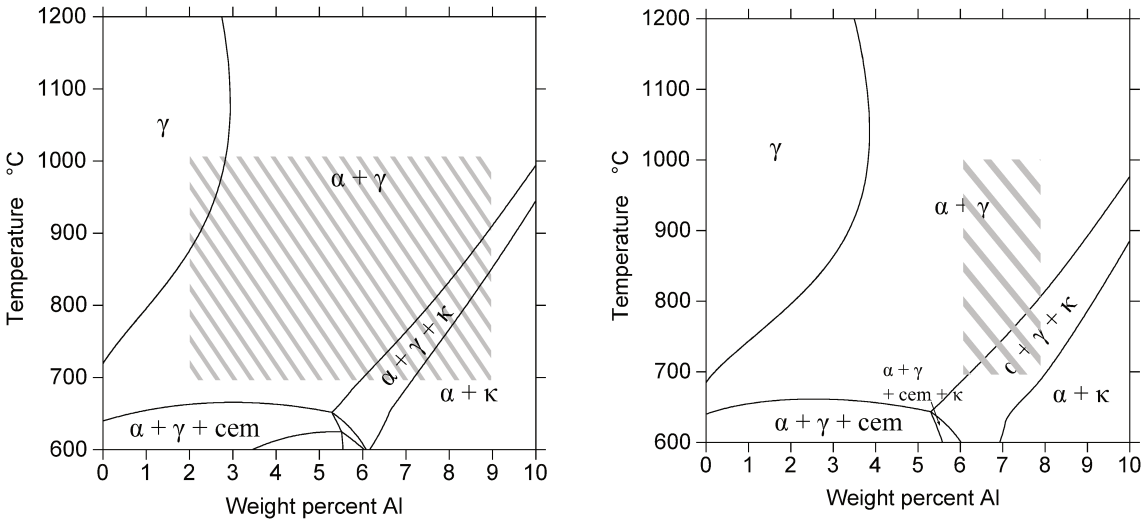
Les compositions des alliages étudiées sont résumées dans le Tableau 2.2. L'élaboration des alliages et la mesure des compositions sont détaillées dans la Section 2.2.1 suivante. Deux groupes d'alliages A et B sont distingués en fonction de la teneur en Mn, 5% ou 6.5% respectivement.

| Alliage (ref.) | Composition ciblée | | | Composition réalisée | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| mass% | *C* | *Al* | *Mn* | *C* | *Al* | *Mn* |
| **A1** | 0.1 | 2 | 5 | 0.08 | 2.10 | 4.98 |
| **A2** | 0.15 | 1 | | 0.13 | 1.05 | 5.05 |
| **A4** | | 3 | | 0.14 | 3.25 | 5.18 |
| **A5** | 0.2 | 2 | | 0.20 | 2.09 | 5.10 |
| **A6** | | 6 | | 0.22 | 5.96 | 4.96 |
| **A7** | | 8 | | 0.22 | 7.62 | 5.01 |
| **A8** | | 9 | | 0.22 | 9.04 | 4.86 |
| **B3** | 0.3 | 6 | 6.5 | 0.30 | 5.93 | 6.26 |
| **B4** | | 8 | | 0.29 | 8.00 | 6.14 |
| **B6** | | 7.5 | | 0.33 | 7.96 | 6.47 |
| **B7** | 1 | 6 | | 1.03 | 5.93 | 6.25 |
| **B8** | | 7.5 | | 1.12 | 7.45 | 6.47 |
| **B9** | | 9 | | 1.03 | 9.44 | 6.37 |

(Fe : complémentaire à 100%)

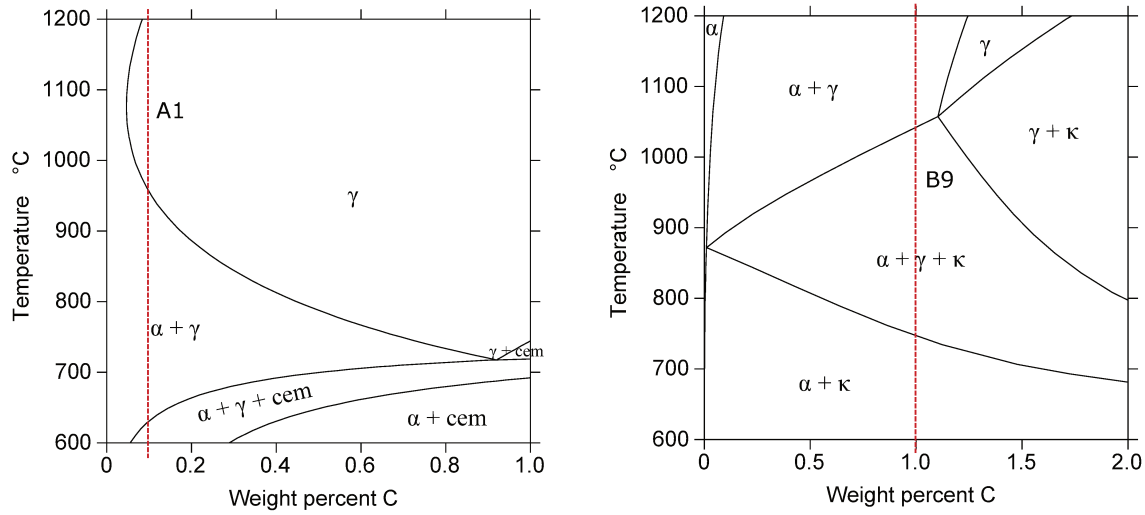
Tableau 2.2 – Composition massique des nuances d'alliages Fe-Mn-Al-C élaborées. Teneurs résiduelles en P, Ti, Nb, S, N et O $< 0.005\%$ et en Si $< 0.05\%$.

Deux sections verticales sont représentées en Figure 2.5 en fonction de la teneur en C indiquant le positionnement des alliages A1 (Fe-4.98Mn-2.1Al-0.08C) et B9 (Fe-6.37Mn-9.44Al-1.03C) et correspondent aux limites de composition de la gamme d'étude. L'alliage A1 devrait être biphasé $\alpha + \gamma$ aux alentours de 800°C. Pour l'alliage B9, en plus de $\alpha + \gamma$, une phase $\kappa$ devrait être observée pour cette même température.




(a) 0.2C-**5Mn** (mass%) (b) 0.3C-**6.5Mn** (mass%)

Figure 2.4 – Sections verticales calculées avec la base de données PrecHiMn dans le coin riche en Fe du système Fe-Mn-Al-C à 5% Mn (a) et 6.5% Mn (b). Les domaines d'études sont représentés par les zones hachurées.




(a) 2Al-5Mn (mass%) (b) 9Al-6.5Mn (mass%)

Figure 2.5 – Sections verticales pour le système Fe-Mn-Al-C et positionnement des nuances A1 (a) et B9 (b).

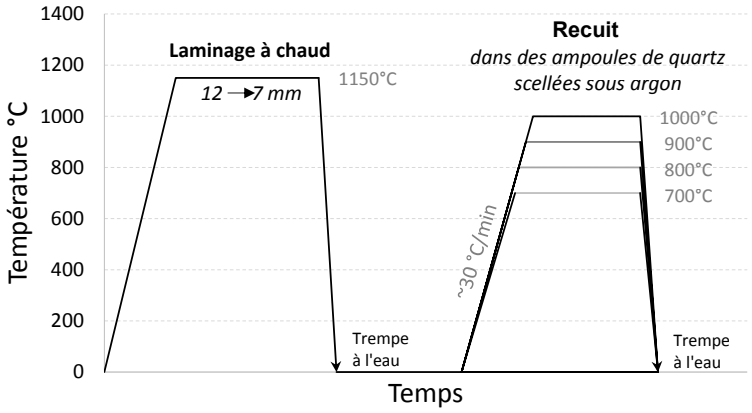



Figure 2.6 – Schéma des cycles thermiques appliqués pour les traitements thermiques.

## 2.2 Techniques expérimentales employées

### 2.2.1 Élaboration des alliages

Les alliages ont été élaborés et fournis par ArcelorMittal Maizières (Tableau 2.2). Les éléments constitutifs des alliages sont fondus dans un four à induction sous atmosphère contrôlée afin de ne pas avoir d'interaction entre le creuset et le métal fondu. Les teneurs en Al, Mn, Si, P, Ti et Nb dans les alliages ainsi élaborés sont analysées systématiquement avant le laminage à chaud par spectrométrie par torche à plasma (ICP : inductively coupled plasma) et les teneurs en C, S, N et O sont analysées par combustion. Les teneurs en éléments résiduels P, S, Ti, Nb, O et N sont inférieures à 0.005 % et la teneur en élément Si est inférieure à 0.05%. Un laminage à chaud à 1150°C, suivi d'une trempe à l'eau, est ensuite effectué jusqu'à l'obtention d'une tôle d'épaisseur 7 mm.

### 2.2.2 Traitements thermiques de recuits en conditions isothermes

Les recuits ont été réalisés dans des fours tubulaires horizontaux, de type Carbolite ($T_{max}$ = 1200°C) et de type Nabertherm ($T_{max}$ = 1100°C). Dans les fours à résistances, les échantillons ont été recuits dans des capsules de quartz scellées sous argon. La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple de type K. Les températures mesurées avec le thermocouple K ont été vérifiées à l'aide d'une sonde de type S calibrée, un écart maximum de ± 5°C peut être observé. En sortie de recuit, les échantillons sont trempés à l'eau. La Figure 2.6 récapitule les cycles thermiques appliqués aux alliages.

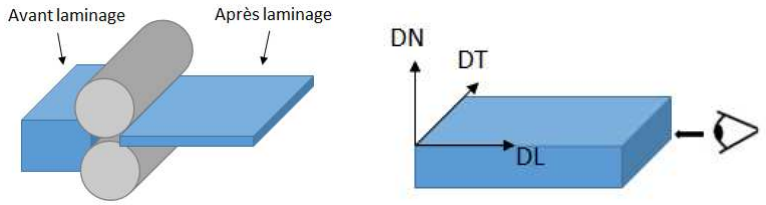
Les conditions de traitements thermiques, tels que les durées de maintien à appliquer pour que l'on puisse considérer l'équilibre thermodynamique atteint, sont détaillées dans le Chapitre 3.

### 2.2.3 Préparation métallographique

Les échantillons recuits sont découpés en lamelles de 3-4 mm d'épaisseur dans la longueur et l'observation se fait perpendiculairement au sens de laminage (Figure 2.7).

Une fois l'enrobage réalisé dans une résine conductrice pour l'observation au MEB ou une résine classique, un pré-polissage est effectué avec des disques de carbure de silicium de grade

320, 600 et 1200 (respectivement des grains de 45, 25 et 15 $\mu$m) puis des disques feutrés avec une suspension diamantée de 9, 3 et 1 $\mu$m. Pour parfaire la préparation, pour une observation en contraste cristallin au MEB (en électrons rétrodiffusés/back-scattered electrons) ou encore pour des analyses EBSD (Electron backscatter diffraction), une finition à l'OPU (suspension de silice avec une taille de grain de 0.04 $\mu$m) est nécessaire.




(a) Laminage

(b) Sens d'observation, DL : Direction de Laminage, DT : Direction Transverse et DN : Direction Normal au plan

Figure 2.7 – Schématisation du laminage et du sens d'observation des échantillons.

Une attaque chimique au Nital 2% (acide nitrique 65% 2mL + éthanol 98mL) peut être utilisée pendant une dizaine de secondes pour révéler la microstructure et accentuer notamment le contraste des grains de ferrite afin de bien différencier les phases présentes.

## 2.3 Méthodes de caractérisation des microstructures

### 2.3.1 Microscope Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. L'utilisation des électrons secondaires permet un effet de contraste topographique, alors que les électrons rétrodiffusés mettent en évidence un contraste chimique (le contraste de l'image est plus clair pour un numéro atomique Z fort). L'appareil utilisé est un microscope Leo S440 avec un filament de tungstène. Une tension d'accélération de 20 kV a été utilisée pour l'imagerie en électrons rétrodiffusés. La distance moyenne de travail est de 16 mm pour un courant de sonde compris entre 600 et 5000 pA.

Un MEB FEG de la marque Zeiss Ultra 55 a été utilisé, lorsque les phases ou certains détails étaient trop fins pour le MEB conventionnel.

Des analyses par EBSD ou diffraction d'électrons rétrodiffusés (en anglais electron backscatter diffraction) ont pu être effectuées. C'est une technique réalisée dans le MEB FEG équipé d'un détecteur EBSD qui permet de mesurer l'orientation cristallographique et de distinguer les phases.

### 2.3.2 Microscope Électronique en Transmission (MET)

C'est une technique de caractérisation où un faisceau d'électrons traverse un échantillon de très faible épaisseur, entre 10 à 100 nm. Il est possible ainsi d'étudier la composition chimique de phases très fines, ou encore d'identifier des phases avec le mode de diffraction.

Les caractérisations ont été effectuées à ArcelorMittal, avec un microscope Jeol JEM 2100F. Certaines analyses ont pu être effectuées en mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy). Cela permet de focaliser le faisceau électronique pour balayer une zone plus petite et permettre d'augmenter la résolution ou encore de réduire les effets d'aberrations.

Les lames minces sont préparées par électropolissage dans une solution de butoxyethanol (950mL) et d'un mélange méthanol / acide perchloryque (100 / 50 mL) à -30°C.

### 2.3.3 Diffraction des rayons X (DRX)

Les structures cristallines des phases ont été identifiées à l'aide d'un diffractomètre X'Pert Pro MPD de PANalytical. Les mesures ont été effectuées avec une source à anode de cuivre (longueur d'onde K$\alpha$ moyenne $\lambda$ = 1.5418 Å) et de cobalt (longueur d'onde K$\alpha$ moyenne $\lambda$ = 1.7903 Å). Un monochromateur graphite est présent sur le faisceau diffracté dans le cas d'une source de cuivre pour limiter la fluorescence X générée sur les atomes de fer. L'angle de diffraction $2\theta$ et le pas varient en fonction de la source et de la mesure. Le Tableau 2.3 résume les différentes caractéristiques expérimentales.

| **Source** | **Angle de diffraction $2\theta$ (°)** | **Pas (°)** | **Vitesse d'acquisition (°/min)** |
|---|---|---|---|
| Cu | 10-140 | 0.033 | 0.51 |
| Co | 40-130 ou 30-140 | 0.050 ou 0.033 | 0.53 ou 0.46 |

Tableau 2.3 – Caractéristiques expérimentales appliquées en DRX

### 2.3.4 Microsonde électronique de Castaing

La microsonde de Castaing est une méthode d'analyse quantitative qui permet de déterminer la composition en éléments dans une phase solide. Elle consiste à bombarder un échantillon avec des électrons et à analyser le spectre des rayons X émis par l'échantillon sous cette sollicitation. Le volume de la poire d'interaction est d'environ 1 $\mu m^3$ et la limite de détection est autour de 100 ppm.

L'appareil utilisé est une microsonde électronique de Castaing Cameca SX50 équipée :
- d'un canon à filament de tungstène ;
- de 4 spectromètres verticaux (3 spectromètres à 2 cristaux dont un à haute pression de gaz argon-méthane, 1 spectromètre à 4 cristaux) à dispersion de longueur d'onde (WDS) ;
- d'un système anti-contamination (piège à azote liquide et fuite d'oxygène).

Les éléments Al et Mn sont calibrés à l'aide de témoins de haute pureté. Concernant le dosage de C, un protocole particulier est appliqué selon la norme ISO16592 : 2006 [112]. Afin de réduire la contamination au carbone sous le faisceau électronique, un piège anti-contamination à l'azote liquide ainsi qu'une micro-fuite d'oxygène ont été utilisés. Une droite d'étalonnage (Figure 2.8) est réalisée à partir de différents témoins d'aciers de composition en carbone connue (de 0.2 à 1 mass% C). Comme le carbure $\kappa$ a une teneur en carbone plus importante, de l'ordre de 3% - 4%, un autre alliage avec de la cémentite (teneur en C de 6.7%) a été utilisé pour vérifier et confirmer la validité de la droite d'étalonnage pour des teneurs en C supérieures à 1% (Figure 2.9). Les éléments d'alliage analysés étant en faible teneur dans une matrice de fer, ce dernier élément est considéré comme le complément à 100% des autres éléments analysés pour éviter une autre condition du courant primaire, inférieure à 900 nA, qui multiplierait par deux la durée d'analyse.

Les analyses ont été effectuées à 15 kV avec un courant de faisceau de 900 nA. Les teneurs massiques sont données à ± 0.05%. Une dizaine de pointés est effectuée dans chaque phase ; la valeur moyenne de ces mesures est considérée.

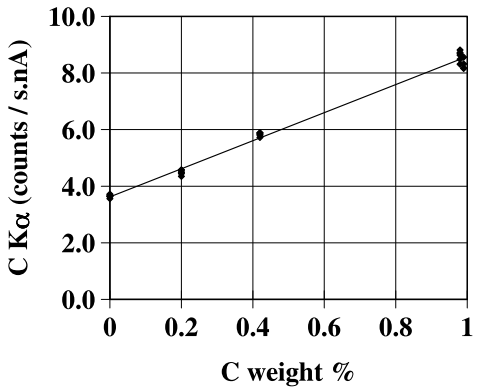



Figure 2.8 – Exemple de droite d'étalonnage obtenue à partir de différents témoins d'aciers entre 0.2 et 1 % C pour un courant primaire de 400 nA et une tension d'accélération de 13 kV. [112]

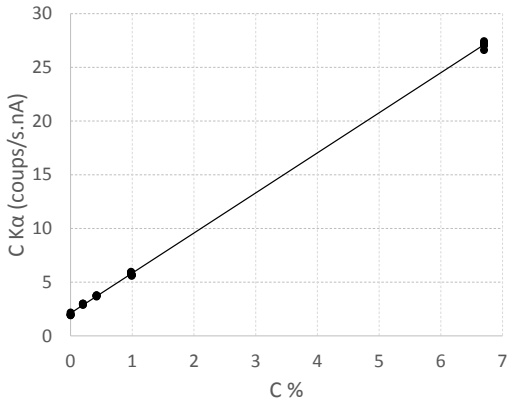



Figure 2.9 – Droite d'étalonnage obtenue avec un témoin supplémentaire riche en C (6.7 %) pour un courant primaire de 900 nA et une tension d'accélération de 15 kV.

### 2.3.5 Analyse d'image

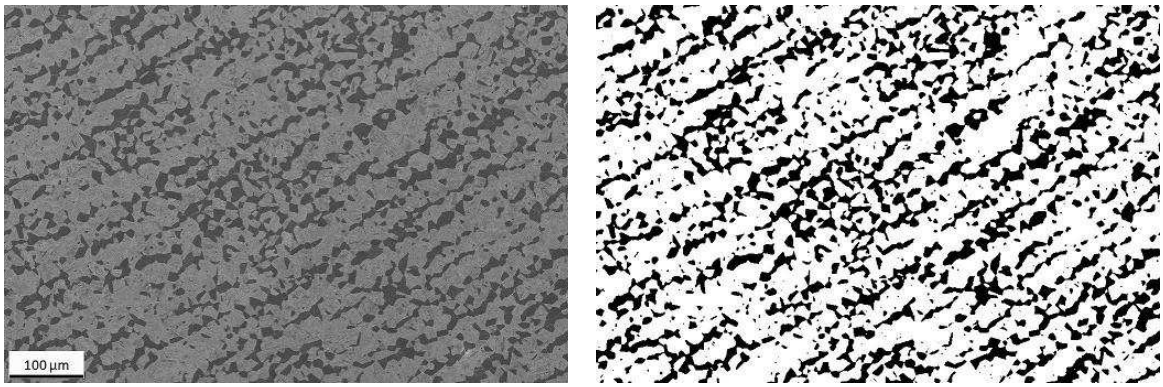
Les images obtenues par MEB en électrons secondaires ou rétrodiffusés sont utilisées. Ces images numériques sont constituées de pixels associés à un niveau de gris de 0 à 255 et ces informations sont lues avec le logiciel open-source "Image J".

Pour la mesure des fractions de phases, un seuillage est déterminé en fonction des niveaux de gris. Cette étape sera d'autant simplifiée et précise si la phase considérée possède un contraste important. Le seuillage permet de sélectionner les parties de l'image pertinentes, dans notre cas deux types de grains (clairs et sombres). Une matrice binaire est obtenue et traduite en noir et blanc. Ensuite, il s'agit d'obtenir le pourcentage de noir dans l'image et de le traduire en fraction de phase sur un certain nombre d'images. Suivant la qualité de la micrographie, une erreur de mesure peut être plus ou moins importante. C'est pourquoi les mesures des fractions de phases sont moyennées sur une dizaine d'images récupérées sur différents jours d'analyse MEB (avec les mêmes conditions de préparation) pour obtenir un échantillonnage représentatif.

La Figure 2.10 montre un exemple de seuillage et de traitement d'image. La phase ferritique en contraste foncé sur l'image MEB est convertie en noir sur l'image traitée, et la martensite en contraste plus clair sera convertie en blanc. Ainsi la fraction de phase de la ferrite est mesurée selon le pourcentage de zones noires sur l'image. Dans cet exemple, la fraction de ferrite obtenue est de 29 %. Suivant la qualité de l'image et du contraste, l'erreur peut varier entre 1 et 5 %.

## 2.4 Observation des alliages bruts d'élaboration

Les alliages peuvent être séparés en quatre catégories selon leur structure initiale après laminage à chaud et trempe (Tableau 2.4). Les observations caractéristiques de chaque groupe




(a) Image MEB en électrons secondaires (b) Image traitée après seuillage

Figure 2.10 – Analyse d'image avec le logiciel Image J d'une image MEB sur l'alliage A5 (Fe-5.1Mn-2.09Al-0.2C mass%) recuit 720 h à 800°C.

ont été effectuées par MEB et des exemples caractéristiques de chaque groupe sont représentés en Figure 2.11.

**Groupe 1 :** Après laminage à chaud à 1150°C puis trempe, les alliages ayant une faible teneur en C et en Al ont une structure martensitique $\alpha'$ sous forme de lattes (Figure 2.11a). L'alliage A4 est biphasé $\alpha'+\alpha$ avec comme phase majoritaire la martensite $\alpha'$ (Figure 2.12a). Cette nuance est considérée comme un cas particulier du groupe 1.

**Groupe 2 :** Après laminage à chaud à 1150°C puis trempe, les alliages de ce groupe présentent une microstructure biphasée $\alpha+\gamma$ (Figure 2.11b). Les alliages A6 et B3 sont traités comme des cas particuliers du groupe 2. Les observations MEB de ces deux nuances montrent une structure biphasée $\alpha+\alpha'$ (Figure 2.12b) or des analyses par DRX ont mis en évidence la présence de la phase $\gamma$ que nous n'avons pas pu observer par MEB.

**Groupe 3 :** Les alliages B7 et B8, à plus forte teneur en C (1 %) par rapport aux alliages du groupe 1, présentent après laminage à chaud à 1150°C puis trempe, une structure martensitique sous forme de plaquettes avec une phase $\gamma$ (Figure 2.11c).

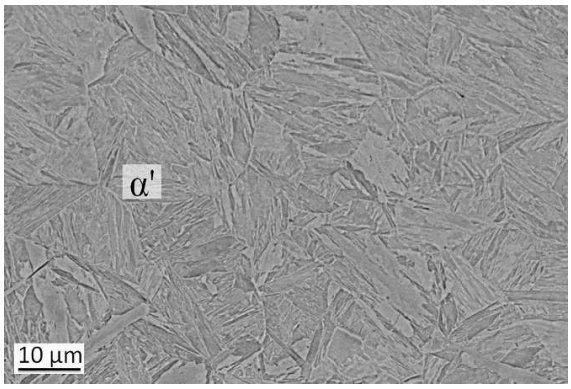
**Groupe 4 :** Après laminage à chaud puis trempe, une structure triphasée $\alpha+\gamma+\kappa$ a pu être observée dans les alliages lorsque la teneur en Al est supérieure à 9%.

La présence de martensite et la proportion d'austénite résiduelle après recuit d'un alliage austénitique suivi d'une trempe peut être estimée à partir de la composition de la phase austénitique originelle.

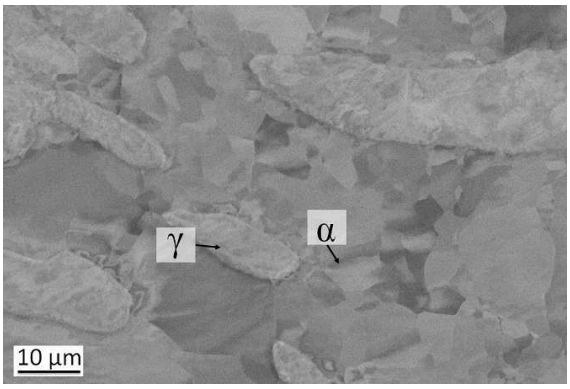
Pour les compositions d'alliages du système Fe-Mn-Al-C de cette étude, nous utilisons la formule suivante pour le calcul de la température Ms de début de transformation martensitique [113] (repris par[114]) :

$$\begin{aligned} Ms(^\circ C) = 539 - 423(\%C) - 30.4(\%Mn) + 30(\%Al) \\ -7.5(\%Si) - 17.1(\%Ni) - 12.1(\%Cr) - 7.5(\%Mo) \end{aligned}$$

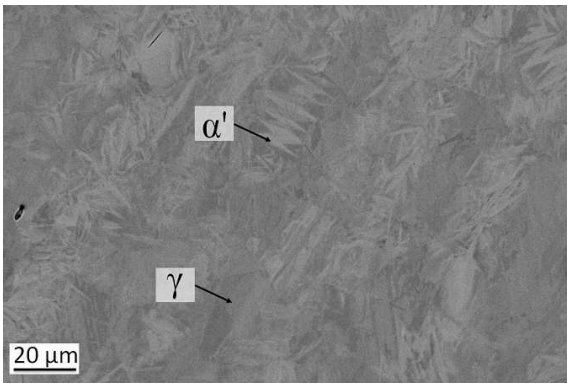
L'addition d'Al favorise la présence de martensite alors que l'addition de C et Mn stabilise l'austénite.



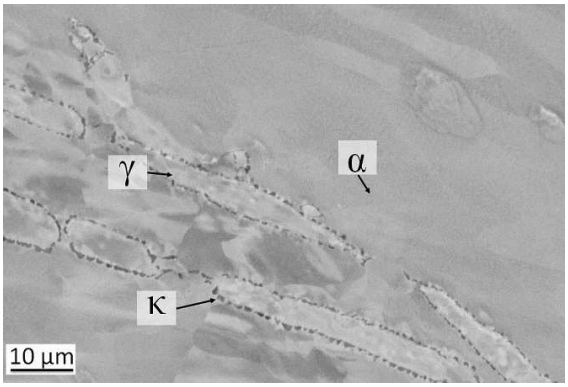

(a) Groupe 1 : Martensite en lattes - Exemple de l'alliage A1 (Fe-4.98Mn-2.1Al-0.08C) - Finition Nital 2%




(b) Groupe 2 : Structure biphasée $\alpha + \gamma$ - Exemple de l'alliage B6 (Fe-6.47Mn-7.96Al-0.33C) - Finition OPU

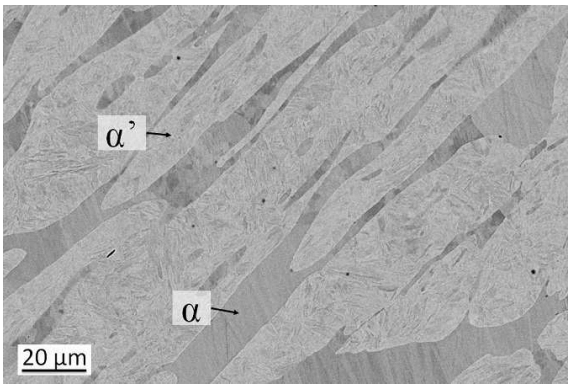



(c) Groupe 3 : Martensite en plaquettes + $\gamma$ - Exemple de l'alliage B7 (Fe-6.25Mn-5.93Al-1.03C) - Finition OPU

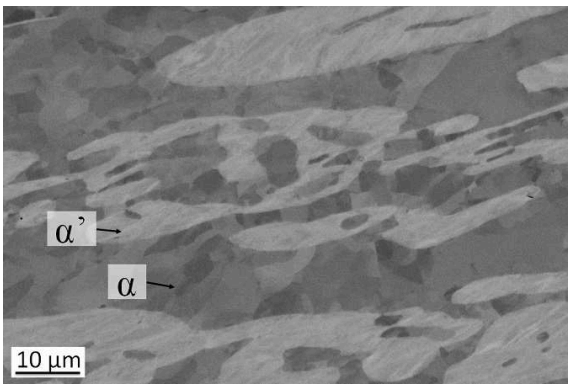



(d) Groupe 4 : Structure triphasée $\alpha+\gamma+\kappa$ - Exemple de l'alliage A8 (Fe-4.86Mn-9.04Al-0.22C) - Finition OPU

Figure 2.11 – Classement des nuances selon leur structure après élaboration - Images MEB en électrons rétrodiffusés.




(a) Groupe 1 : $\alpha + \alpha'$ - Exemple de l'alliage A4 (Fe-5.18Mn-3.25Al-0.14C) - Finition Nital 2%




(b) Groupe 2 : Structure biphasée $\alpha+\alpha'$, $\gamma$ non visible - Exemple de l'alliage A6 (Fe-4.96Mn-5.96Al-0.22C) - Finition OPU

Figure 2.12 – Cas particulier des nuances selon leur structure après élaboration - Images MEB en électrons rétrodiffusés.

| Groupe | Phases prévues par le calcul à 1150°C | Phases observées après laminage à chaud et trempe | Ref. | **Élément déterminant** pour chaque catégorie | Ms estimée (°C) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | γ | α' (lattes) | A1<br>A2<br>A5 | **< 3 % Al**<br>5 % Mn<br>0.2 % C | 417<br>361<br>362 |
| | | α' (lattes) + α | A4 | | 373 |
| 2 | α + γ | α + γ | A7<br>B4<br>B6 | **6-8 % Al**<br>5-6.5 % Mn<br>0.2-0.3 % C | 222<br>229<br>248 |
| | | α + γ + α' | A6<br>B3 | | 182<br>165 |
| 3 | γ | γ + α' (plaquettes) | B7<br>B8 | > 6 % Al<br>6.5 % Mn<br>**1 % C** | 91<br>92 |
| 4 | α + γ | α + γ + κ | A8<br>B9 | **> 9 % Al**<br>5-6.5 % Mn<br>0.2-1 % C | 191<br>127 |

Tableau 2.4 – Classement des alliages étudiés selon leur structure après laminage à chaud. Ms estimée à partir des données en composition expérimentale en noir et calculée en gris.

Les températures Ms ainsi calculées sont rassemblées dans le Tableau 2.4. Pour les alliages des groupes 2 et 4, et l'alliage A4 (cas particulier du groupe 1), Ms est estimée à partir de la composition calculée de l'austénite qui coexiste avec la ferrite à 1150°C. L'écart entre Ms et la fin de transformation Mf étant de l'ordre de 200°C [115], après trempe à l'eau (25°C), on peut prévoir la présence d'austénite résiduelle pour les groupe 2, 3 et 4, alors que la transformation est complète pour le groupe 1.

## 2.5 Représentation d'un système quaternaire

Alors que des représentations des systèmes binaires et ternaires peuvent être construites en deux dimensions, un système à quatre éléments nécessite des représentations géométriques plus complexes.

Ainsi dans un système à quatre éléments, à pression constante, la variance maximale est définie comme $\nu = c+1-\phi$ (c : nombre de constituants indépendants, $\phi$ : nombre de phases).

En imposant un des paramètres, couramment la température, on obtient une représentation en trois dimensions. Le tétraèdre régulier est la représentation fréquemment utilisée où les quatre sommets correspondent à un des éléments A, B, C et D du système [116]. Les arêtes représentent les alliages binaires tandis que les points situés sur les faces triangulaires font référence aux alliages ternaires. L'intérieur du tétraèdre représentent les alliages du système quaternaire. Pour construire un point P représentatif d'un alliage à composition a, b, c et d en constituants A, B, C et D, on construit un parallélépipède sur les côtés AD, BD et CD du tétraèdre, dont les arêtes valent respectivement a, b, et c et P est le sommet du parallélépipède opposé à D (Figure 2.13).

Les alliages à teneur constante en un élément, D par exemple, sont situés sur un plan

parallèle au plan ABC (triangle en grisé sur la Figure 2.14).

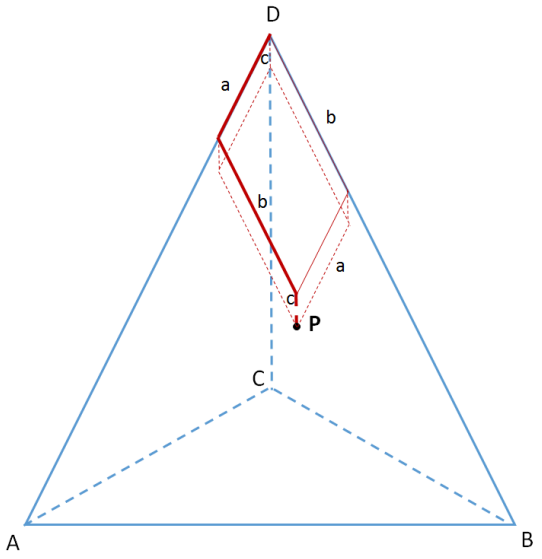



Figure 2.13 – Exemple de construction du point P de teneurs respectives a, b, c et d en constituants A, B, C et D dans le tétraèdre régulier ABCD. [116]

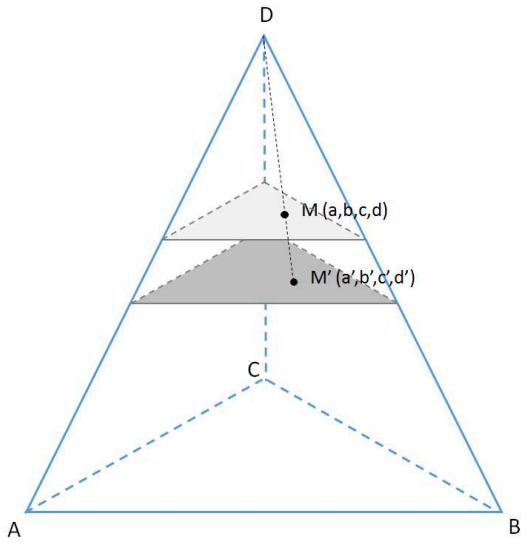



Figure 2.14 – Projection d'un point M (a,b,c,d) à teneur constante en élément D appartenant à un plan supérieur en d sur un plan inférieur en d'.

Les isothermes dans un diagramme quaternaire sont représentées par un tétraèdre régulier ABCD (Figure 2.15), une région à une phase est représentée comme un volume BCD-352 au contact d'une région biphasée. Une région à deux phases sera limitée par deux surfaces conjuguées comme 146-235. Les conodes en rouges, telles ab, connectent ces surfaces et ne se croisent jamais. Un équilibre à trois phases est représenté par un volume (Figure 2.16 et Figure 2.17). C'est un empilement de triangles ($a_1b_1c_1$ dans l'exemple sur la Figure 2.17) déformables dont les sommets se déplacent sur trois surfaces conjuguées. Un domaine à quatre phases est monovariant et est délimité par un empilement de tétraèdres déformables où les sommets forment quatre lignes conjuguées. Le domaine à cinq phases, isotherme et invariant, est représenté par un modèle constitué de cinq sommets joints deux à deux et qui forment un tétraèdre partiel où les sommets correspondent aux cinq phases en équilibre. [117]

Pour représenter des conodes dans le cas d'un alliage biphasé, les extrémités de cette ligne étant sur les plans inférieurs et supérieurs à la composition nominale, nous utilisons une projection sur le plan des teneurs de nos séries d'alliages (d' = 5 ou 6.5% Mn sur la Figure 2.14). Un alliage (ou une extrémité de conode) de composition a, b, c et d ($a+b+c+d = 100$) représenté par un point M, sera figuré par le point M' de coordonnées :

$$a' = a.\frac{100-d'}{100-d}$$
$$b' = b.\frac{100-d'}{100-d}$$
$$c' = c.\frac{100-d'}{100-d}$$

L'intérêt est de permettre une représentation sur un plan tout en conservant la composition relative en A, B et C.

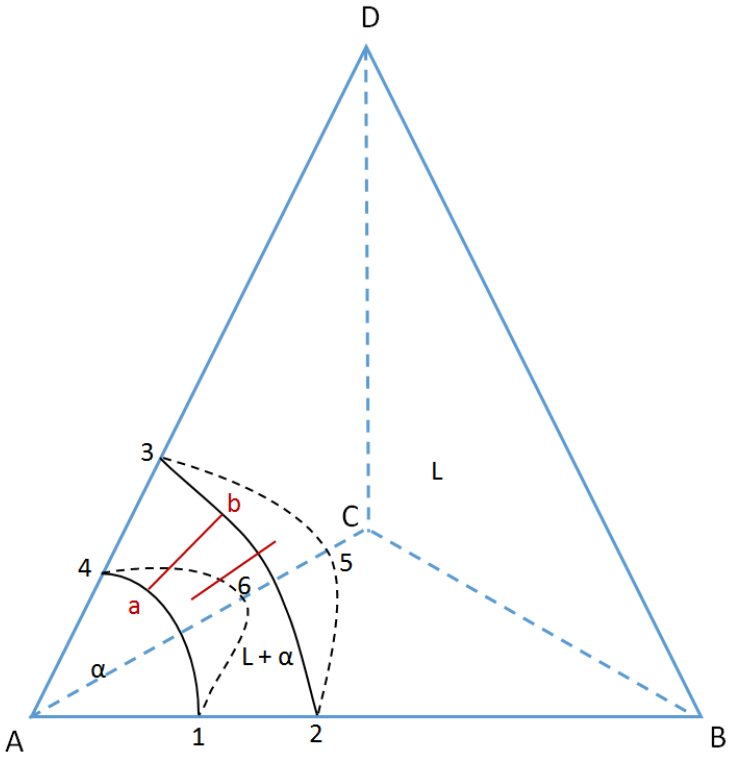



Figure 2.15 – Exemple d'une isotherme représentée par un tétraèdre dans un système quaternaire ABCD avec la représentation de domaines monophasés et biphasés. [116]

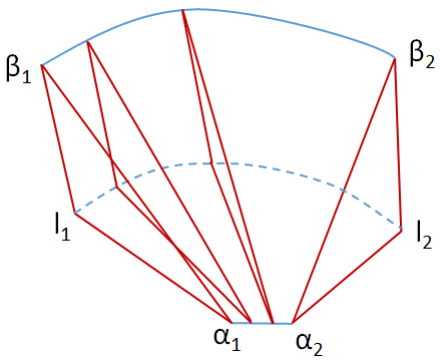



Figure 2.16 – Exemple de la représentation d'une région triphasée $\alpha + \beta + l$ et de séries de conodes délimitées par $\alpha_1\beta_1 l_1$ ou $\alpha_2\beta_2 l_2$. [116]

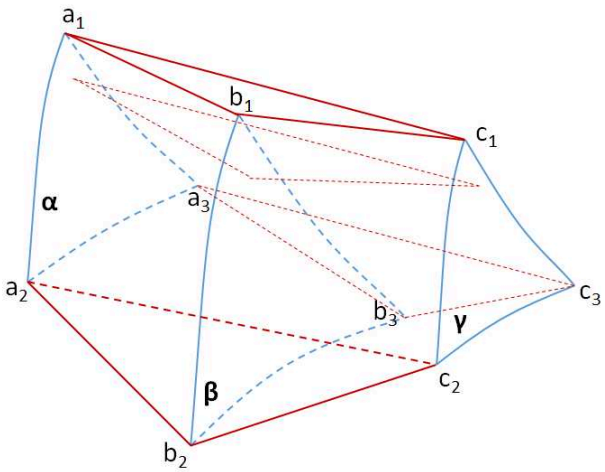



Figure 2.17 – Exemple de la représentation d'une région triphasée $\alpha+\beta+\gamma$ et de séries de conodes délimitées par $a_1b_1c_1$, $a_2b_2c_2$... [117]

## 2.6 Synthèse - démarche expérimentale

Les outils thermodynamiques, tels que l'utilisation du logiciel Thermocalc associé avec la base de données PrecHiMn-03, ont servi de support pour choisir les compositions clés afin d'encadrer les domaines d'existence des phases $\alpha$, $\gamma$ et $\kappa$. Pour l'application visée (structure biphasée $\alpha + \gamma$), les températures des traitements thermiques sont comprises entre 700 et 1000°C.

Les échantillons des différentes nuances ont été élaborés et fournis par ArcelorMittal Maizières après avoir subi un laminage à chaud à 1150°C puis trempé. Quatre groupes d'échantillons ont pu être définis à partir de la microstructure après l'élaboration. Le traitement thermique de recuit s'effectue sous ampoule de quartz scellée sous argon dans des fours à résistance et les échantillons recuits des 13 nuances d'alliages seront systématiquement analysés par DRX, MEB, microsonde et analyse d'images (si le contraste des images est suffisant). L'analyse en composition des phases dans les échantillons recuits nécessite un protocole spécifique, notamment pour le dosage à la microsonde de C, basé sur des courbes d'étalonnages.

Les équilibres de phases caractérisés peuvent ensuite être représentés dans des diagrammes de phases. Cependant les représentations des systèmes quaternaires nécessitent des géométries complexes. En considérant la température fixée, il est possible d'obtenir une représentation en trois dimensions d'un système quaternaire sous la forme d'un tétraèdre régulier, mais cela reste compliqué de représenter et visualiser les domaines à 2, 3, 4 et 5 phases ainsi que les conodes. C'est pourquoi nous avons choisi un mode de représentation par principe de projection sur un plan en fonction de la teneur en un élément (dans notre cas Mn) afin de conserver un ratio identique entre les trois autres teneurs en éléments (Fe, Al, C).

# Chapitre 3

# Évolution microstructurale entre l'état brut de laminage et le domaine intercritique

## Sommaire


**3.1 Discussion des temps de maintien appliqués pour les recuits dans la littérature . . . . . 56**

3.1.1 Caractérisation de la nuance A5 après laminage à chaud . . . . . 56

3.1.2 Évolution de la microstructure de l'alliage A5 en fonction de la durée de recuit . . . . . 60

3.1.3 Évolution de la microstructure des alliages A1 et B4 en fonction de la durée de recuit . . . . . 64

3.1.4 Synthèse partielle . . . . . 66

**3.2 Analyse de la formation des phases à partir de l'état martensitique pour la nuance A5 . . . . . 67**

**3.3 Modélisation cinétique de la croissance de l'austénite . . . . . 71**

3.3.1 Théorie de la diffusion dans un système multi-constitué . . . . . 71

3.3.2 Choix de la base de données cinétiques . . . . . 72

3.3.3 Synthèse bibliographique sur la modélisation de la formation de l'austénite pendant un recuit dans le domaine intercritique . . . . . 74

3.3.4 Approche 1 : Modélisation de la formation de l'austénite à partir de la martensite . . . . . 78

a Choix des paramètres pour le modèle . . . . . 78

b Résultats . . . . . 81

c Influence des paramètres choisis pour le calcul sur les résultats de modélisation . . . . . 84

d Synthèse sur l'approche 1 . . . . . 85

3.3.5 Approche 2 : Prise en compte de la formation / dissolution de cémentite 86

a Choix des paramètres du modèle . . . . . 86

b Résultats . . . . . 87

c Synthèse sur l'approche 2 . . . . . 89

3.3.6 Approche 3 : Modélisation de la formation de l'austénite à l'interface cémentite / martensite . . . . . 89

a Choix des paramètres du modèle . . . . . 89

b Résultats . . . . . 89

c Synthèse sur l'approche 3 . . . . . 91

**3.4 Synthèse . . . . . 92**

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'évolution microstructurale entre l'état brut après laminage et l'état après recuit de quelques échantillons typiques. Dans un premier temps, il s'agit d'étudier expérimentalement l'influence du temps de maintien lors des recuits sur l'évolution de la microstructure. Les temps de maintien appliqués pour les recuits dans la littérature ne dépassent pas 210 à 240 h pour des températures de recuit entre 900 et 1200°C. Une première étude a été effectuée sur trois alliages (A1, A5 et B4) afin de valider la pertinence de ce temps de maintien pour l'équilibre en composition et fraction de phases.

Dans un second temps, l'alliage A5 Fe-5.1Mn-2.09Al-0.2C, médiane de la gamme des compositions étudiées, a été choisi pour définir précisément un protocole expérimental qui permette de considérer que l'équilibre thermodynamique est atteint et qui sera ensuite étendu aux autres alliages. Une analyse fine de la formation des phases à partir de l'état brut après laminage à chaud a été faite.

Le logiciel Dictra est utilisé afin de modéliser et analyser la cinétique de croissance de l'austénite à partir de l'état initial martensitique en fonction des vitesses de chauffage, de la température et de la composition.

## 3.1 Discussion des temps de maintien appliqués pour les recuits dans la littérature

Pour choisir la durée minimum à appliquer lors d'un recuit pour l'étude des équilibres de phases, nous nous sommes basés dans un premier temps sur les temps de maintien trouvés dans la littérature. Dans les deux travaux les plus importants sur ce système quaternaire, des auteurs Ishida *et al.* [91] et Kim *et al.* [95], ce temps de maintien n'excède pas 240 h pour une température de recuit de 900°C. Aucune précision n'est apportée sur la vitesse de chauffe mais il est raisonnable de penser que les traitements thermiques ont été effectués dans des fours à résistance.

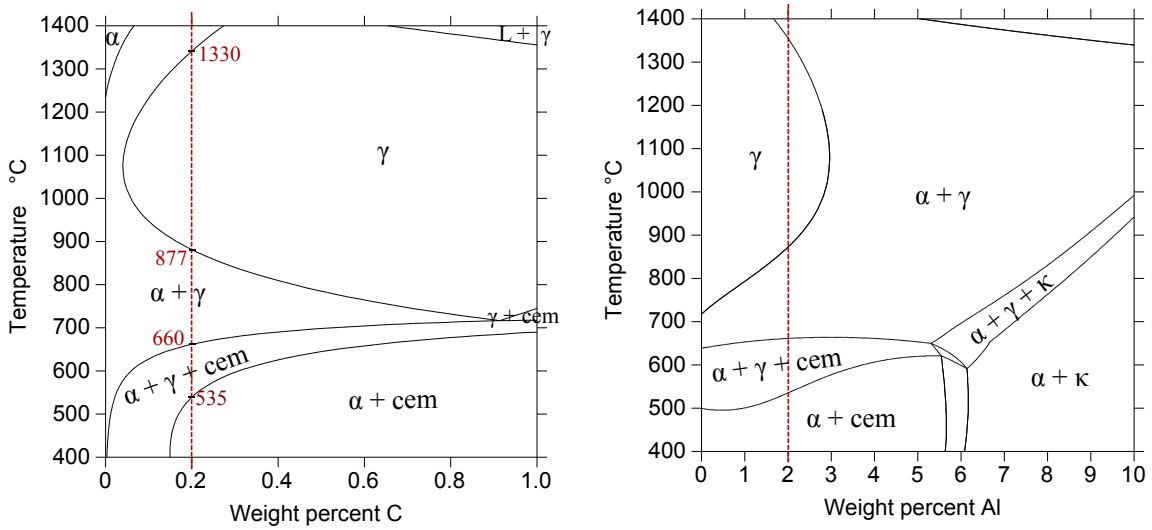
Ainsi nous avons cherché à déterminer si un recuit aux alentours de 210 h de maintien est suffisant pour obtenir l'équilibre thermodynamique, jugé en terme de stabilité de composition et de fraction de phases et nous l'avons comparé à des temps de recuit plus long. La nuance A5 (Fe-5.1Mn-2.09Al-0.2C) a été sélectionnée pour cette étude parce qu'elle présente une composition moyenne dans la gamme d'alliages pour la série A ; cette nuance sera abordée plus en détail dans la section suivante. La nuance B4 (Fe-6.14Mn-8Al-0.29C) a été étudiée pour la série des alliages B. Une autre nuance, A1 (Fe-4.98Mn-2.1Al-0.08C), a été choisie pour compléter l'étude pour des faibles teneurs en C par rapport à la nuance A5.

### 3.1.1 Caractérisation de la nuance A5 après laminage à chaud

La Figure 3.1 permet de situer l'alliage A5 sur deux sections verticales en fonction de la teneur en C (3.1a) ou en Al (3.1b). Dans le domaine en température étudié ($700 < T < 1000$°C), les calculs prévoient que l'alliage sera biphasé $\alpha+\gamma$ ou seulement monophasé $\gamma$. Les températures de transitions calculées pour cette nuance sont les suivantes :

— $\alpha+$ cémentite $\leftrightarrow \alpha+\gamma+$ cémentite : 535°C
— $\alpha+\gamma+$ cémentite $\leftrightarrow \alpha+\gamma$ : 660°C
— $\alpha+\gamma \leftrightarrow \gamma$ : 877°C
— $\gamma \leftrightarrow \alpha+\gamma$ : 1330°C
— $\alpha+\gamma \leftrightarrow L+\alpha+\gamma$ : 1444°C
— $L+\alpha+\gamma \leftrightarrow L+\alpha$ : 1447°C

— $L + \alpha \leftrightarrow L$ : 1502°C

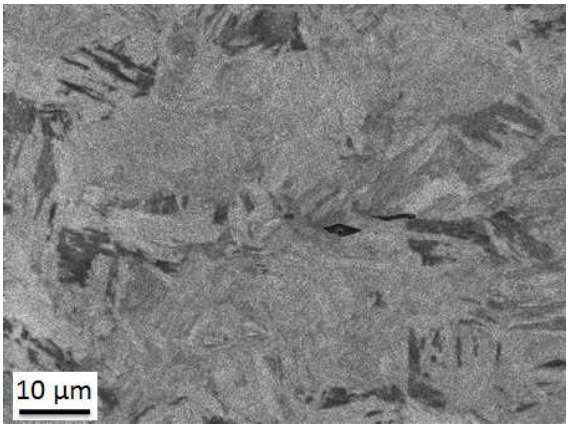



(a) 2Al-5Mn (mass%)

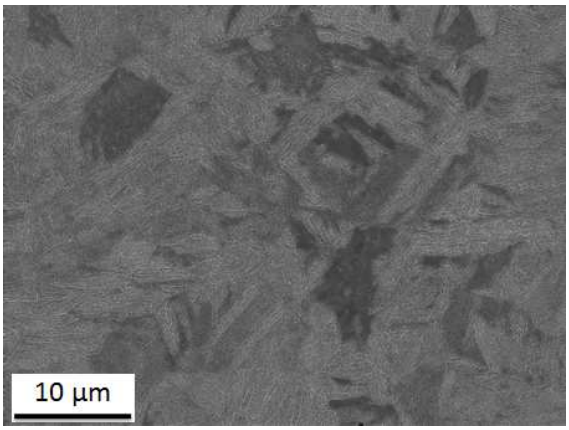
(b) 0.2C-5Mn (mass%)

Figure 3.1 – Sections verticales en fonction (a) du pourcentage de C pour des compositions d'alliages à 2% Al et 5% Mn et (b) du pourcentage de Al pour des compositions à 0.2% C et 5% Mn. Trait rouge : situation de la nuance A5 Fe-5.1Mn-2.09Al-0.2C.

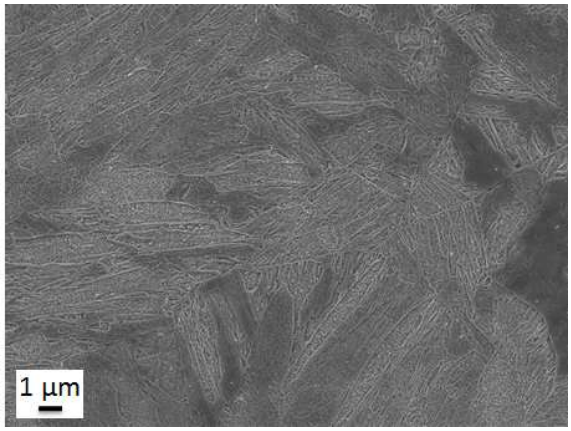
La Figure 3.2 montre les observations MEB réalisées pour l'alliage A5 après laminage à chaud à 1150°C suivi d'une trempe à l'eau. On observe une structure martensitique : cet alliage a été classé dans le groupe 1 défini dans le Chapitre 2 Section 2.4 (p48). Certains plans de martensite paraissent plus lisses et plus sombres que d'autres à cause d'un effet d'orientation. Les analyses DRX (Figure 3.3) confirment la présence d'une phase de structure cubique centrée. La phase martensite présente habituellement une maille quadratique centrée (cristal de ferrite déformé selon l'axe [001]) à cause d'une sursaturation en carbone entraînant une distorsion du réseau de la maille qui devient quadratique, distorsion d'autant plus marquée que la teneur en carbone est élevée ($> 1\%$). Dans notre cas, le fait d'observer par DRX une structure cubique centrée met en avant une martensite à faible teneur en carbone. Trois profils de composition ont été réalisés par microsonde (Figure 3.4) dans l'épaisseur de la tôle d'environ 7 mm. Deux profils ont été effectués sur les bords de l'échantillon et un au centre de l'échantillon (Figure 3.5). La teneur des éléments Mn, Al et C est représentée en fonction de l'épaisseur dans l'échantillon. Sur l'un des bords de l'échantillon, un gradient de concentration en C peut être observé entre 0.04 et 0.2 %. Une dispersion, allant jusqu'à 1%, en Mn est également à noter. La nuance après laminage à chaud n'est pas homogène en composition. Par la suite, les échantillons sont prélevés préférentiellement au milieu des tôles pour s'affranchir de cet effet de bord potentiel.



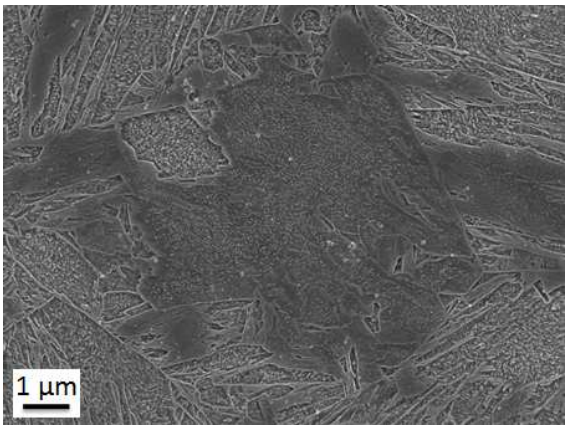

(a) x1500




(b) x2500




(c) x5000




(d) x10000

Figure 3.2 – Images MEB en électrons secondaires de l'alliage A5 après laminage à chaud à 1150°C et trempe à l'eau - Finition Nital 2%.

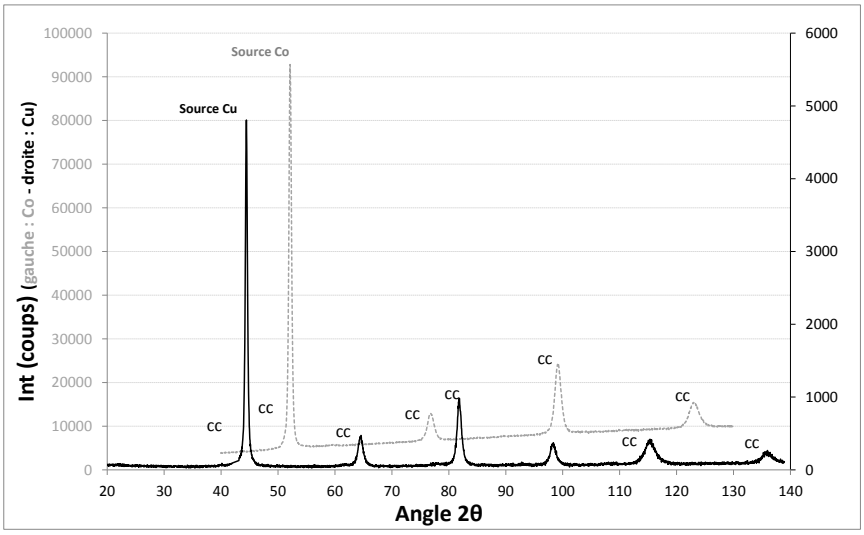
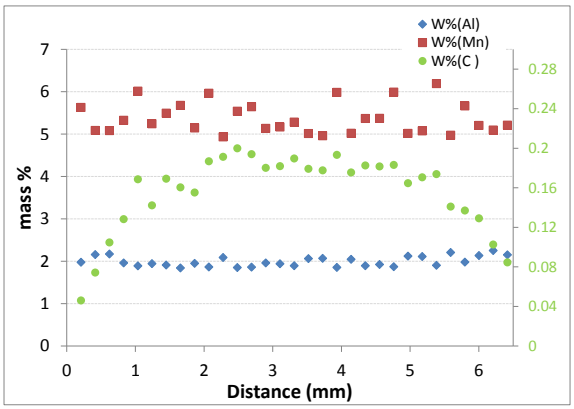
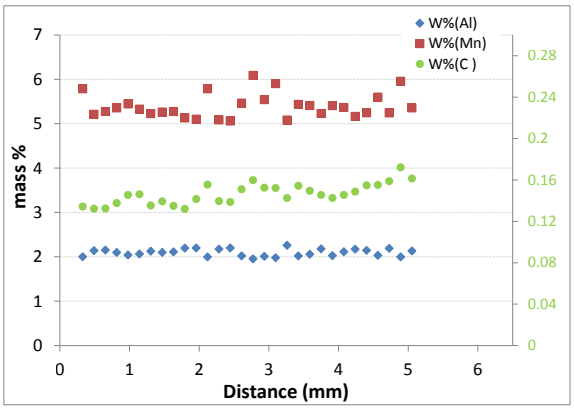


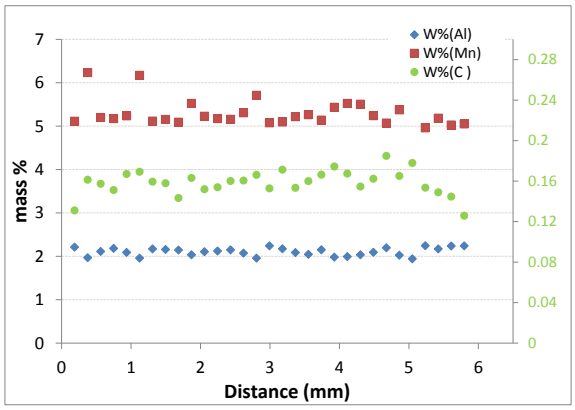

Figure 3.3 – Diffractogramme de la nuance A5 après laminage à chaud à 1150°C et trempe à l'eau pour une source cuivre ($\lambda$ = 1.5418 Å) et une source cobalt ($\lambda$ = 1.7903 Å).




(a) Bord de l'échantillon (gauche)




(b) Bord de l'échantillon (droit)




(c) Milieu de l'échantillon

Figure 3.4 – Profils de composition, réalisés par microsonde, de l'alliage A5. Les teneurs en Al et en Mn sont représentées sur l'échelle à gauche, et la teneur en C sur l'échelle à droite en fonction de l'épaisseur de tôle (voir schéma Figure 3.5).

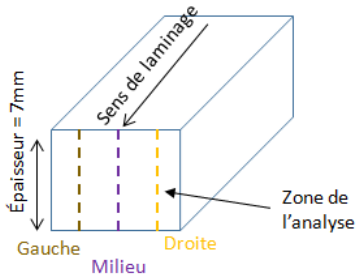



Figure 3.5 – Schéma de la tôle et de la zone d'analyse par microsonde sur le profil de composition de la nuance A5.

### 3.1.2 Évolution de la microstructure de l'alliage A5 en fonction de la durée de recuit

Les traitements thermiques ont été effectués à 800°C. La vitesse de chauffe est estimée à 0.5°C/s dans les fours à résistance. À cette température, la nuance A5 se situe dans le domaine intercritique $\alpha + \gamma$. Le tableau 3.1 récapitule les différents temps de maintien appliqués.

Les calculs thermodynamiques prévoient les phases ferritique $\alpha$ (Fe-2.93Mn-2.55Al-0.005C %) et austénitique $\gamma$ (Fe-6.13Mn-1.87Al-0.29C %) en équilibre à 800°C. Expérimentalement, cette structure biphasée $\alpha+\gamma$ est retrouvée. L'évolution de la microstructure entre 1 jour et 4 mois de recuit est présentée sur la Figure 3.6. La phase $\gamma$ est remplacée par la martensite, ce qui est compatible avec la température de début de transformation martensitique calculée : Ms = 285°C (Formule Ms : Chapitre 2 Section 2.4 p48). Sur les micrographies, la ferrite apparaît en plus sombre et la martensite en plus clair. Nous pouvons noter également que la taille des grains de ferrite augmente avec la durée de maintien du recuit jusqu'à se stabiliser aux alentours de 30 jours de recuit.

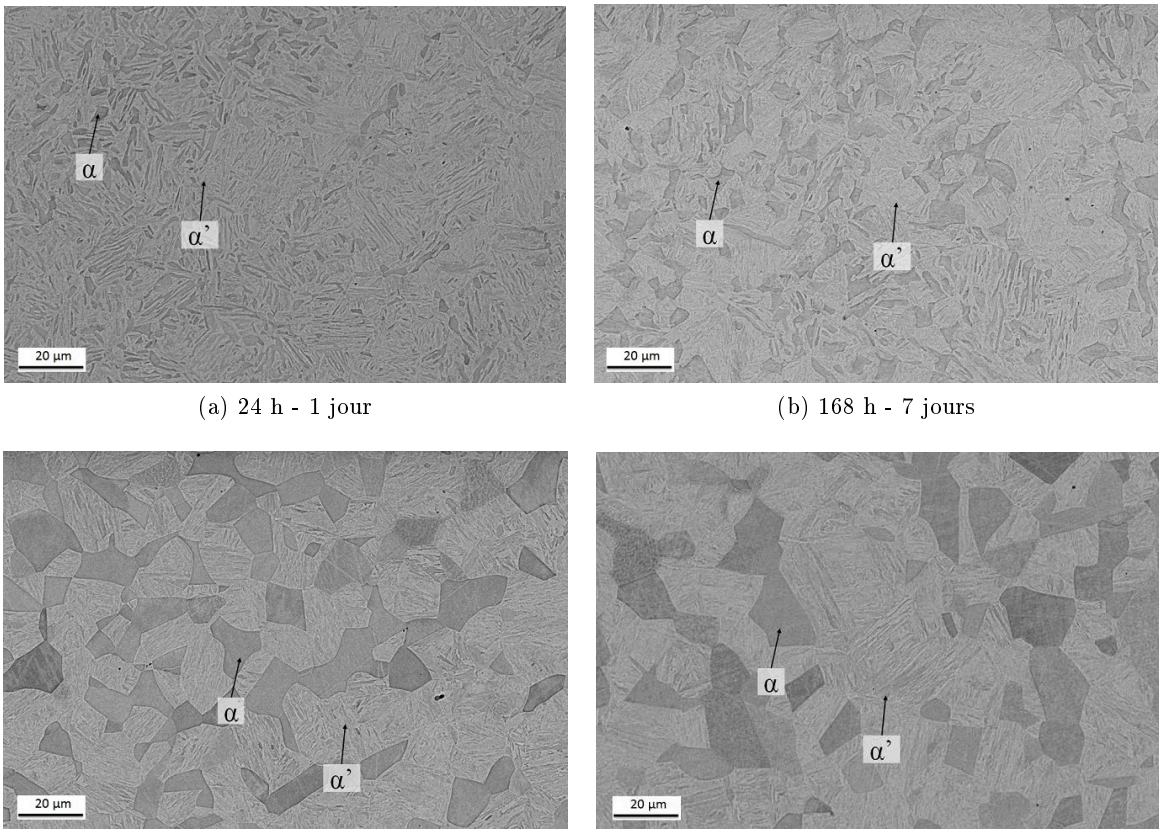
| **Temps de maintien** | |
|---|---|
| en heures | en jours |
| 1 | - |
| 6 | - |
| 24 | 1 |
| 168 | 7 |
| 210 | 8.75 |
| 408 | 17 |
| 720 | 30 |
| 1848 | 77 |
| 2880 | 120 |

Tableau 3.1 – Récapitulatif des temps de maintien appliqués pour les recuits à 800°C en four à résistance pour la nuance A5.

Les Tableaux 3.2 et 3.3 rassemblent les données expérimentales en composition et en proportions des phases $\alpha$ et $\alpha'$ de la nuance A5 selon différents temps de maintien pour un recuit à 800°C.

| (mass %) (Fe bal.) | | | | | | **Composition des phases (mass %)** | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | **Expérimental** | | | | | | *Calcul (PrecHiMn)* | | | | | |
| **Réf.** | **Composition nominale** | | | **Temps (h)** | **T (°C)** | **α** | | | **α'** | | | **α** | | | **γ** | | |
| | *C* | *Al* | *Mn* | | | *C* | *Al* | *Mn* | *C* | *Al* | *Mn* | *C* | *Al* | *Mn* | *C* | *Al* | *Mn* |
| A5 | 0.20 | 2.09 | 5.10 | 168 | **800** | 0.00E+00 | 2.71 | 3.44 | 0.29 | 1.89 | 6.24 | 5.11E-03 | 2.55 | 2.93 | 2.92E-01 | 1.87 | 6.13 |
| | | | | 210 | | 4.84E-02 | 2.68 | 3.39 | 0.33 | 1.81 | 6.08 | | | | | | |
| | | | | 408 | | 5.14E-03 | 2.68 | 3.41 | 0.30 | 1.79 | 6.15 | | | | | | |
| | | | | 720 | | 2.59E-02 | 2.72 | 3.47 | 0.29 | 1.81 | 6.04 | | | | | | |
| | | | | 1848 | | 0.00E+00 | 2.69 | 3.48 | 0.26 | 1.77 | 6.34 | | | | | | |
| | | | | 2880 | | 0.00E+00 | 2.66 | 3.52 | 0.23 | 1.74 | 6.43 | | | | | | |

Tableau 3.2 – Compositions des phases $\alpha$ et $\alpha'$ dans des échantillons de la nuance A5 analysées après un recuit à 800°C selon différents temps de maintien.




(a) 24 h - 1 jour (b) 168 h - 7 jours

(c) 720 h - 30 jours (d) 2880 h - 4 mois

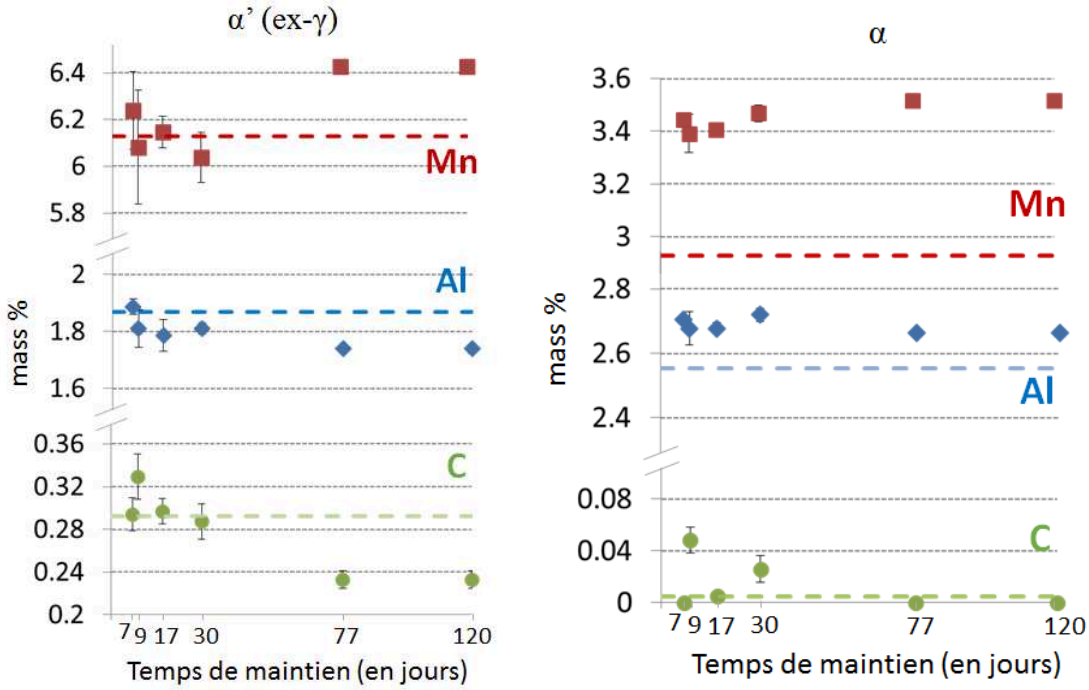
Figure 3.6 – Images en électrons rétrodiffusés des échantillons de la nuance A5 en fonction des différents temps de maintien à la température de recuit de 800°C. $\alpha$ : ferrite, $\alpha'$ : martensite (qui représente l'austénite après trempe) - Finition Nital 2%.

| (mass %) (Fe bal.) | | | | | | Proportion de phases | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | Expérimental (surface %) | | | Calcul (mass %) | |
| Réf. | Composition nominale | | | Temps (h) | T (°C) | α | α' | ± | α | γ |
| | C | Al | Mn | | | | | | | |
| A5 | 0.20 | 2.09 | 5.10 | 1 | 800 | 19.63 | 80.37 | 0.84 | 32.14 | 67.86 |
| | | | | 6 | | 14.51 | 85.49 | 1.47 | | |
| | | | | 24 | | 18.03 | 81.97 | 4.11 | | |
| | | | | 168 | | 22.83 | 77.17 | 0.63 | | |
| | | | | 210 | | 23.91 | 76.09 | 2.2 | | |
| | | | | 408 | | 27.22 | 72.78 | 1.11 | | |
| | | | | 720 | | 28.52 | 71.48 | 2.95 | | |
| | | | | 1848 | | 31.21 | 68.79 | 1.19 | | |
| | | | | 2880 | | 32.66 | 67.34 | 0.82 | | |

Tableau 3.3 – Proportion des phases $\alpha$ et $\alpha'$ dans des échantillons de la nuance A5 analysées après un recuit à 800°C selon différents temps de maintien.

Les évolutions des teneurs en éléments Mn, Al et C sont représentées sur la Figure 3.7 en fonction du temps de maintien. En dessous de 7 jours de recuits à 800°C, les phases (surtout la ferrite) sont trop fines pour obtenir des analyses fiables par microsonde. Dans la martensite, les incertitudes sur les mesures ($\simeq$ 0.3% pour Mn, 0.1% pour Al et 0.04% pour C) reflètent la dispersion en composition pour des temps de maintien inférieurs à 30 jours.

Dans la ferrite, les incertitudes de mesures (environ 0.1% pour Mn et Al et 0.02% pour C) sont plus modérées mais notables pour des temps de maintien inférieurs à 30 jours. Au-delà de 30 jours, les compositions de chaque élément quantifiées dans la ferrite sont homogènes et relativement constantes. C'est le cas dans la martensite au-delà de 77 jours de maintien. Il est à noter une diminution de la teneur en C dans la martensite (de l'ordre de 0.02%) pour 77 et 120 jours de maintien. Aucune augmentation en C n'est constatée dans la ferrite pour ces deux temps de maintien. Il est probable qu'il y ait eu un phénomène de décarburation au-delà de 30 jours de maintien malgré l'atmosphère sous argon.




(a) $\alpha'(ex-\gamma)$ (b) $\alpha$

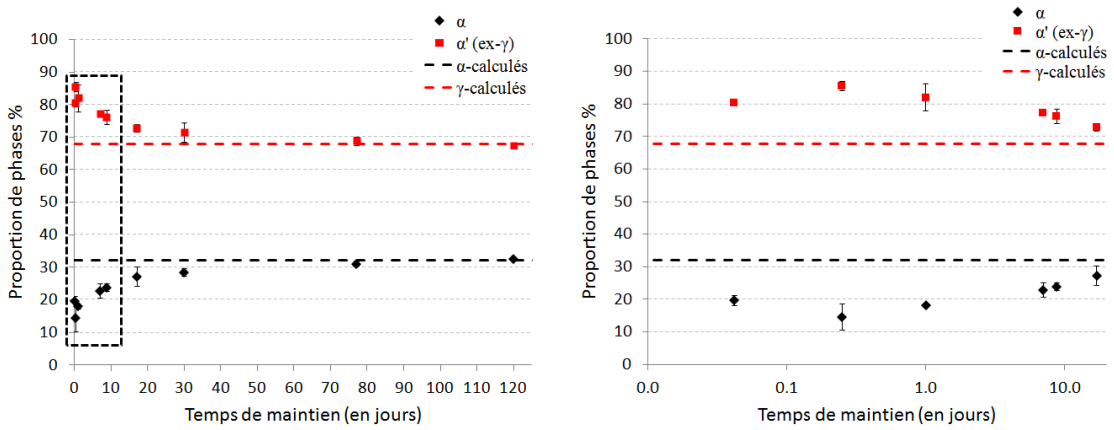
Figure 3.7 – Évolution de la composition dans les phases martensite (a) et ferrite (b) en fonction du temps de maintien à 800°C pour des échantillons de la nuance A5. Traits pointillés : résultats des calculs thermodynamiques. Symboles : données expérimentales obtenues à la microsonde.

Des analyses de composition ont été effectuées par C. Gendarme sur une microsonde différente, modèle JXA 8530F (JEOL), à l'institut Jean Lamour afin de comparer la reproductibilité avec un appareillage différent sur la mesure plus sensible du carbone à cause des faibles teneurs dans la phase $\alpha$ et $\alpha'$. Les conditions de la microsonde Jeol de Nancy sont différentes. Le courant primaire est de 100 nA (au lieu de 900 nA) et la tension d'accélération est de 7.5 kV (contrairement à 15 kV). Un piège à azote liquide a été également utilisé mais il n'a pas de micro fuite d'oxygène (non équipé sur cet appareil). Les analyses du carbone sur le même échantillon de la nuance A5 maintenue 120 jours à 800°C (Tableau 3.4) sont très similaires avec les deux types de microsonde ce qui permet de les considérer comme fiables.

L'évolution des proportions de phases, obtenues par analyse d'images, en fonction du temps de maintien lors d'un recuit à 800°C est présentée sur la Figure 3.8. Les données expérimentales sont caractérisées pour des temps de maintien de 1 h à 4 mois. La taille de grain de ferrite augmente jusqu'à atteindre une asymptote vers 30 jours de recuit.

| Pointés | C (mass%) | |
|---|---|---|
| Microsonde | Grenoble Cameca SX50 | Nancy Jeol JXA 8530F |
| α | 0 | 0.0112 |
| α' | 0.2332 | 0.2377 |

Tableau 3.4 – Comparaison des analyses sur le carbone selon la microsonde utilisée pour l'échantillon de la nuance A5 recuit à 800°C pendant 120 jours (2880 h).




(a) (b) Zoom de la zone encadrée en pointillés

Figure 3.8 – Évolution des proportions de phases dans les phases martensite et ferrite en fonction du temps de maintien à 800°C analysée dans des échantillons de la nuance A5. Traits pointillés : résultats des calculs thermodynamiques. Symboles : données expérimentales obtenues par analyse d'images.

Un bilan de masse a été effectué afin de vérifier la cohérence des données expérimentales obtenues. Celles-ci sont récapitulées dans le Tableau 3.5. Lorsque deux phases sont présentes dans un alliage ($\alpha$ et $\gamma$ par exemple), le bilan de masse s'exprime ainsi :

$$C_0^i = f_\alpha^{mass} \times C_\alpha^i + f_\gamma^{mass} \times C_\gamma^i$$

avec $C_0^i$ : la composition nominale (mass%) de l'élément i, $f_\varphi$ : la fraction massique de phase $\varphi$ ($\varphi = \alpha$ ou $\gamma$), $C_\varphi^i$ : la teneur (mass%) en élément i dans la phase $\varphi$

Nous supposons que la fraction de phase mesurée par analyse d'image est une mesure surfacique considérée équivalente à la fraction de phase volumique. La fraction volumique et la fraction massique, avec les masses volumiques de la ferrite (7.85 g.cm$^{-3}$) et de l'austénite (8.15 g.cm$^{-3}$) dans les aciers [118], sont reliées par l'équation suivante :

$$f_\varphi^{vol} = \frac{f_\varphi^{mass} \times \rho_\varphi^{-1}}{f_\alpha^{mass} \times \rho_\alpha^{-1} + f_\gamma^{mass} \times \rho_\gamma^{-1}}$$

avec $\varphi = \alpha$ ou $\gamma$

Et la somme des fractions, massiques ou volumiques, est telle que :

$$f_\alpha + f_\gamma = 1$$

Ainsi on peut déduire $f_{\varphi}^{mass}$ pour $\alpha$ et $\gamma$ (ou $\alpha'$) :

$$f_{\gamma}^{mass} = \frac{1}{1 + \frac{f_{\alpha}^{vol}.\rho_{\alpha}}{f_{\gamma}^{vol}.\rho_{\gamma}}}$$

$$f_{\alpha}^{mass} = \frac{1}{1 + \frac{f_{\gamma}^{vol}.\rho_{\gamma}}{f_{\alpha}^{vol}.\rho_{\alpha}}}$$

La martensite observée comprend la martensite "fraîche", c'est-à-dire qu'elle est issue de la transformation sans diffusion de l'austénite après trempe, et de la martensite non transformée issue de l'état initial après le laminage à chaud suivi d'une trempe. Il est très difficile de différencier ces deux types de martensite puisqu'elles ont une microstructure très similaire. Dans ce cas d'étude, la fraction de la phase martensite peut donc englober ces deux types de martensite selon l'avancement de la transformation durant le recuit.

Les bilans de masse ont été calculés pour les temps de recuit à 800°C entre 168 h et 2880 h (Tableau 3.5) avec les fractions de phases mesurées expérimentalement. La différence entre la fraction expérimentale volumique et la fraction massique estimée par le calcul est seulement de 0.01% ainsi il est acceptable de supposer par la suite que la fraction volumique mesurée est équivalente à une fraction massique. La composition estimée en C par bilan de masse est plus faible pour le temps de maintien de 1848 et 2880h, ce qui s'explique par la teneur dosée en C, par microsonde, plus faible dans la martensite que pour les autres durées de maintien. Une différence de 0.2-0.5% sur la teneur en Mn confirme la dispersion qui a pu être observée en composition par microsonde. Sinon les compositions globales en C, Al et Mn ainsi estimées par le calcul de bilan de masse sont cohérentes avec les données en composition (5.1Mn-2.09Al-0.2C) obtenues par ICP et analyseur de gaz (voir Chapitre 2 Section 2.2.1).

mass%

| Recuit | | Composition expérimentale (≈ 10-15 pointés) | | | | | | Calcul thermodynamique | | Expérimental | | Estimé | | Composition globale estimée par un calcul de bilan de matière | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Ferrite α | | | Martensite α' | | | | | | | | | | | |
| Tps (h) | T (°C) | C | Al | Mn | C | Al | Mn | $f_{\alpha}^{mass}$ | $f_{\alpha'}^{mass}$ | $f_{\alpha}^{vol}$ | $f_{\alpha'}^{vol}$ | $f_{\alpha}^{mass}$ | $f_{\alpha'}^{mass}$ | C | Al | Mn |
| 168 | 800 | 0.00 | 2.71 | 3.44 | 0.29 | 1.89 | 6.24 | 0.32 | 0.68 | 0.23 | 0.77 | 0.22 | 0.78 | 0.23 | 2.07 | 5.62 |
| 210 | | 0.05 | 2.68 | 3.39 | 0.33 | 1.81 | 6.08 | | | 0.24 | 0.76 | 0.23 | 0.77 | 0.26 | 2.01 | 5.46 |
| 408 | | 0.01 | 2.68 | 3.41 | 0.30 | 1.79 | 6.15 | | | 0.27 | 0.73 | 0.26 | 0.74 | 0.22 | 2.02 | 5.42 |
| 720 | | 0.03 | 2.72 | 3.47 | 0.29 | 1.81 | 6.04 | | | 0.29 | 0.71 | 0.28 | 0.72 | 0.21 | 2.06 | 5.32 |
| 1848 | | 0.00 | 2.69 | 3.48 | 0.26 | 1.77 | 6.34 | | | 0.31 | 0.69 | 0.30 | 0.70 | 0.18 | 2.05 | 5.47 |
| 2880 | | 0.00 | 2.66 | 3.52 | 0.23 | 1.74 | 6.43 | | | 0.33 | 0.67 | 0.32 | 0.68 | 0.16 | 2.03 | 5.50 |

Tableau 3.5 – Fractions de phases et compositions mesurées expérimentalement sur des échantillons de la nuance A5 pour différents temps de recuit et calcul de la composition globale estimée par bilan de masse.

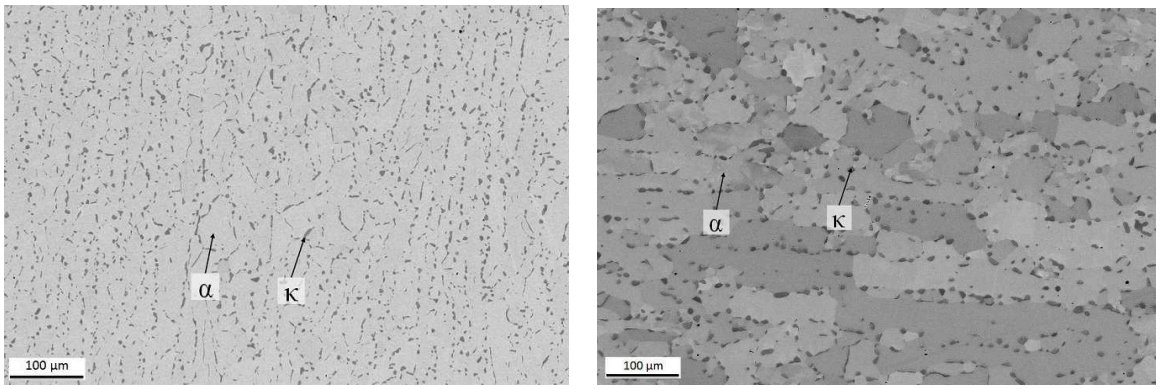
### 3.1.3 Évolution de la microstructure des alliages A1 et B4 en fonction de la durée de recuit

Un échantillon de la nuance A1 a été recuit à 800°C et 900°C pour deux temps de maintien de 210 et 408 h pour chacune des températures. Pour la nuance B4, les recuits ont été maintenus 210 et 720 h à 800 et 900°C respectivement. Ces échantillons ont été caractérisés par

MEB, DRX et microsonde. Les données de compositions des phases pour ces deux nuances ont été regroupées dans le Tableau 3.6. La nuance A1 possède deux phases $\alpha$ et $\alpha'$ à 800 et 900°C. Alors que la nuance B4, avec des teneurs plus élevées en Mn, Al et C, a une structure $\alpha + \kappa$ à 800°C pour laquelle le carbure se présente sous la forme de précipités de l'ordre de 1 à 6 $\mu$m de large pour un temps de maintien de 210 h et d'environ 1 à 9 $\mu$m de large pour un temps de maintien de 720 h (Figure 3.9) et une structure $\alpha + \gamma$ à 900°C. L'évolution de la composition dans l'échantillon B4 maintenu 210 et 720 h à 800°C est représentée sur la Figure 3.10. Aucune variation importante de la teneur en élément Mn, Al et C n'est observée sur cette nuance. La même conclusion est faite avec les données en composition à 800 et 900°C des échantillons pour la nuance A1.

| (mass %) (Fe bal.) | | | | | | Composition des phases (mass %) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | Expérimental | | | | | | | | | Calcul (PrecHiMn) | | | | | | | | |
| Réf. | Composition nominale | | | Temps (h) | T (°C) | α | | | γ | | | κ | | | α | | | γ | | | κ | | |
| | C | Al | Mn | | | C | Al | Mn | C | Al | Mn | C | Al | Mn | C | Al | Mn | C | Al | Mn | C | Al | Mn |
| A1 | 0.08 | 2.10 | 4.98 | 210 | 800 | 3.23E-02 | 2.59 | 4.15 | 0.17 | 1.88 | 6.36 | - | - | - | 2.98E-03 | 2.42 | 3.44 | 1.75E-01 | 1.70 | 6.88 | - | - | - |
| | | | | 408 | | 0.00E+00 | 2.54 | 3.96 | 0.16 | 1.64 | 6.95 | - | - | - | | | | | | | | | |
| | | | | 210 | 900 | 0.00E+00 | 2.76 | 3.96 | 0.00 | 1.92 | 5.81 | - | - | - | 3.46E-03 | 2.59 | 3.41 | 1.04E-01 | 1.94 | 5.48 | - | - | - |
| | | | | 408 | | 0.00E+00 | 2.74 | 3.91 | 0.06 | 1.90 | 5.79 | - | - | - | | | | | | | | | |
| B4 | 0.29 | 8.00 | 6.14 | 210 | 800 | 0.00E+00 | 7.67 | 6.01 | - | - | - | 3.61 | 10.37 | 13.58 | 6.56E-03 | 8.14 | 5.09 | 8.09E-01 | 7.26 | 9.08 | 3.82 | 13.35 | 3.84 |
| | | | | 720 | | 3.53E-02 | 7.84 | 6.01 | - | - | - | 3.79 | 10.72 | 13.95 | | | | | | | | | |
| | | | | 210 | 900 | 6.30E-03 | 8.04 | 5.61 | 0.97 | 6.78 | 9.29 | - | - | - | 1.38E-02 | 8.36 | 5.14 | 7.75E-01 | 7.36 | 7.87 | - | - | - |
| | | | | 720 | | 1.17E-02 | 8.27 | 5.73 | 0.69 | 6.98 | 9.17 | - | - | - | | | | | | | | | |

Tableau 3.6 – Compositions des phases dans des échantillons des nuances A1 et B4 analysées après un recuit à 800°C et 900°C selon différents temps de maintien.

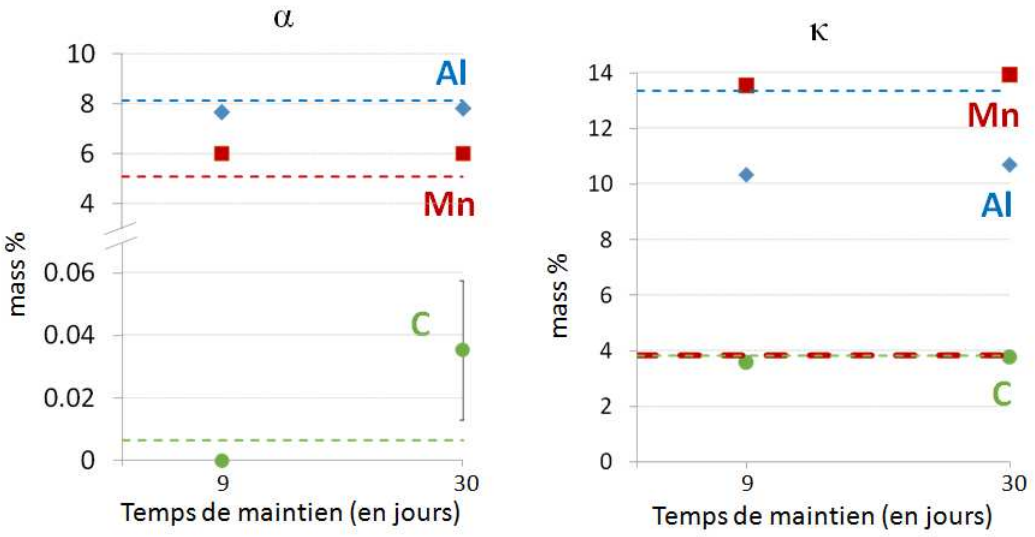



(a) 210 h (b) 720 h

Figure 3.9 – Images MEB en électrons rétrodiffusés d'échantillons de la nuance B4 pour un temps de maintien de 210 h (a) et 720 h (b) à la température de recuit de 800°C - Finition OPU.

Comme il n'y a pas d'évolution en composition entre 210 et 408/720 h de recuit des phases pour ces deux nuances, aucun temps supérieur à 30 jours de recuit n'a été testé. En revanche, on note une diminution de la teneur en C, de l'ordre de 0.3%, dans l'échantillon de la nuance B4 pour un recuit à 900°C pendant 720 h par rapport au maintien à 210 h à cause d'une probable décarburation.

L'évolution de la taille des grains et des fractions des phases a été caractérisée sur plusieurs




(a) $\alpha$ (b) $\kappa$

Figure 3.10 – Évolution de la composition dans les phases ferrite (a) et carbure-$\kappa$(b) en fonction du temps de maintien à 800°C pour des échantillons de la nuance B4. Traits pointillés : résultats des calculs thermodynamiques. Symboles : données expérimentales obtenues à la microsonde.

échantillons de la nuance B4 recuits à 800°C pendant des durées comprises entre 1 h et 30 jours par analyse d'image (Figure 3.11).

La proportion de phase $\kappa$ est quasiment constante, de l'ordre de 6.9% $\pm$0.3, quel que soit le temps de recuit. Mais la taille des grains du carbure $\kappa$ évolue pour les temps de maintien de 1h et 24h de recuit (Figure 3.12) entre 0.3-1 $\mu$m et 0.5-3 $\mu$m respectivement puis se stabilise autour de 1 à 9 $\mu$m à partir de 210 h de recuit.

| (mass %) (Fe bal.) | | | | | Proportion de phases | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Expérimental (surface%) | | | | Calcul (mass%) | | |
| Réf. | Composition nominale | | | Temps (h) | T (°C) | α | γ | k | ± | α | γ | κ |
| | C | Al | Mn | | | | | | | | | |
| B4 | 0.29 | 8.00 | 6.14 | 1 | 800 | 93.42 | - | 6.58 | 0.21 | 71.24 | 26.94 | 1.81 |
| | | | | 24 | | 92.73 | - | 7.27 | 0.52 | | | |
| | | | | 210 | | 92.96 | - | 7.04 | 0.2 | | | |
| | | | | 720 | | 93.21 | - | 6.79 | 0.16 | | | |

Tableau 3.7 – Proportion des phases dans des échantillons de la nuance B4 analysées après un recuit à 800°C selon différents temps de maintien.

### 3.1.4 Synthèse partielle

Cette première étude microstructurale sur les nuances A1, A5 et B4 a permis de mettre en évidence que le temps de maintien de recuit aux alentours de 210 h (environ 9 jours) employé dans la littérature n'est pas suffisant pour considérer avoir atteint l'équilibre thermodynamique. Le temps de maintien minimum a été déterminé par l'association des données en composition et en fraction de phase lorsqu'on ne constate plus d'évolution. Ainsi le temps

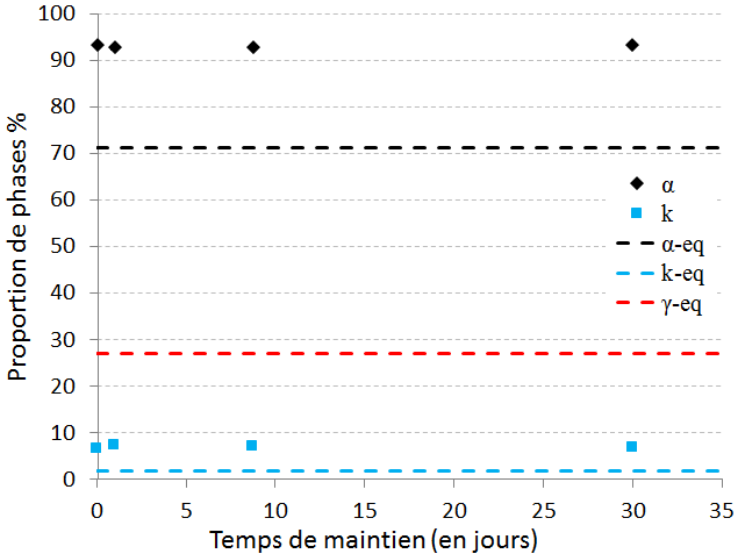



Figure 3.11 – Évolution des proportions de phases dans les phases ferrite et carbure-$\kappa$ en fonction du temps de maintien à 800°C pour des échantillons de la nuance B4. Traits pointillés : résultats des calculs thermodynamiques. Symboles : données expérimentales obtenues par analyse d'images.

minimum à appliquer lors d'un recuit pour considérer que l'équilibre thermodynamique est atteint est d'au moins 17 jours (408 h).

## 3.2 Analyse de la formation des phases à partir de l'état martensitique pour la nuance A5

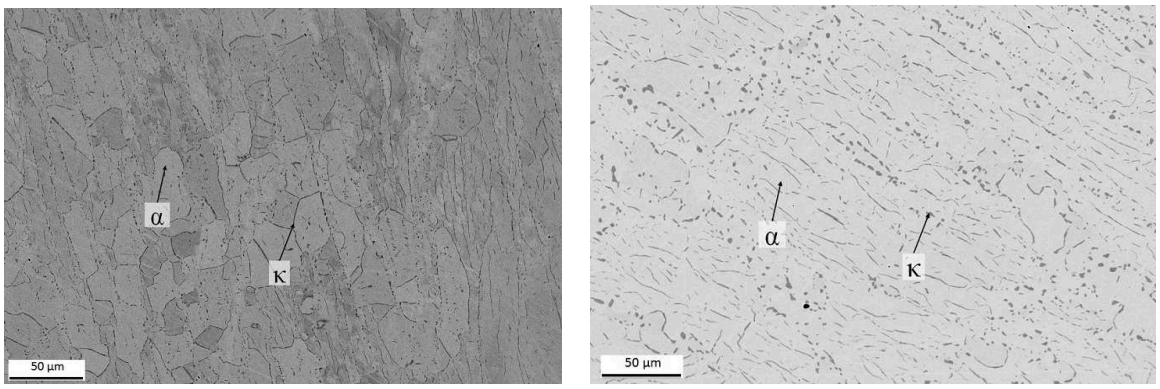
Les étapes de formation des phases dans l'alliage A5 entre la structure initiale martensitique, après laminage à chaud et trempe (Section 3.1.1 p56), et la reconstruction d'une structure biphasée $\alpha + \alpha'$ à 800°C (Section 3.1.2 p60) pendant la montée en température lors des recuits en four ($\simeq$ 0.5°C/s) ont été détaillées.

**Échantillon trempé à 530°C :**

Un échantillon de la nuance A5 a été trempé à 530°C par essai interrompu lors de la rampe de montée en température du four de recuit programmée jusqu'à 800°C. Cette température correspond à la limite maximum calculée du domaine biphasé $\alpha + cem$ pour la composition de l'alliage A5 (voir Figure 3.1a). Les images MEB (Figure 3.13) montrent la microstructure de l'échantillon. De la cémentite est caractérisée, par DRX et MET (Figure 3.14) sous forme de bâtonnets, de largeur comprise entre 10 et 50 nm, dans une matrice de martensite après l'attaque chimique au Nital 2%. La cémentite se situe préférentiellement à l'intérieur de la martensite mais elle est parfois observable aux limites des lattes de martensite. On observe également quelques traces d'austénite résiduelle (petits grains plus clairs et lisses).

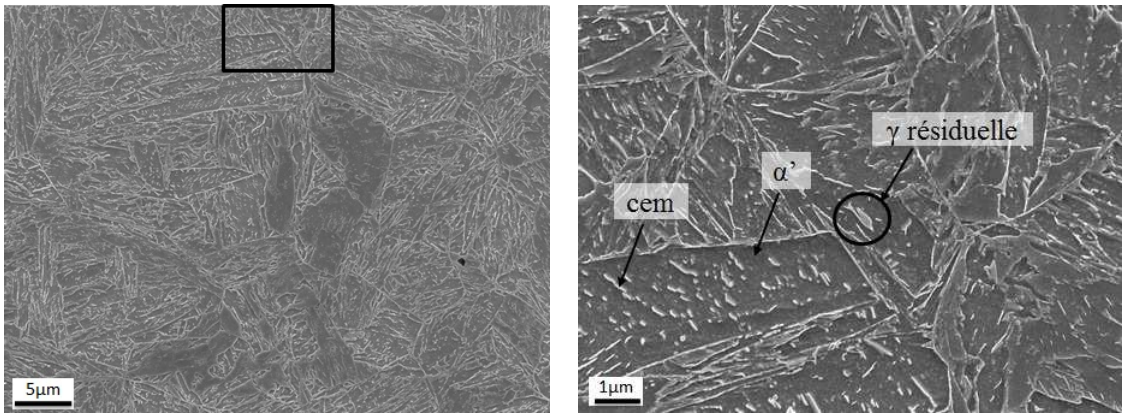
**Échantillon trempé à 530°C puis porté à 800°C pendant 100 s :**

Un échantillon a été recuit pour un temps très court à 800°C, correspondant au début du palier isotherme après la rampe de montée en température. L'essai a été réalisé en bain




(a) 1 h (b) 24 h

Figure 3.12 – Images MEB en électrons rétrodiffusés pour des échantillons de la nuance B4 pour un temps de maintien de 1 h (a) et 24 h (b) à la température de recuit de 800°C - Finition OPU.



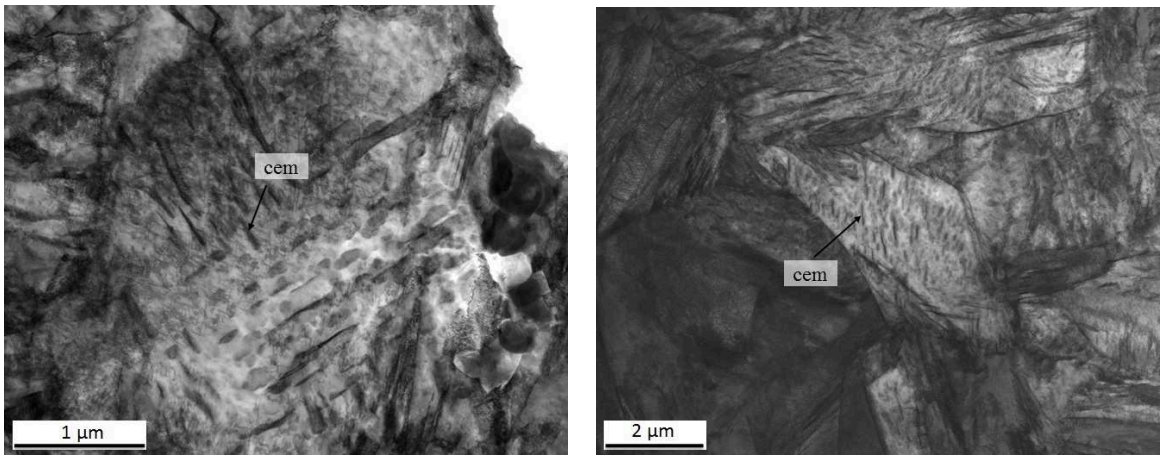

(a) x2500 (b) x10000 - zoom de la zone encadrée

Figure 3.13 – Images MEB en électrons secondaires d'un échantillon de la nuance A5 trempé depuis 530°C - Finition Nital 2%.

de sels pour une mise en température rapide et à partir d'un échantillon chauffé en four à résistance jusqu'à 530°C puis trempé pour avoir le même enchaînement de formation des phases (formation de cémentite) avant le palier à 800°C. On observe, sur les images MEB (Figure 3.15), de la martensite et martensite dite restaurée qui ressemble à des grains allongés. Cette martensite restaurée (plus pauvre en carbone) est à l'origine des grains de ferrite pour des plus longs temps de maintien. Aucune différence en contraste n'est observable entre ces deux phases en électrons rétrodiffusés, ce qui indique que la ferrite ne s'est pas encore formée.

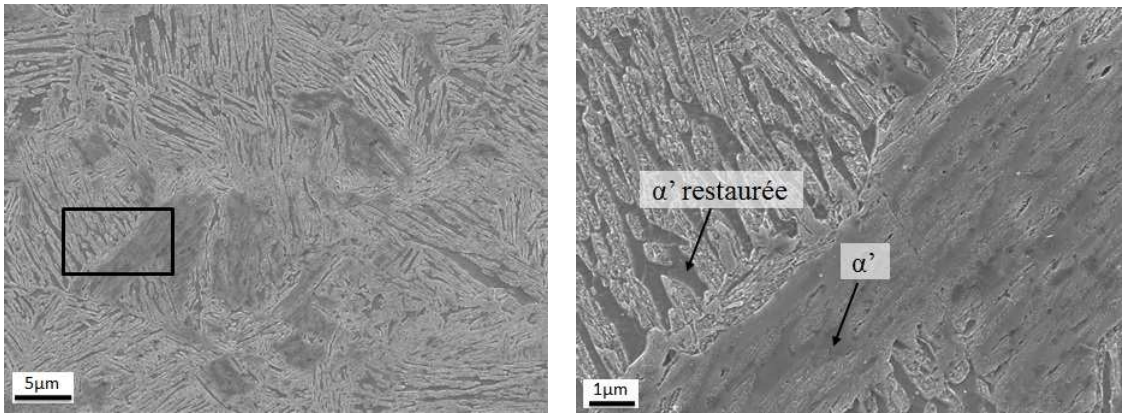
**Échantillon trempé à 530°C puis porté à 800°C pendant 1000 s ($\simeq$ 15 min) :**

Un échantillon a subi le même essai interrompu que ci-dessus avant d'être maintenu pendant 15 min à 800°C. La microstructure observée est biphasée $\alpha + \alpha'$ (Figure 3.16). L'observation en électrons rétrodiffusés confirme, pour ce temps de maintien, la présence de ferrite. Un autre point qui confirme la présence de ferrite est la forme des grains plus arrondie au lieu d'être allongée en forme de latte.




(a) x2500 (b) x10000

Figure 3.14 – Images STEM d'un échantillon de la nuance A5 trempé depuis 530°C.

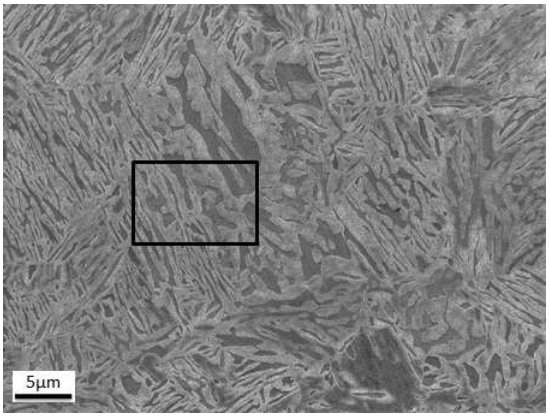



(a) x2500 (b) x10000 - zoom de la zone encadrée

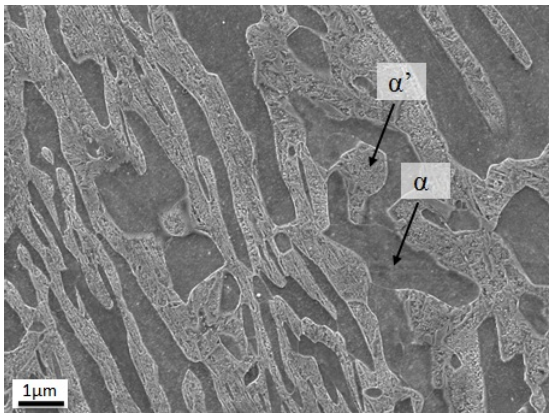
Figure 3.15 – Images MEB en électrons secondaires d'un échantillon de la nuance A5 maintenu 100 s à 800°C - Finition Nital 2%.

**Résumé des étapes de formation :**

Les Figures 3.17 et 3.18 illustrent la formation des phases dans les échantillons de la nuance A5 de l'état martensitique jusqu'à la température de 800°C. On observe ainsi la formation puis la dissolution de la cémentite au profit de martensite restaurée. Cette phase va ensuite former les grains de ferrite à partir d'un certain temps de maintien ($>$ 15 min). Puis les grains de ferrite vont augmenter en taille jusqu'à se stabiliser à partir d'une vingtaine de jours de recuit (voir Section 3.1.2).

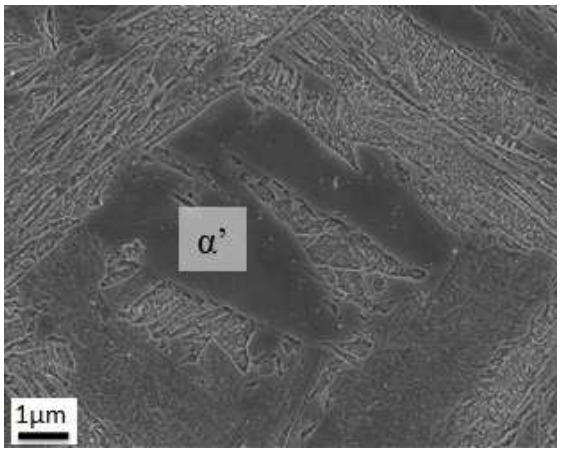



(a) x2500

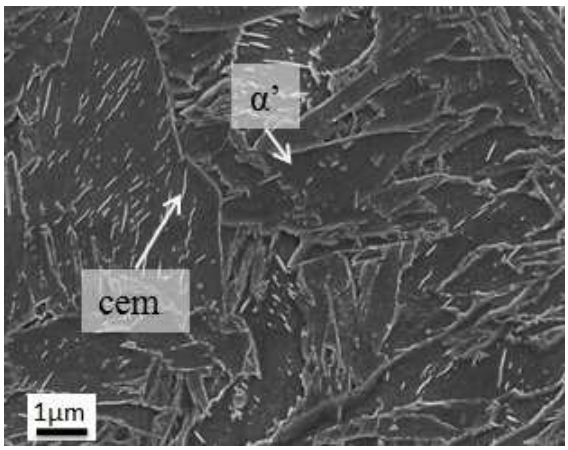



(b) x10000 - zoom de la zone encadrée

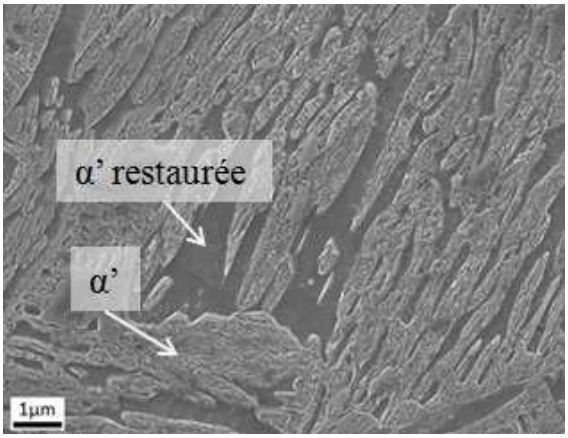
Figure 3.16 – Images MEB en électrons secondaires d'un échantillon de la nuance A5 maintenu 1000 s à 800°C - Finition Nital 2%.



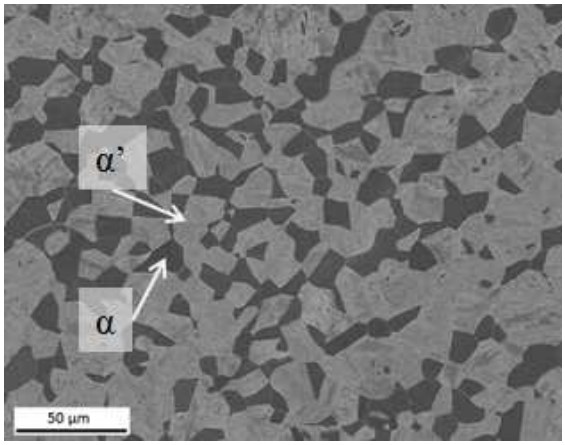

(a) Brut - Structure martensite




(b) 530°C - Structure $\alpha' + cem$




(c) 100 s 800°C - Structure $\alpha' + \alpha$ restaurée




(d) 720h 800°C - Structure $\alpha + \alpha'$

Figure 3.17 – Illustration de la formation des phases dans les échantillons de la nuance A5 lors de la montée en température jusqu'à 800°C depuis l'état martensitique.

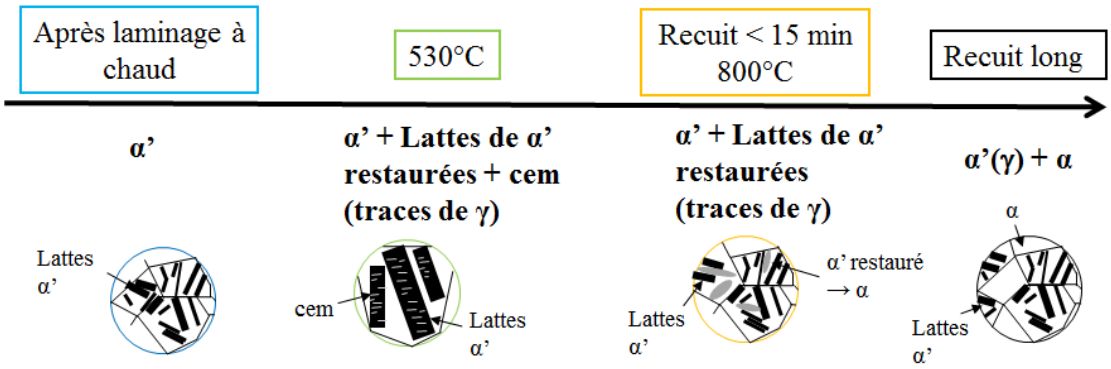



Figure 3.18 – Schéma de la formation des phases au cours du chauffage dans des échantillons de la nuance A5.

## 3.3 Modélisation cinétique de la croissance de l'austénite

Pour expliquer l'évolution des fractions de la phase austénitique, nous proposons une modélisation cinétique à l'aide du code de calculs DICTRA (module de Thermocalc), basé sur la simulation de transformations contrôlées par la diffusion dans des systèmes multi-constitués. Les simulations utilisent conjointement des bases de données thermodynamiques et cinétiques. Les données expérimentales obtenues sur la nuance A5 (en composition et fraction de phases) vont servir à configurer les modèles cinétiques.

### 3.3.1 Théorie de la diffusion dans un système multi-constitué

Lorsqu'un gradient de concentration existe dans une phase, le système tend à revenir à l'équilibre par transport d'atomes afin de respecter l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans chacune des phases. Ce phénomène qui réalise l'homogénéisation correspond à la diffusion.

La loi reliant flux et gradient de concentration est la 1$^e$ loi de Fick [119]. Dans le cas d'un système comportant deux éléments chimiques répartis dans une phase, le flux de l'espèce k s'écrit :

$$J_k = -D_k \frac{\partial c_k(z,t)}{\partial z}$$

Cette équation est valide pour des conditions isothermes et isobares dans un système uni-directionnel. $J_k$ est le flux de matière qui correspond à la mesure du nombre de particules qui passent par unité de temps et de surface à travers un plan perpendiculaire à l'axe z. $c_k$ est la concentration en l'élément k. $\frac{\partial c_k}{\partial z}$ est le gradient de concentration (atome.m$^{-3}$.m$^{-1}$). $D_k$ correspond au coefficient de diffusion de l'espèce k (en m$^2$/s). En régime transitoire, si le flux dépend du temps, il faut combiner cette 1$^e$ loi avec une équation de continuité :

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}(-J_k)$$

Ce qui donne la 2$^e$ loi de Fick :

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}(D_k \frac{\partial c_k}{\partial z})$$

Une extension de cette loi a été exprimée pour des systèmes multi-constitués [120], en effet les diffusivités dépendent alors de la composition et des gradients de concentration :

$$J_k = -\sum_{i=1}^{n} L'_{ki} \frac{\partial \mu_i}{\partial z}$$

$\mu_i$ : potentiel chimique de l'élément i , supposé ne dépendre que de la composition
$L'_{ki}$ : facteur de proportionnalité qui dépend de la mobilité des différentes espèces

Le flux $J_k$ doit vérifier l'équation suivante :

$$\sum_{i=1}^{n} V_k J_k = 0$$

$V_k$ : volume molaire partiel de l'espèce k

Les flux sont en général plutôt exprimés en fonction des gradients de concentration plutôt que des potentiels chimiques :

$$J_k = -\sum_{j=1}^{n} D_{kj} \frac{\partial cj}{\partial z}$$

avec

$$\boxed{D_{kj} = -\sum_{i=1}^{n} L'_{ki} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j}}$$

Les diffusivités $D_{kj}$ ainsi exprimées sont la source d'un terme thermodynamique et d'un terme cinétique. Les n gradients de concentration ne sont pas indépendants et on introduit pour les calculs les diffusivités réduites qui s'expriment, dans un référentiel à volume fixé, par les équations suivantes :

$D^n_{kj} = D_{kj} - D_{kn}$ si j : élément substitutionnel
$D^n_{kj} = D_{kj}$ si j : élément interstitiel

Les flux s'écrivent en fonction des diffusivités réduites :

$$\boxed{J_k = -\sum_{j=1}^{n-1} D^n_{kj} \frac{\partial cj}{\partial z}}$$

Cette équation permet de prendre en compte l'influence du gradient de concentration d'une espèce sur la diffusion d'une autre espèce. Cette équation, combinée avec l'équation de continuité, est un système d'équations différentielles partielles couplées qui peut être résolu par des méthodes numériques pour les systèmes multi-composants.

### 3.3.2 Choix de la base de données cinétiques

Les données cinétiques sont rassemblées dans une base sous forme de mobilités.

La mobilité atomique d'un élément B dans une phase est représentée en fonction de la température, de la pression et de la composition. Cette mobilité peut s'écrire [119] :

$$M_B = \frac{M^0_B}{RT} \exp(\frac{-Q_B}{RT})$$

$M_B^0$ : facteur de fréquence
$Q_B$ : énergie d'activation

$M_B^0$ et $Q_B$ sont dépendants en général de la composition, de la température et de la pression.

La dépendance en composition est décrite sous forme de polynôme de Redlich-Kister. Les paramètres de mobilités sont stockés dans les bases de données après une procédure d'optimisation incluant les informations expérimentales (coefficient d'interdiffusion $\mathrm{D}_{kj}^n$, de diffusion intrinsèque ${}^i\mathrm{D}_{kj}^n$...).

L'expression du facteur de proportionnalité $L'_{ki}$, mentionné dans la section précédente, permet de faire le lien entre le coefficient de diffusion d'une espèce $D_{kj}$ et sa mobilité :

$$L'_{ki} = \sum_{i=1}^{n} (\delta_{ik} - c_k V_i) c_i y_{va} M_i$$

$\delta_{ik}$ : symbole de Kronecker ($\delta_{ik}$=1 si $i = k$, sinon $\delta_{ik}$=0)
$V_i$ : volume molaire partiel de l'élément i
$y_{va}$ : fraction des sites vacants sur le sous-réseau où i se trouve
$M_i$ : mobilité de l'élément i si i est un interstitiel, sinon mobilité de l'élément i divisée par $y_{va}$ si i est en substitution

**Intérêt d'une base de mobilités :** Dans un système à n composants, il y a n mobilités et (n-1)$^2$ coefficients de diffusion, d'où un stockage de données plus rationnel.

Exemple de diffusion dans un système ternaire A, B et C :

— Traitement selon les lois de Fick :

$$\begin{cases} J_B = -D_{BB}\dfrac{\partial c_B}{\partial z} - D_{BC}\dfrac{\partial c_C}{\partial z} \\ J_C = -D_{CB}\dfrac{\partial c_B}{\partial z} - D_{CC}\dfrac{\partial c_C}{\partial z} \end{cases}$$

Matrice de quatre paramètres cinétiques :

$$\begin{pmatrix} D_{BB} & D_{BC} \\ D_{CB} & D_{CC} \end{pmatrix}$$

— En introduisant les mobilités :

$$\begin{cases} J_B = -M_B \dfrac{x_B}{V_m}\dfrac{\partial \mu_B}{\partial z} \\ J_C = -M_C \dfrac{x_C}{V_m}\dfrac{\partial \mu_C}{\partial z} \end{cases}$$

Deux mobilités $\mathrm{M}_B$ et $\mathrm{M}_C$ (A étant le solvant)

Les calculs cinétiques ont été effectués dans la suite de cette étude avec la base de mobilité commerciale MOB2 modifiée [121]. En effet, Liu *et al.* [122] ont proposé une réévaluation des coefficients de diffusion du Mn dans l'austénite en fonction de la concentration en Mn en se basant sur les travaux expérimentaux de Nohara et Hirano [123]. Les paramètres de mobilités calculés par Liu *et al.* [122] (Tableau 3.8) ont été introduits dans la base MOB2 par Emo *et al.* [124]. La Figure 3.19 montre l'évolution des coefficients de diffusion de Mn dans l'austénite en fonction de la composition en Mn pour les deux bases de données. Une augmentation de la valeur du coefficient de diffusion de Mn avec la teneur en Mn dans l'austénite est observée.

| Phase | Modèle | Mobilité | Paramètres |
|---|---|---|---|
| austénite cfc | $(Fe,Mn)_1(C,Va)_1$ | Mn | $\phi_{Mn}^{Fe:Va}$ = -246512,70 - 104,56 T<br>$\phi_{Mn}^{Mn:Va}$ = -212755,85 - 98,07 T<br>${}^{0}\phi_{Mn}^{Fe,Mn:Va}$ = -24655,58 + 25,32 T<br>${}^{1}\phi_{Mn}^{Fe,Mn:Va}$ = -32017,56<br>$\phi_{Mn}^{Mn:C} = \phi_{Mn}^{Mn:Va}$<br>$\phi_{Mn}^{Fe:C} = \phi_{Mn}^{Fe:Va}$ |

Tableau 3.8 – Paramètres de mobilités du Mn dans la phase cfc du système Fe-Mn-C d'après Liu *et al.* [122]

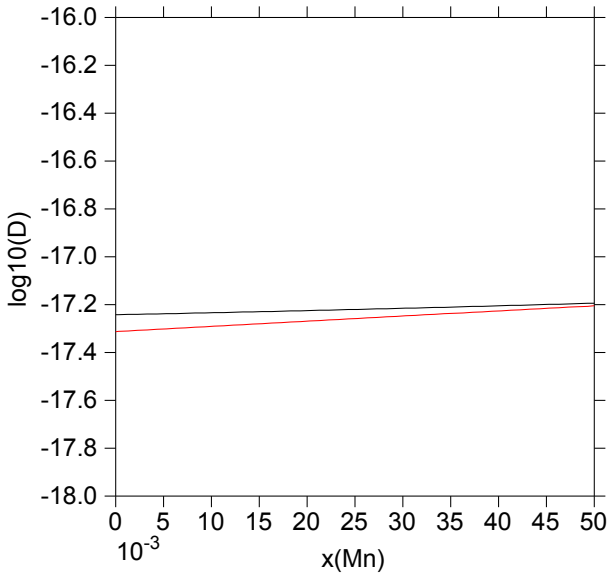



Figure 3.19 – Coefficient de diffusion de Mn dans l'austénite à 800°C en fonction de la fraction molaire de Mn. En noir : MOB2 modifié. En rouge : MOB2. D est exprimé en $m^2/s$.

### 3.3.3 Synthèse bibliographique sur la modélisation de la formation de l'austénite pendant un recuit dans le domaine intercritique

La formation de l'austénite, essentiellement sur des alliages Fe-Mn-C et en considérant différents états initiaux, durant un recuit intercritique, a été étudiée par plusieurs auteurs. C'est en effet pendant un recuit que sont générées des structures mixtes ferrite-austénite, cette dernière phase se transformant par trempe en martensite, qui composent les aciers biphasés "dual-phase". Les propriétés mécaniques de ces derniers (résistance mécanique, formabilité) sont dépendantes des proportions, de la distribution et de la teneur en C de la martensite.

Nous limitons cette présentation bibliographique aux études sur la formation de l'austénite par recuit dans le domaine intercritique à partir d'une structure martensitique et à la formation de carbures pendant l'étape de chauffage.

Wei *et al.* [125] ont étudié la croissance de l'austénite, pour des alliages Fe-0.1C-3Mn-1.5Si à structure initiale martensitique par recuit dans le domaine intercritique (690, 720 et 760°C). Les recuits ont été effectués en bain de sels (vitesse de chauffage de 100°C/s) pour des temps de maintien inférieurs à 1800 s (30 min). La fraction volumique de phase $\gamma$ est

déterminée par dilatométrie et par analyse d'image. Des petits grains (d'une centaine de nm) de $\gamma$ sont caractérisés entre les lattes de martensite et à l'intérieur. Les fractions d'austénite caractérisées à 720 et 760°C sont en excès par rapport aux fractions volumiques attendues à l'équilibre. Des simulations numériques (code de calcul Dictra, bases de données TCFE6 et MOB2) permettent de décrire le développement de l'austénite en trois étapes (Figure 3.20) :

— croissance de l'austénite, contrôlée par la diffusion de C dans la ferrite puis dans l'austénite ;
— croissance plus lente contrôlée par la diffusion des éléments substitutionnels dans la ferrite ;
— diffusion de ces éléments dans l'austénite jusqu'à atteindre la fraction d'équilibre.

On retrouve ici la présence de deux points d'inflexion sur la courbe de croissance de $\gamma$ lors du maintien dans le domaine intercritique d'aciers faiblement alliés telle que proposé antérieurement par Ågren [126] par des simulations numériques.

La fraction d'austénite en excès comparée à la valeur d'équilibre est attribuée par Wei *et al.* à cette diffusion lente par rapport à la vitesse de déplacement de l'interface. L'existence de ce maximum, s'il est supporté par les calculs, n'est cependant pas nettement identifiée par les expériences, puisque des longs temps de recuit n'ont pas été testés.

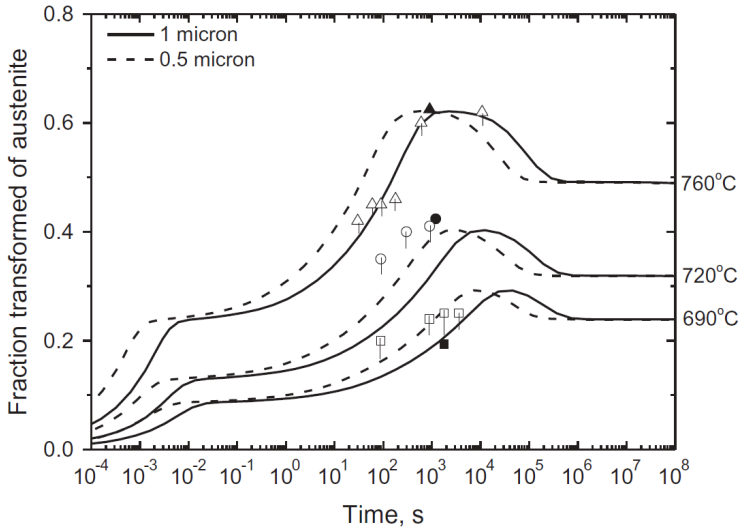



Figure 3.20 – Comparaison de la fraction volumique d'austénite mesurée expérimentalement et calculée pour deux tailles de cellules d'après Wei *et al.* [125]. Symbole plein : analyse par dilatométrie. Symbole vide : mesure par analyse d'image.

Nakada *et al.* [127] ont étudié différentes voies de formation de structures biphasées $\alpha/\gamma$ dans un acier Fe-4.96Mn-0.09C :

— soit en formant la ferrite à partir de l'austénite par austénitisation à 900°C puis recuit intercritique à 636°C ;
— soit par formation de $\gamma$ par recuit intercritique à 636°C à partir de la structure martensitique formée par trempe après austénitisation à 900°C.

La température de 636°C correspond à la température pour laquelle la force motrice pour les deux transformations est identique. Ils ont ainsi mis en évidence, par mesures de dilatation thermique, que la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ est très lente : la fraction de phase ferritique formée est très faible (entre 2 et 3%) même après 50 h de recuit, alors que la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma$ est plus rapide (environ 20 % d'austénite formée après 2 h de maintien). Leurs résultats

expérimentaux sont appuyés par des simulations cinétiques pour des tailles de cellules entre 0.2 (taille des lattes de martensite) et 30 $\mu$m (taille des grains d'austénite).

Luo *et al.* [128] ont étudié de façon similaire la croissance de l'austénite en partant d'une structure martensitique pour former une structure lamellaire sur des aciers Fe-0.2C-5Mn recuits à 650°C pour des temps de maintien allant jusqu'à 144 h. La vitesse de chauffage est estimée à environ 50°C/s. Des précipités de cémentite sous forme de bâtonnets (diamètre moyen 70 nm, longueur moyenne 170 nm) sont identifiés dans la matrice martensitique après 1 min de maintien, avec une proportion maximum pour 5 min de maintien et une décroissance significative au bout d'une heure. La teneur en Mn de la cémentite est de l'ordre de 15-25% Mn. La fraction d'austénite augmente quasiment linéairement en fonction de log temps de maintien pour se stabiliser autour de 12 de maintien (Figure 3.21).

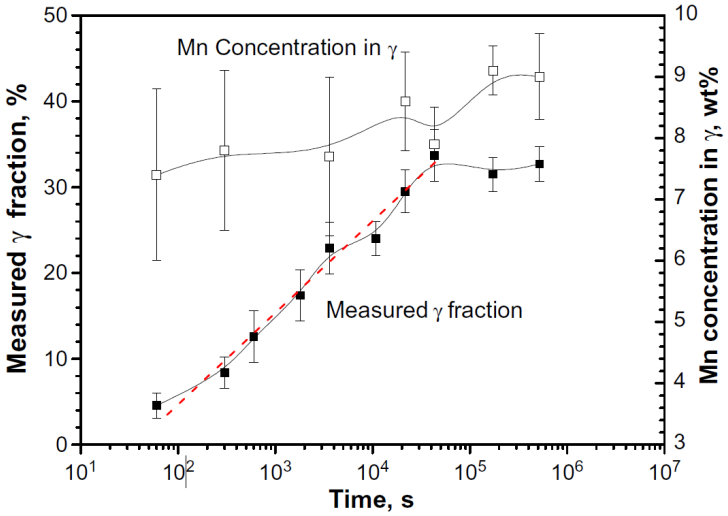



Figure 3.21 – Évolution de la fraction volumique d'austénite mesurée expérimentalement et de la teneur en Mn dans l'austénite d'après Luo *et al.* [128].

Deux types de simulations numériques sont proposés (code de calcul Dictra, bases de données TCFE6 et MOB2) :

— Croissance de $\gamma$ aux lattes de martensite (Figures 3.22 et 3.23) :
  Les résultats expérimentaux sont raisonnablement en accord avec les calculs en optimisant ces derniers à partir des conditions initiales reproduisant les mesures expérimentales après 1 min de maintien.
  Les différentes étapes de croissance de $\gamma$ sont aussi décrites mais si un maximum de fraction de $\gamma$ avant la valeur d'équilibre est prévu par le calcul, il n'est pas identifiable sur les résultats expérimentaux en raison de la marge d'incertitude des mesures.
— Croissance de $\gamma$ à l'interface ferrite / cémentite :
  Le schéma de calcul décrit uniquement l'évolution de l'interface cémentite / austénite selon une géométrie cylindrique. Il est démontré que cette croissance est très lente dû à la dissolution lente de la cémentite. C'est donc le premier mode de formation de $\gamma$ exposé qui contribue majoritairement à la fraction volumique d'austénite formée pendant le recuit. Mais ceci peut expliquer les teneurs en Mn mesurées dans $\gamma$, plus élevées que prévu par le premier calcul, et qui stabilise $\gamma$.

Deux études récentes décrivant à la fois expérimentalement et par le calcul les mécanismes

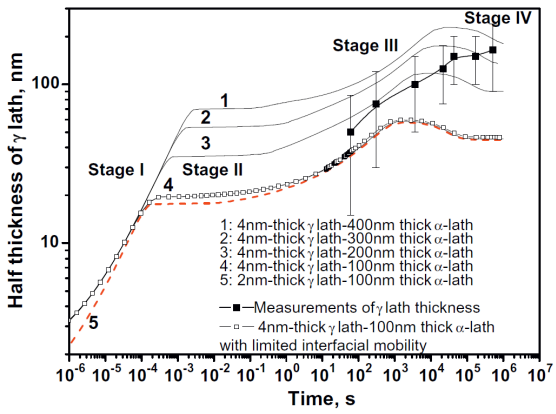



Figure 3.22 – Comparaison des mesures expériementales et résultats de calculs d'après Luo *et al.* [128] de la croissance de $\gamma$ pour une cellule de 2-4 nm $\gamma$ (0.22C-5.7Mn) et de 100-400 nm $\alpha$ (0.2C-4.7Mn) à 650°C.

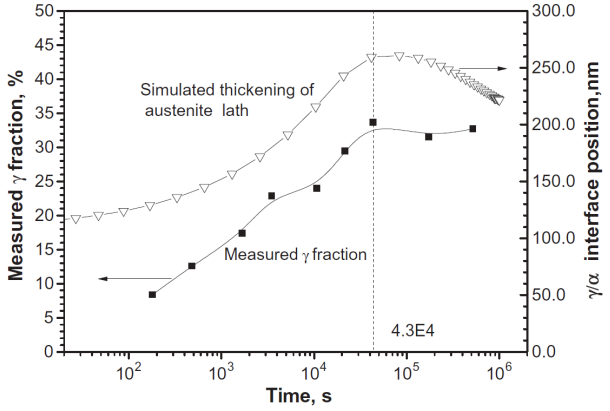



Figure 3.23 – Comparaison des fractions d'austénite mesurées et de l'épaisseur calculée des lattes d'austénite en fonction du temps de maintien à une température de recuit de 650°C d'après Luo *et al.* [128]. Cellule composée de $\gamma$ (épaisseur 100 nm, 0.59C-7.4Mn) et $\alpha$ (épaisseur 400nm, 0.18C-4.6Mn).

de formation de l'austénite pendant un recuit intercritique à l'interface entre des carbures sphériques et une matrice ferrite.

Lai *et al.* [129] considèrent des nuances d'aciers Fe-0.1C-3.5Mn pour des températures de recuits de 700, 720 et 740°C. La vitesse de chauffage est estimée à 10°C/s. La durée de maintien maximum des recuits est de $10^4$ s (3 jours). L'état initial est un échantillon recuit à 550°C pendant une durée de 72 h présentant de la cémentite sphéroïdale (rayon d'environ 100 nm) entourée par de la ferrite. Les fractions volumiques ont été déterminées par analyse d'images, une caractérisation par MET a permis de mesurer les compositions des phases et la distribution en C a été analysée par nanoSIMS. Différents mécanismes sont proposés selon les teneurs en Mn de la cémentite. Deux étapes dans le mécanisme de croissance de l'austénite sont décrites pour une cémentite à 25% en Mn : une étape de croissance liée à la partition de l'élément Mn dans la ferrite, et une étape contrôlée par la diffusion de Mn dans l'austénite jusqu'à la valeur de l'équilibre. Dans le cas d'une cémentite à 7% en Mn, une étape supplémentaire est décrite au début du processus pour laquelle la croissance de $\gamma$ est contrôlée par la diffusion du carbone dans l'austénite.

Emo *et al.* [124] ont simulé la croissance de l'austénite dans un alliage quaternaire Fe-0.2C-5Mn-2Al. L'état initial considéré, cémentite sphéroïdale (taille moyenne 20 nm) dans une matrice de ferrite, est celui d'un échantillon recuit à 670°C à une vitesse de chauffe de 1°C/s puis trempé. La composition intiale de la cémentite mesurée par MET (EDX), est de 30% Mn. Les simulations décrivent les résultats de maintiens isothermes à 720°C jusqu'à des durées de 300 s par chauffage depuis 670°C à une vitesse de 1°C/s. L'influence des paramètres temps et température de maintien est étudiée. Il est montré qu'Al n'a pas d'influence sur la cinétique de croissance de $\gamma$.

Pour notre étude, il s'agit de décrire l'évolution de la croissance de l'austénite pour des longues durées de maintien pour des alliages du système quaternaire Fe-Mn-Al-C et de confirmer les durées de maintien isotherme choisies pour la caractérisation de l'équilibre thermo-

dynamique. Différentes approches ont été employées pour la modélisation, qui sont décrites dans les paragraphes qui suivent.

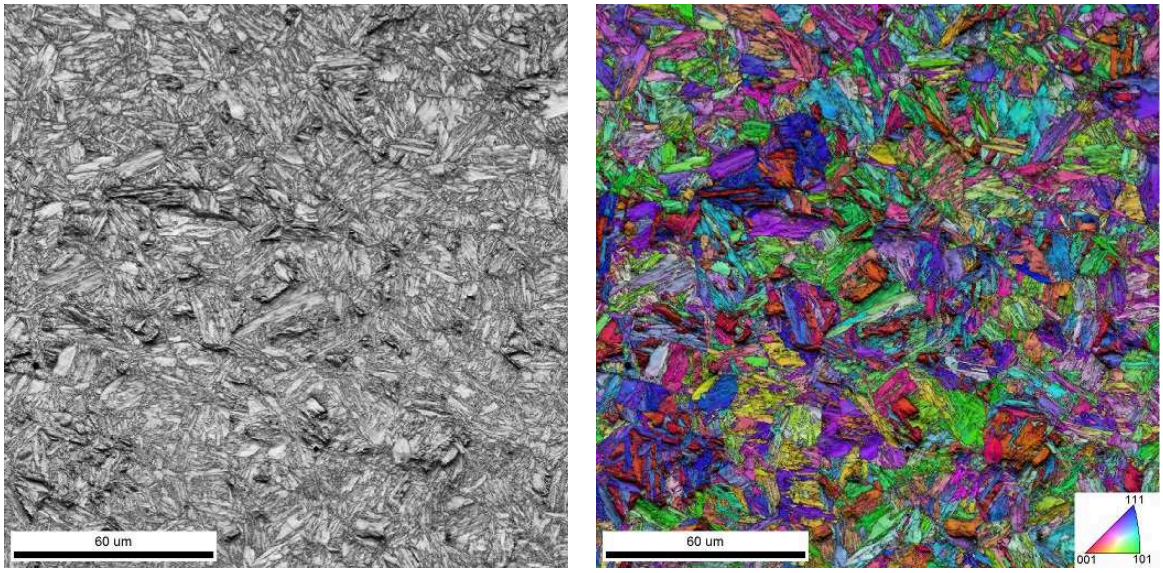
### 3.3.4 Approche 1 : Modélisation de la formation de l'austénite à partir de la martensite

#### a Choix des paramètres pour le modèle

Nous allons étudier l'évolution des phases dans l'alliage A5 de composition Fe-5.1Mn-2.09Al-0.2C, laminé à chaud à 1150°C puis trempé, chauffé jusqu'à 800°C avec des temps de maintien allant jusqu'à 120 jours. La cémentite n'est pas prise en compte dans cette approche.

***Description de la microstructure initiale :***

La microstructure observée, après le laminage à chaud et la trempe, est une martensite en lattes (voir Section 3.1.1 Figure 3.2). Des analyses EBSD (Figure 3.24) ont été effectuées afin d'obtenir l'orientation cristallographique des lattes de martensite et leur dimension caractéristique. Il est possible qu'une couleur corresponde à un paquet de lattes de martensite et non pas à une latte unique. La distribution statistique des largeurs de ces lattes de martensite est représentée sur la Figure 3.25. Il y a un nombre important de lattes comprises entre 2 et 4 $\mu$m de largeur. Et on peut noter que très peu sont supérieures à 10 $\mu$m de large. À partir de ces mesures, la taille caractéristique choisie pour la cellule de calcul est de 3 $\mu$m.




(a) (b)

Figure 3.24 – Clichés EBSD d'un échantillon de la nuance A5 après laminage à chaud à 1150°C et trempe

***Déclaration des phases :***

Pour les calculs, la martensite est assimilée à de la ferrite (structure cristallographique cubique centrée). En effet, la martensite n'est pas décrite dans les bases de données cinétiques. Cependant, la diffusion dans la martensite est différente à cause des défauts de structure et de

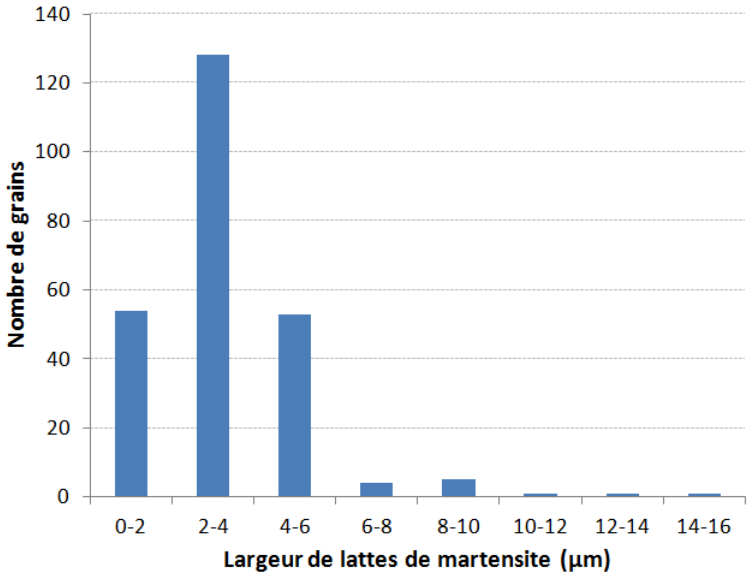



Figure 3.25 – Répartition des largeurs des lattes de martensite déduites des images présentées en Figure 3.24

la déformation conduite par le changement de la structure cubique en tétragonale. Dimitrieva *et al.* [130] ont proposé une modification de la description des paramètres cinétiques de la ferrite. Ces auteurs ont montré que la diffusion de Mn dans la martensite est plus élevée que dans la ferrite. Ils ont proposé de multiplier les mobilités de Mn par un facteur 45 pour reproduire les résultats des analyses chimiques quantitatives (par sonde atomiques) de part et d'autre d'une interface martensite / austénite (jusqu'à 27% Mn dans la zone interfaciale de 20 nm pour $\gamma$ et 3%Mn du côté de la martensite, après un recuit de 50 h à 450°C pour un acier à 12.2% Mn). D'autres données pour d'autres compositions d'alliages seraient cependant nécessaires pour pouvoir redécrire en conséquence les paramètres de mobilité de Mn dans la martensite.

Au cours des calculs, l'austénite peut germer à la surface de la martensite. Nous la déclarons comme "inactive" au début de la simulation, c'est-à-dire qu'elle ne germera et ne se développera que lorsque la force motrice de germination sera suffisante (typiquement, supérieure à une valeur prédéfinie de $10^{-5}RT$ J/mol).

***Principe du calcul :***

Le système considéré est un système fermé constitué d'une cellule de taille fixée qui contient deux régions dans lesquelles le problème de diffusion est traité, chacune représentant une phase, austénite et martensite respectivement. La taille de ces régions peut croître ou diminuer au cours du temps. Les deux régions sont séparées par une interface mobile, au niveau de laquelle on fait l'hypothèse d'équilibre local. Pour une transformation de phases entre une phase $\alpha$ et une phase adjacente $\beta$, le bilan de masse conduit à l'équation des bilans de flux à l'interface mobile :

$$J_k^\alpha - J_k^\beta = \nu^\alpha c_k^\alpha - \nu^\beta c_k^\beta$$

$$\text{k} = 1,...\text{n}$$

$\nu^\alpha$ : vitesse de migration de l'interface mesurée dans le référentiel local attaché à la phase
$c_k^\alpha$ : concentration en élément k dans la phase $\alpha$ proche de l'interface
$J_k^\alpha$ : flux de diffusion de chaque côté de l'interface

En supposant qu'un équilibre local est atteint au niveau de l'interface, on peut alors résoudre les équations de diffusion dans chaque phase puis calculer la vitesse de migration de l'interface. La Figure 3.26 montre un exemple d'un équilibre local dans un système binaire avec la croissance de la phase $\alpha$ dans la phase $\beta$ à une température donnée. L'hypothèse d'équilibre local implique qu'il n'y a pas de différence de potentiel chimique au sein de la phase (égalité des potentiels chimiques de chacun des éléments : $\mu_i$) et que la composition en chacun des éléments du système considéré est évaluée à partir des données thermodynamiques. La vitesse de transformation est alors contrôlée par le transport d'éléments au travers de l'interface sans prendre en compte des effets liés à la courbure d'interface ou aux contraintes élastiques : c'est le modèle avec interfaces mobiles (Figure 3.27).

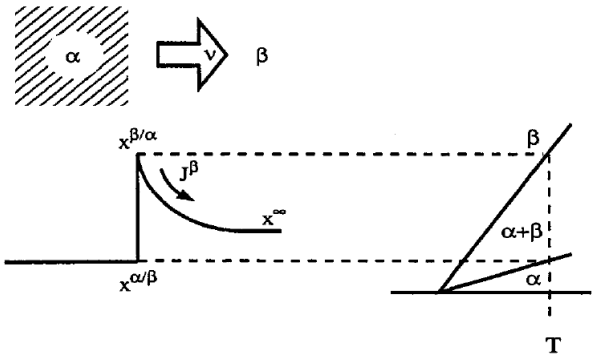



Figure 3.26 – Équilibre local dans un système binaire [119]. À gauche : profil de concentration. À droite : diagramme de phase

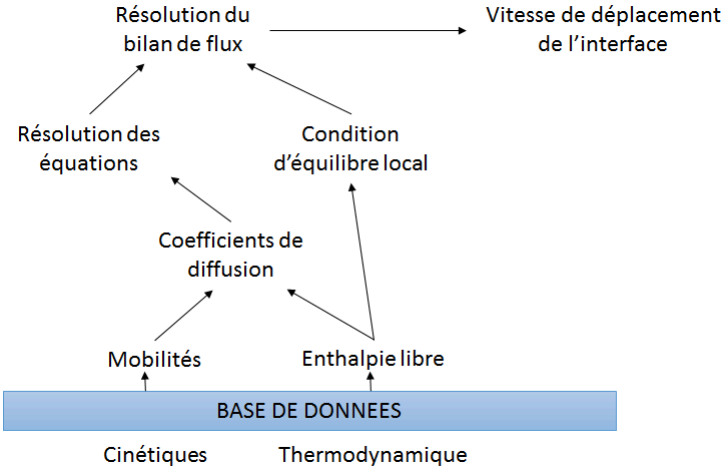



Figure 3.27 – Schéma de calcul pour un modèle avec interface mobile

Par référence à la microstructure observée, le problème est traité selon une géométrie plane. La Figure 3.28 schématise les paramètres choisis pour le modèle.

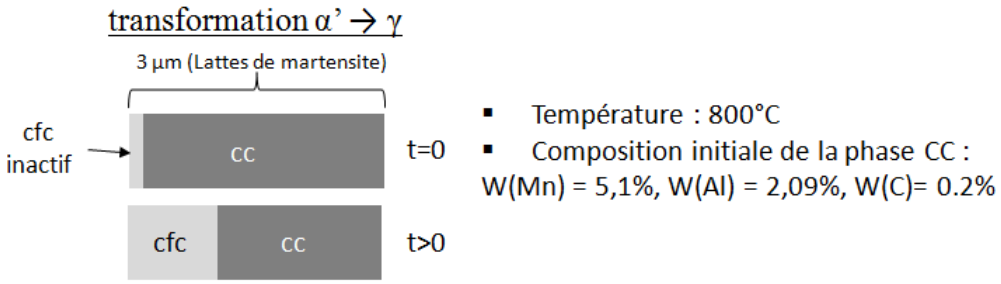



Figure 3.28 – Schématisation des conditions utilisées pour la modélisation dans le cas de l'approche 1 (transformation $\alpha' \rightarrow \gamma$)

### b Résultats

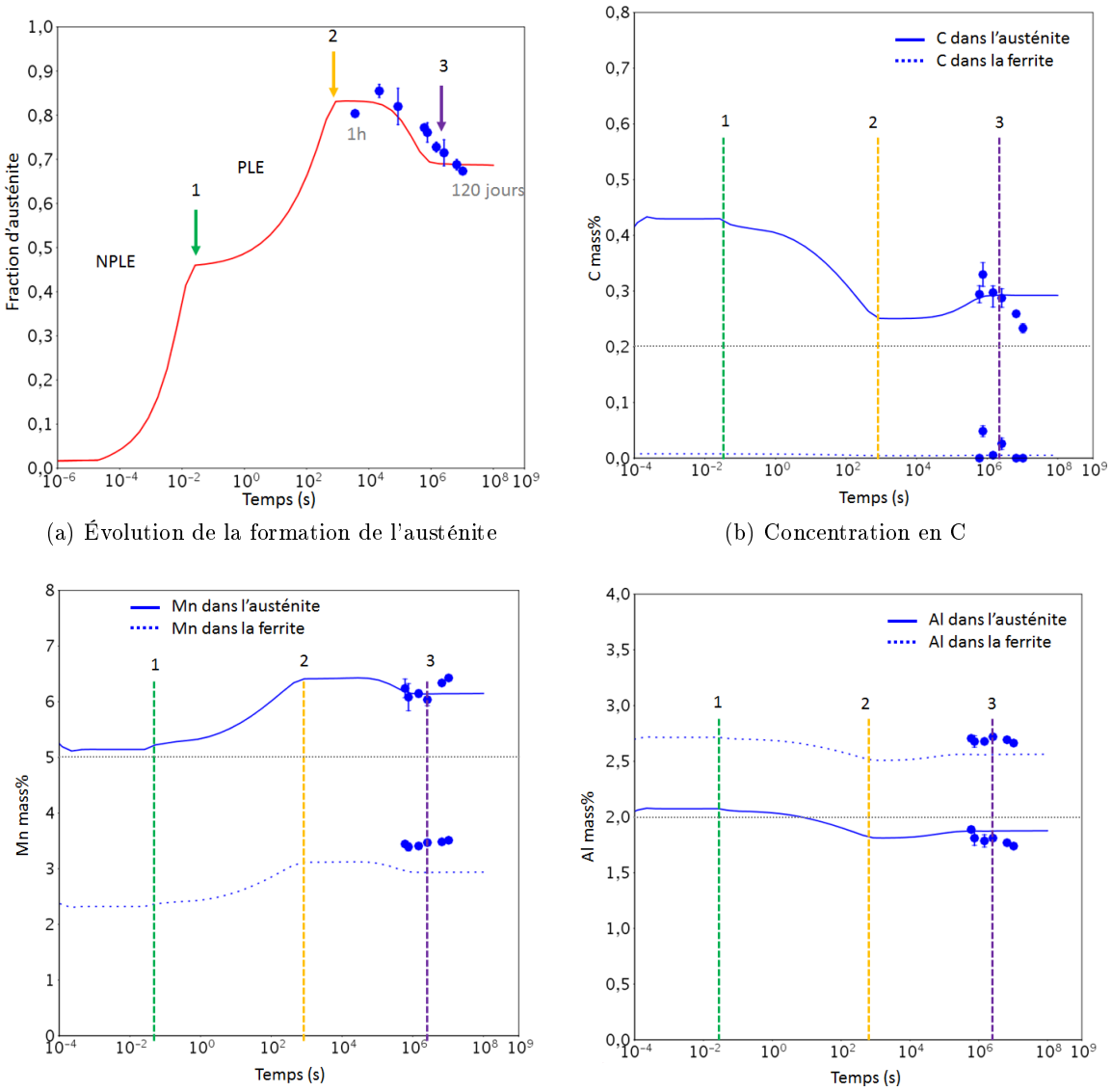
La comparaison entre les données expérimentales et les résultats calculés par ce modèle est présentée sur la Figure 3.29a pour l'évolution de la fraction d'austénite en fonction du temps et sur les Figures 3.29b, 3.29c et 3.29d pour l'évolution de la concentration en C, Mn et Al en fonction du temps. L'évolution de la fraction d'austénite peut se décomposer en plusieurs régimes, que nous retrouvons dans les modélisations proposées par plusieurs auteurs [125] [127] [128] sur d'autres compositions d'alliages.

Les étapes observées correspondent à différents phénomènes (Figure 3.29) :

— Avant le point 1 : la proportion d'austénite qui se forme entre les lattes de martensite croît rapidement jusqu'à environ 48%. La croissance de l'austénite est contrôlée par la diffusion rapide de C dans la ferrite puis dans l'austénite. La composition en C est quasiment uniforme dans chacune des phases. C'est une étape de diffusion sans partition (NPLE : Non Partitioning Local Equilibrium).

— Entre les points 1 et 2 : c'est un régime où la croissance de l'austénite est contrôlée par la diffusion de Mn et Al (PLE : Partitionning Local Equilibrium) La variation de la fraction d'austénite est alors marquée par un point d'inflexion puis croît rapidement jusqu'à un maximum d'environ 80%. Les profils de concentration (Figure 3.30) pour 150 s de maintien mettent en évidence un partage de Mn et Al entre la ferrite et l'austénite avec un pic de concentration proche de l'interface, la diffusion de Mn et Al dans $\alpha$ étant plus rapide. La teneur en C dans $\gamma$ diminuent très vite, 43% au point 1 et 24% au point 2 (Figure 3.30a). Les profils de concentration en Mn et Al (Figures 3.30b et 3.30c) à $t = 1,7.10^3$ s (point 2), lorsque la fraction d'austénite approche sa valeur maximale, montrent que la concentration en Mn et Al dans $\gamma$ n'est pas uniforme.

— Entre les points 2 et 3 : Le maximum de fraction d'austénite au point 2 ne correspond pas à la valeur d'équilibre. On observe toujours un gradient de concentration en Mn et Al tant que la fraction d'austénite décroît jusqu'au point 3. La fraction d'austénite atteint alors sa valeur d'équilibre de 68%, conforme au calcul thermodynamique. La concentration en Mn et Al, au bout d'un temps de maintien de $1{,}7.10^6$ ($\simeq$ 20 jours), est alors uniforme dans les deux phases. Entre les points 2 et 3, les teneurs en Mn et Al ont évolué dans la ferrite de 3.11% à 2.9% et de 2.5% à 2.55% respectivement, et dans l'austénite de 6.41% à 6.13% et 1.8% à 1.87% respectivement. Pour la configuration et la taille modélisée (3 $\mu$m), cela correspond à une largeur d'austénite formée de 2 $\mu$m à l'équilibre.




(a) Évolution de la formation de l'austénite

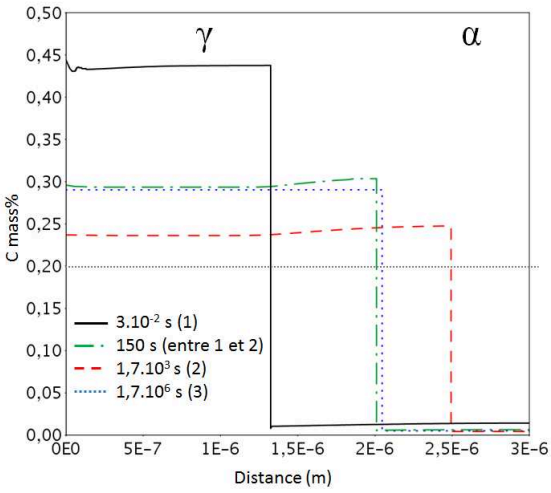
(b) Concentration en C

(c) Concentration en Mn

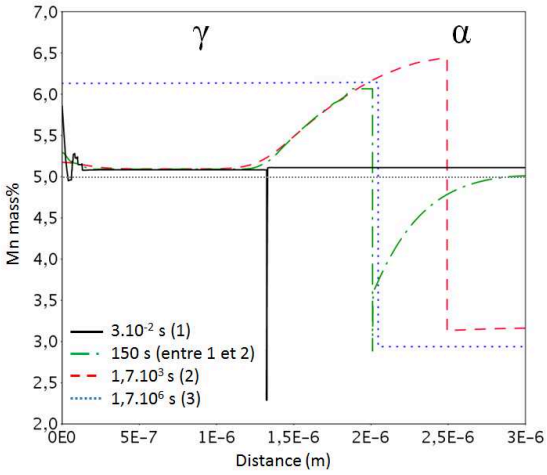
(d) Concentration en Al

Figure 3.29 – Résultats des calculs selon les conditions décrites en Figure 3.28. Évolution en fonction du temps (a) de la fraction d'austénite et (b) de la concentration en C, (c) en Mn et (d) en Al à l'interface $\alpha/\gamma$ avec comparaison des données expérimentales établies sur des échantillons de la nuance A5 recuits à 800°C pendant des durées variant entre 1 h et 4 mois. Les traits pointillés horizontaux représentent les compositions initiales en C, Mn et Al.

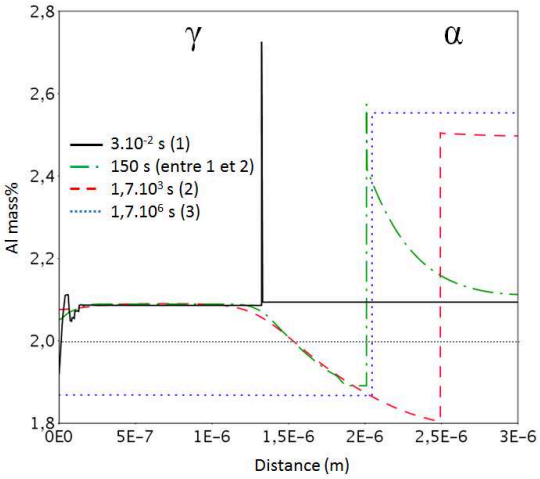
Nos résultats expérimentaux sont superposés avec les calculs en Figure 3.29. Les concentrations mesurées en Mn, Al et C dans l'austénite et dans la ferrite sont relativement en bon accord avec les calculs. Nous confirmons expérimentalement que la fraction volumique d'austénite passe par une valeur maximum avant de décroître à sa valeur à l'équilibre thermodynamique pour de longs temps de maintien. Expérimentalement, le maximum de fraction d'austénite est de 85% (83% par le calcul) pour un temps de maintien à 800°C de 6h ($\simeq$ 30 min par le calcul) et l'équilibre est atteint au bout d'une vingtaine de jours (20 jours par le calcul), la fraction d'austénite valant alors en moyenne 70% (68% par le calcul) avec une variation de $\pm$ 3% entre 20 et 120 jours de maintien.




(a)




(b)




(c)

Figure 3.30 – Profils de concentration calculés de (a) C, (b) Mn et (c) Al en fonction de la distance dans la cellule pour la nuance A5 à une température de 800°C pour différents temps de $3.10^{-2}$ s, 150 s, $1.7.10^{3}$ s et $1.7.10^{6}$ s correspondant aux points 1, entre 1 et 2, 2 et 3 de la Figure 3.29. Les traits pointillés horizontaux représentent les compositions initiales en C, Mn et Al.

Le changement du sens de déplacement de l'interface peut s'expliquer par la diffusion des espèces substitutionnelles Mn et Al, plus lente dans $\gamma$ que dans $\alpha$ (Figure 3.31), pour atteindre la valeur d'équilibre.

L'existence d'un maximum de fraction d'austénite, avant d'atteindre la valeur d'équilibre, a été noté par Wei *et al.* [125] dans des alliages Fe-0.1C-3Mn-1.5Si (Figure 3.20) et par Luo *et al.* [128] dans des alliages Fe-4.72Mn-0.2C (Figure 3.21) à partir de modélisations réalisées mais cependant, comme expliqué dans la section 3.3.3, ce maximum n'est pas directement observé à partir de leurs mesures expérimentales.

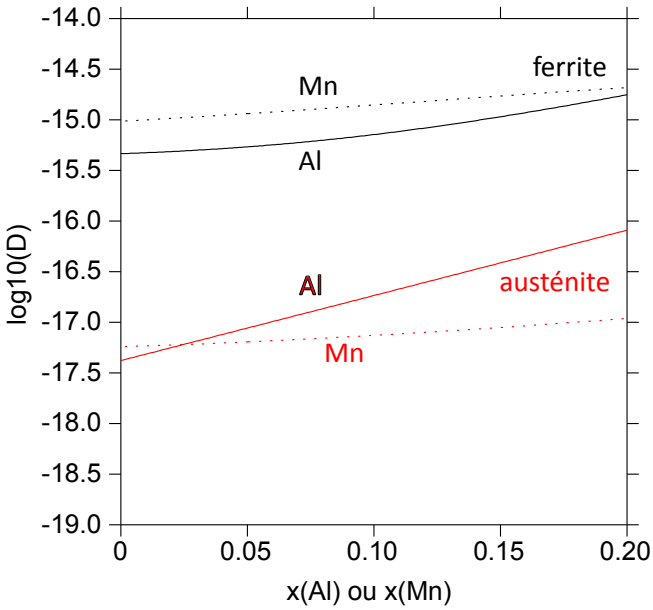



Figure 3.31 – Coefficient de diffusion de Mn et Al dans la ferrite et l'austénite à 800°C de la nuance A5. D est en $m^2/s$.

### c Influence des paramètres choisis pour le calcul sur les résultats de modélisation

— Influence de la taille de cellule : Des calculs ont été effectués pour une taille de cellule comprise entre 1 et 10 $\mu$m (Figure 3.32). Cela correspond à la répartition préférentielle des largeurs de lattes de martensite caractérisées en Figure 3.25. Le maximum est déporté vers des temps plus courts et la valeur d'équilibre est atteinte plus rapidement lorsque la taille de la cellule diminue sans qu'il y ait une influence sur la fraction d'austénite maximale.

— Influence des teneurs en C de la composition initiale : On a cherché à évaluer, par le calcul, l'influence des fluctuations possibles en C car ces teneurs étant faibles, l'incertitude de mesure est plus importante. Les calculs ont été faits pour une teneur en C comprise entre 0.18 et 0.22% (Figure 3.33). On observe une différence de 0.6% entre les valeurs sur la fraction d'austénite maximale et à l'équilibre. Dans le cas de 0.18C, la fraction d'austénite à l'équilibre est de 65% et pour 0.22C de 71%.

— Influence des teneurs en Al et Mn de la composition initiale : La Figure 3.34 montre

les calculs réalisés pour des teneurs en Al de 2.05, 2.09 et 2.15%. La dispersion observée en Al est de moins de 2% pour un écart de 0.05% sur la composition en Al.
Des calculs ont été également effectués pour une teneur en Mn de 5.05, 5.1 et 5.15% (Figure 3.35). On remarque que les valeurs à l'équilibre de la fraction d'austénite calculée sont de 68 et 69% pour 5.05 et 5.15% de Mn. La différence observée est de moins de 1% par rapport au résultat calculé pour la nuance A5.

L'incertitude sur les valeurs dosées des différents éléments d'alliages pour la nuance A5 n'est donc significative que pour C.

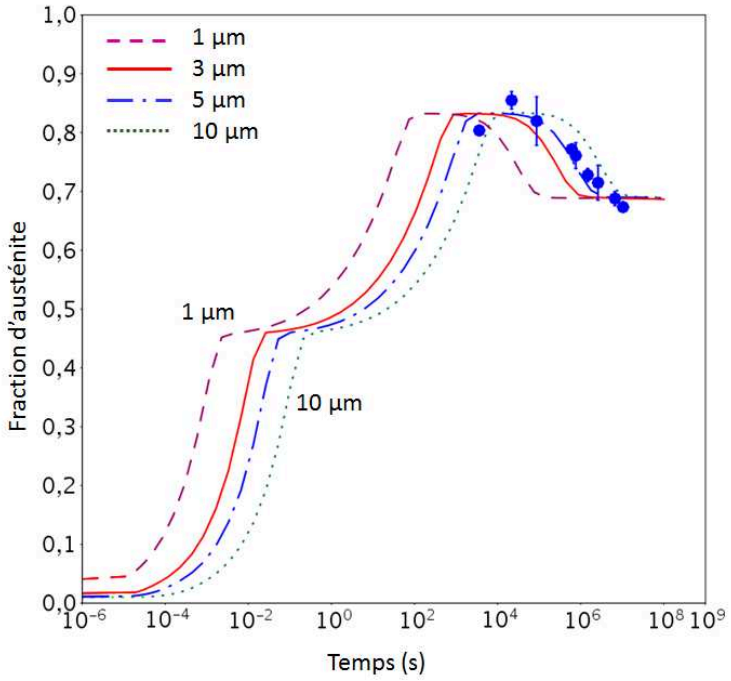



Figure 3.32 – Influence de la taille de cellule.

### d Synthèse sur l'approche 1

Cette approche est basée sur un modèle simplifié mais qui permet de comprendre les mécanismes et de conforter les observations expérimentales en composition et en fraction de phases. On remarque que la cinétique de formation des phases est fortement influencée par la taille de cellule choisie. Les variations de la teneur en C dans la gamme des incertitudes de mesures, de l'ordre de 0.04% en C, impacte d'environ 0.6% la valeur de la fraction d'austénite maximale et à l'équilibre.

Par extension, ce modèle est appliqué à deux autres nuances A1 et A2 (alliage du groupe 1), pour lesquelles nous avons observé la même structure martensitique après laminage à chaud et trempe et qui présentent une structure biphasée $\alpha$ et $\alpha'$ après recuit à 800°C et trempe. Les calculs sont regroupés sur la Figure 3.36. Le temps de maintien choisi pour la nuance A5, d'environ 20 jours selon l'analyse précedente, est représenté par une droite verticale. Les calculs conduits sur les nuances A1 et A2 justifient ce temps de maintien pour ces deux nuances également. La valeur de la fraction d'austénite à l'équilibre pour la nuance A2 est de 91% (96% expérimentalement) et de 45% (51% expérimentalement) pour la nuance A1.

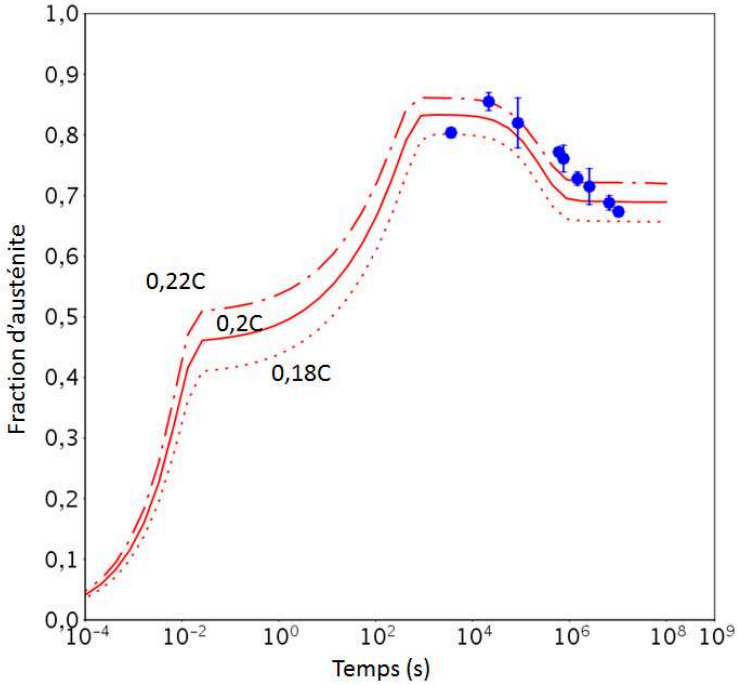



Figure 3.33 – Influence des teneurs en C dans la gamme d'incertitude des mesures.

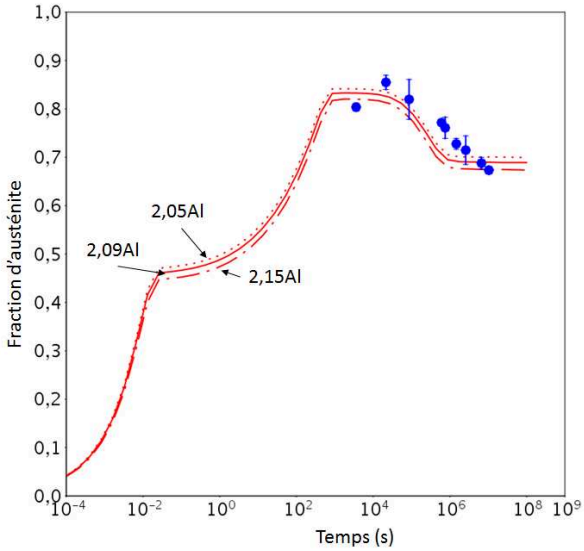



Figure 3.34 – Influence des teneurs en Al dans la gamme d'incertitude des mesures.

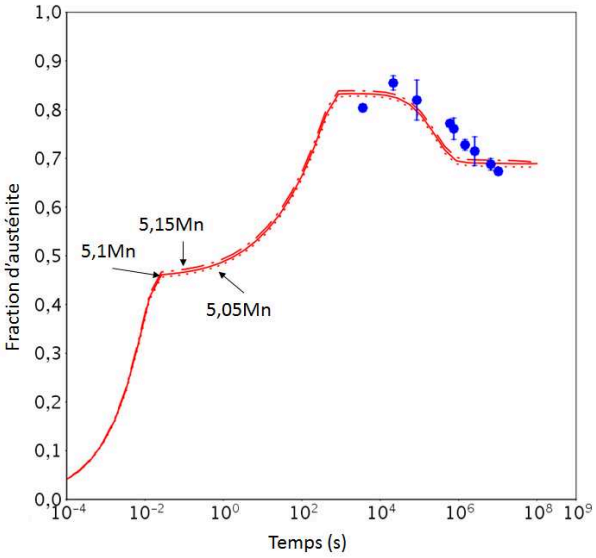



Figure 3.35 – Influence des teneurs en Mn dans la gamme d'incertitude des mesures.

### 3.3.5 Approche 2 : Prise en compte de la formation / dissolution de cémentite

#### a Choix des paramètres du modèle

La vitesse de chauffe dans les fours à résistance est d'environ 0.5°C/s, ce qui est relativement lent. Dans la section 3.2, nous avons pu observer sur les microstructures d'échantillons d'alliages de nuance A5, la présence de bâtonnets de cémentite de largeur 10 à 50 nm (Figure 3.14) entourés de martensite après chauffage à 530°C suivi d'une trempe. La dissolution de

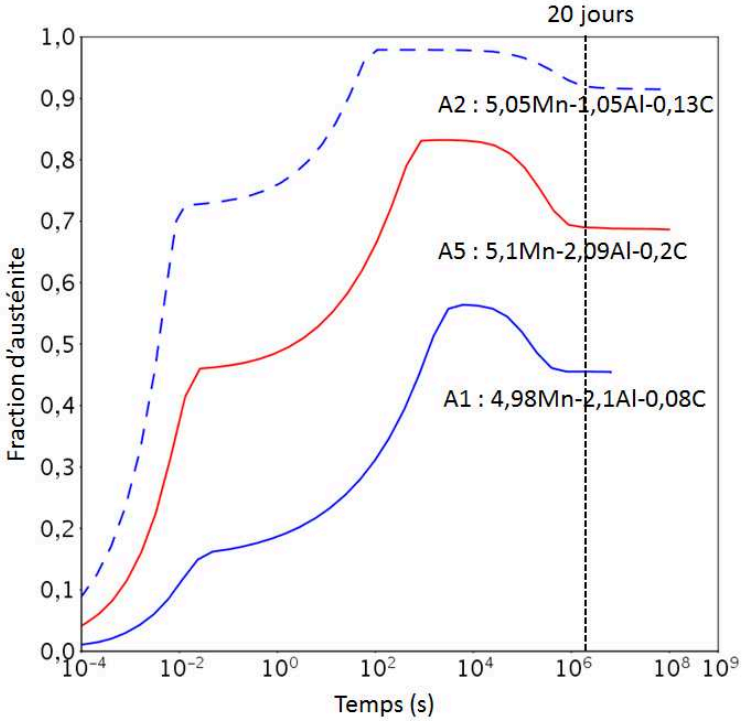



Figure 3.36 – Comparaison des résultats calculés à 800°C sur les nuances A1, A2 et A5.

la cémentite, enrichie en C et Mn, peut constituer une zone de précipitation préférentielle de l'austénite, qui peut donc se développer à l'interface cémentite / martensite.

Une modélisation simplifiée, se rapprochant du modèle proposé par Luo *et al.* [128] et résumée en Figure 3.37, est considérée dans cette deuxième approche pour laquelle on décrit la dissolution de la cémentite au profit de l'austénite. La géométrie cylindrique est dictée par la morphologie en bâtonnets observée pour la cémentite. Un tube d'austénite (déclarée comme phase active) entoure la cémentite et des tailles d'anneaux de $\gamma$ entre 2 et 100 nm ont été considérées. La composition de la cémentite est tirée de l'étude de Emo *et al.* [124] qui ont dosé la cémentite dans un échantillon d'un alliage Fe-5Mn-2Al-0.2C (nuance A5) après recuit à 670°C, et mentionne des teneurs de Mn de l'ordre de 30%. L'étude de Luo *et al.* [128] considère une teneur en Mn de l'ordre de 10%.

Nous prenons en compte Al et Mn dans la description thermodynamique de la cémentite $(Al,Fe,Mn)_3C$ dans la base PrecHiMn. Les paramètres de mobilités de Mn et Al dans la cémentite ont été introduits dans la description cinétique [124]. Cependant il n'y a pas de données expérimentales pour caler ces paramètres, aussi les valeurs attribuées résultent d'un choix arbitraire.

### b Résultats

Les résultats obtenus sont présentés en Figure 3.38. La dissolution de la cémentite n'est pas effective pour une largeur d'austénite de 2 nm. Lorsque la largeur du tube d'austénite est fixée à 100 nm, la dissolution de la cémentite est d'autant plus rapide que le diamètre de cette dernière phase diminue (autour de $10^{-3}$ s pour une taille de 10 nm et plus de $10^4$ s pour une taille de 50 nm). La dissolution est aussi accélérée par des teneurs en Mn de la cémentite moins élevées.

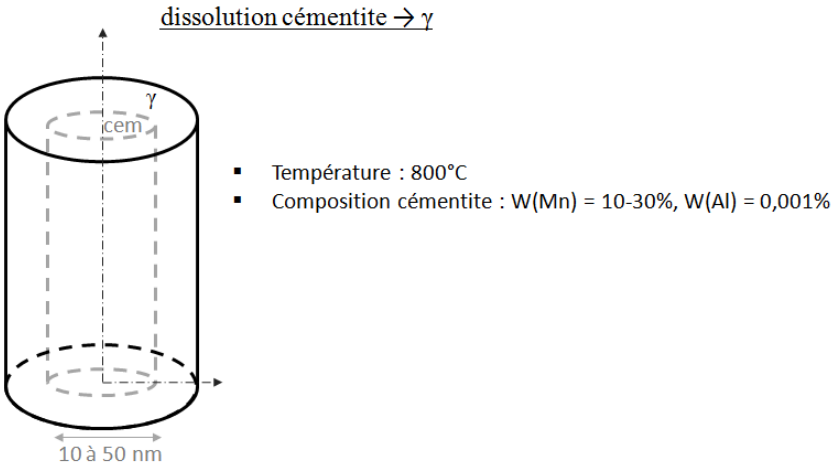



Figure 3.37 – Schématisation des conditions utilisées pour la modélisation de l'approche 2.

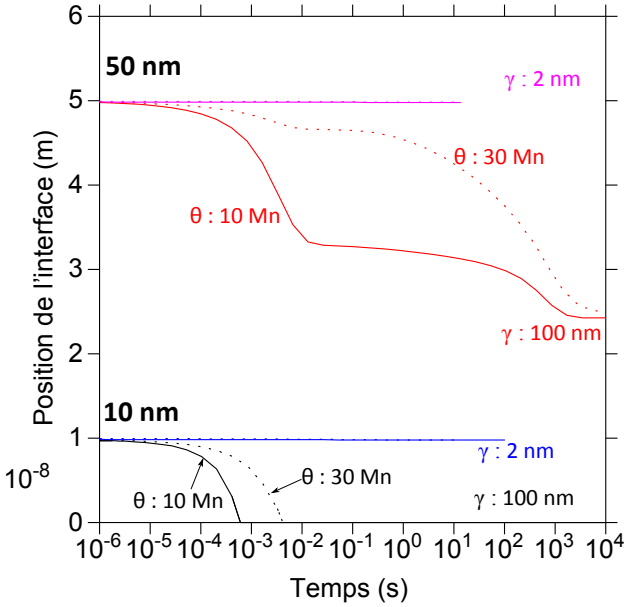



Figure 3.38 – Simulation de la dissolution de la cémentite $\theta$ au profit de l'austénite pour une température de 800°C. Traits pleins : 10% en Mn dans la cémentite. Traits pointillés : 30% en Mn dans la cémentite. Diamètres des bâtonnets de cémentite de 10 et 50 nm.

Des essais en bain de sels réalisés selon le même protocole que décrit dans le paragraphe 3.2, ont permis d'obtenir des échantillons recuits à 800°C pour des temps très courts de 10 s (Figure 3.39), depuis un état initial trempé à 530°C (rampe à 0.3°C/s jusqu'à cette température). On observe sur les images MEB de petits précipités qui correspondraient à la cémentite et qui ne sont pas plus présents dans l'échantillon maintenu 100 s (Figure 3.15). Ceci conforte qualitativement les résultats du calcul selon lesquels $\theta$ est encore présent pendant le maintien isotherme puis se dissout progressivement.

Néanmoins, des caractérisations supplémentaires seraient nécessaires pour préciser l'évolution de la taille des précipités entre les températures de 530°C et les premiers instants de maintien isotherme à 800°C, et la composition de la cémentite.

De la même façon, Luo *et al.* [131] ont observé dans un acier Fe-0.17C-4.72Mn, chauffé à 300°C/s jusqu'au domaine intercritique à 650°C une durée maximum de 5 min depuis un état martensitique, la formation de cémentite puis la formation d'austénite à l'interface cémentite / ferrite en même temps que la dissolution progressive de la cémentite. Les vitesses de chauffage sont nettement plus importantes que dans notre étude.

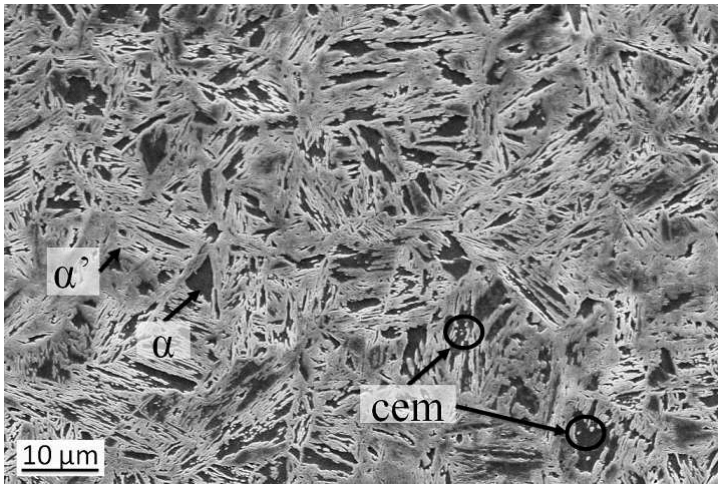



Figure 3.39 – Images MEB en électrons secondaires pour un échantillon de la nuance A5 800°C maintenu 10 sec à 800°C - Finition Nital 2%.

#### c Synthèse sur l'approche 2

Cette approche est un modèle simplifié qui rend compte du développement de $\gamma$ à l'interface de $\theta$ qui se forme lors de la montée en température. On obtient une description préliminaire de la dissolution progressive de $\theta$ sur le palier isotherme à 800°C. Ce modèle dépend de la taille et la composition de $\theta$, et ce sont des données que nous n'avons pas caractérisées expérimentalement. Il faut prendre en compte l'autre interface $\gamma/\alpha$ non décrit dans ce modèle, en plus de l'interface $\theta/\gamma$.

### 3.3.6 Approche 3 : Modélisation de la formation de l'austénite à l'interface cémentite / martensite

#### a Choix des paramètres du modèle

Le principe de calcul est le même que dans le cas de l'approche 1. L'austénite, entre la cémentite et la ferrite, est considérée comme phase "active" de largeur très faible (2 nm) pour éviter des problèmes de convergence. Le rayon total choisi représente la distance moyenne entre les particules de cémentite. La composition de la cémentite, de l'ordre de 30% Mn et $1.10^{-3}$%, est celle mesurée par Emo *et al.* [124], comme vu dans l'approche 2. La taille de la ferrite est déterminée par un bilan de masse. La Figure 3.40 résume les conditions utilisées.

#### b Résultats

La fraction d'austénite formée en fonction du temps de maintien à 800°C est présentée en Figure 3.41. Les résultats obtenus après recuit en bain de sels à partir d'un état cémentite / martensite (issu de la trempe après chauffage interrompu à 530°C) et après recuits en four

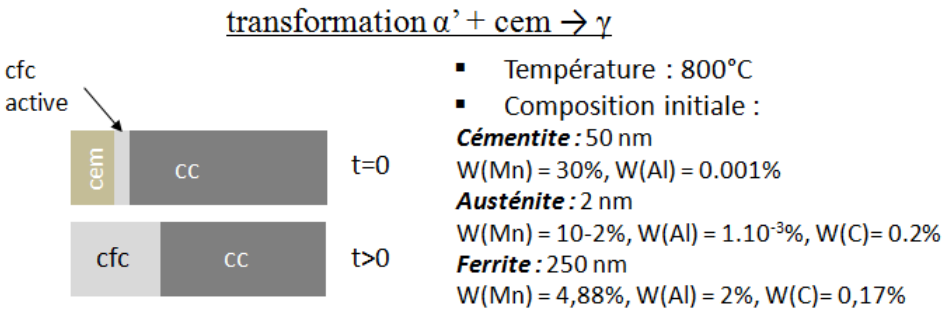



Figure 3.40 – Schématisation des conditions utilisées pour la modélisation dans le cas de l'approche 3

classique à partir d'un état martensitique sont superposés. Ces deux séries d'expériences correspondent à deux distributions de l'évolution des fractions de phases, qui montrent chacune une augmentation de la fraction d'austénite jusqu'à un maximum puis une décroissance jusqu'à la valeur d'équilibre. La fraction d'austénite maximale est moins élevée et déportée vers des temps plus courts dans le cas des expériences conduites en bain de sels. Une différence entre les deux types d'expériences est la vitesse de chauffage, bien plus élevée dans le cas d'un bain de sels (de l'ordre de 100°C/s) que dans le cas d'un four classique (de l'ordre de 0.5°C/s). La modélisation proposée (Figure 3.42) représente mieux le cas des recuits en bain de sels car elle représente un maintien immédiat à la température considérée.

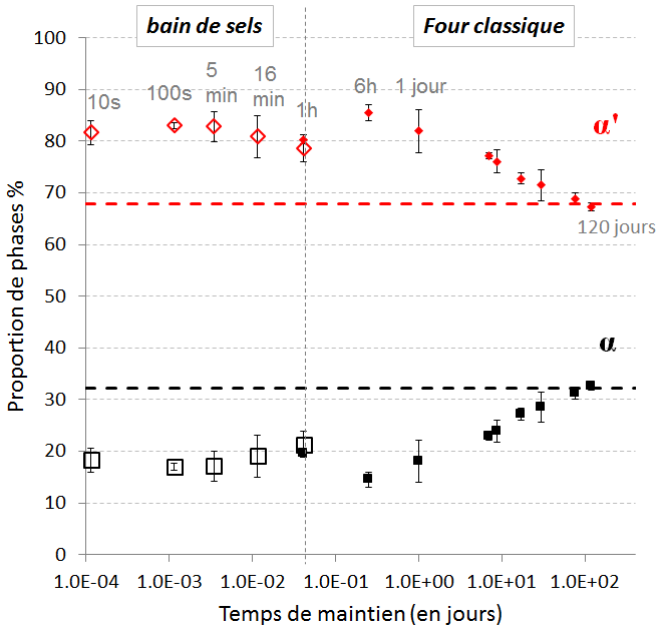



Figure 3.41 – Comparaison des fractions de phases dans les phases martensite et ferrite en fonction du temps de maintien pour des échantillons de la nuance A5 entre des recuits en bains de sels et fours à résistance à 800°C. Traits pointillés : données calculées à l'équilibre. Symboles : données expérimentales obtenues par analyse d'images.

La dissolution de la cémentite est représentée sur la Figure 3.43 au cours du temps lors du maintien isotherme à 800°C. On observe la disparation de $\theta$ au bout d'une seconde. La

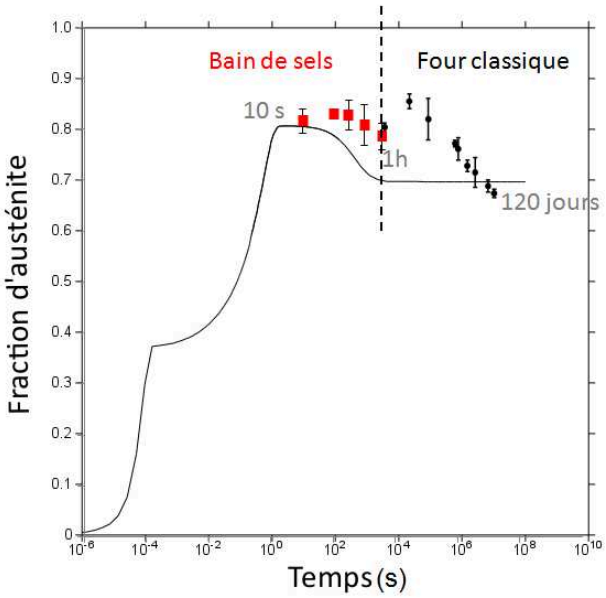



Figure 3.42 – Résultats des calculs selon les conditions décrites en Figure 3.40. Évolution en fonction du temps de la fraction d'austénite avec comparaison des données expérimentales établies sur des échantillons de la nuance A5 recuits en bains de sels et en fours classiques à 800°C.

fraction d'austénite augmente très rapidement (de 0 à 40% soit presque 50% de sa valeur) alors que la fraction volumique de cémentite ne varie quasiment pas (de 45 à 43%). Il y a un échange de C entre $\gamma$ et $\alpha$. La deuxième partie d'augmentation très rapide de la fraction d'austénite est simultanée avec la dissolution rapide de $\theta$ suite à un échange de Mn.

#### c Synthèse sur l'approche 3

L'accord entre les calculs et les données expérimentales reste imparfait mais de nombreux paramètres à estimer sont nécessaires pour le calcul. Certains pourraient être affinés, tels que la composition et la taille de cémentite, et d'autres sont plus délicats à quantifier, comme l'austénite à l'état initial.

La vitesse de chauffage serait un paramètre à prendre en compte lors des modélisations au vu de l'influence sur l'allure des données expérimentales.

Cependant cette approche rend compte qualitativement de la formation et plus généralement des étapes de formation de la microstructure. Les calculs permettent de confirmer les observations expérimentales d'un maximum de fraction de phases avant l'obtention de la valeur d'équilibre. De plus elle permet de prendre en compte le déplacement des deux interfaces $\theta/\gamma$ et $\gamma/\alpha$ dans la croissance de l'austénite. Ces résultats soulèvent une problématique concernant le déroulement de la germination de $\gamma$, qui est supposé dans les calculs à l'interface $\theta/\gamma$ mais pourrait peut-être se produire aussi entre les lattes de $\alpha'$ ce qui était l'hypothèse du modèle 1. La prépondérance de l'un ou l'autre des sites de germination implique des caractérisations plus fines par MET.

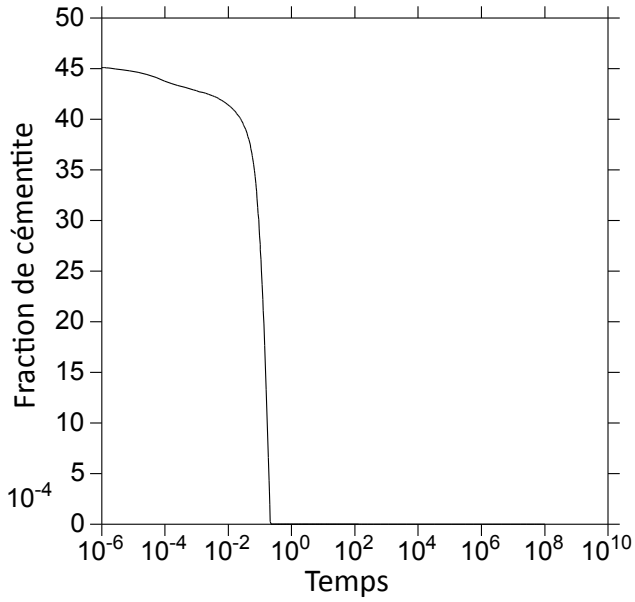



Figure 3.43 – Évolution en fonction du temps de la fraction de cémentite selon les conditions décrites en Figure 3.40.

## 3.4 Synthèse

Ce chapitre a permis de déterminer le temps de maintien minimum de 17 jours, lors d'un recuit à 800°C sur des échantillons des nuances A1, A5 et B4, afin de considérer avoir atteint l'état d'équilibre. Ce résultat a été déterminé par les données en composition et les fractions de phases en fonction du temps de maintien obtenues sur ces trois alliages pour des durées allant jusqu'à 4 mois de maintien.

Une analyse de la formation des phases à partir de l'état martensitique a été réalisée sur des échantillons de l'alliage A5 afin de comprendre les transformations de phases qui se produisent lors d'une montée en température jusqu'à 800°C à des vitesses de l'ordre de 0,5°C/s ou 100°C/s. Ainsi il a été mis en évidence la formation puis la dissolution de cémentite lors de la rampe en température et pendant les premiers instants du maintien isotherme, suivi par la formation des grains de ferrite dans une matrice martensitique, à partir d'une martensite restaurée, pour des temps de maintien supérieurs à 15 min.

Une description cinétique a été proposée pour appuyer l'évolution expérimentale des fractions de phases des échantillons de la nuance A5 dans le domaine intercritique $\alpha+\gamma$. L'intérêt des calculs est de modéliser la répartition de C et des éléments substitutionnels. Néanmoins, les calculs nécessitent des hypothèse fortes. Par exemple, les calculs ne prennent pas en compte les spécificités de la martensite dans les données cinétiques puisqu'elle est assimilée à la ferrite.

Une première approche simple a permis de mettre en évidence trois étapes dans la croissance de l'austénite durant la transformation de la martensite à l'interface $\alpha/\gamma$ et qui consiste en : la croissance initiale de $\gamma$ sans partition avec la diffusion de C, une croissance contrôlée par une diffusion avec partition des éléments Mn et Al jusqu'à un maximum, et puis une diminution de la fraction d'austénite avant d'atteindre l'équilibre. Ce maximum avant l'état d'équilibre est dû à la diffusivité de Mn plus importante dans la martensite avant de se sta-

biliser. Ces calculs confirment qualitativement nos résultats expérimentaux. Une deuxième approche a permis de montrer l'influence importante de la composition et de la taille de cémentite dans les calculs. La troisième approche tient compte des deux interfaces $\theta/\gamma$ et $\gamma/\alpha$ mais elle nécessite une caractérisation plus approfondie des conditions initiales.

# Chapitre 4

# Étude expérimentale des équilibres de phases dans le coin riche en Fe du système quaternaire Fe-Mn-Al-C

## Sommaire


**4.1 Caractérisation des phases en équilibre après traitements thermiques . . . 96**

4.1.1 Identification des phases . . . 96

4.1.2 Analyse en composition par microsonde . . . 97

4.1.3 Microstructures caractéristiques . . . 102

a Groupe 1 : . . . 102

b Groupe 2, 3 ou 4 : . . . 104

**4.2 Représentation graphique des isothermes . . . 110**

**4.3 Détermination expérimentale des fractions de phases . . . 112**

**4.4 Comparaison avec les calculs thermodynamiques . . . 117**

4.4.1 Représentation en trois dimensions . . . 117

4.4.2 Comparaison des équilibres $\gamma/\alpha + \gamma$ en fonction de la teneur en Mn 117

4.4.3 Partition des éléments Mn, Al et C en fonction de la température . . 121

**4.5 Cas particulier des équilibres faisant intervenir le carbure $\kappa$ . . . 124**

4.5.1 Synthèse bibliographique . . . 124

4.5.2 Observations expérimentales du carbure $\kappa$ dans la présente étude . . 125

4.5.3 Comparaison des données expérimentales du carbure $\kappa$ avec les calculs thermodynamiques : . . . 128

**4.6 Synthèse . . . 131**

Cette partie est centrée sur la détermination expérimentale des équilibres de phases dans le coin riche en Fe du système quaternaire Fe-Mn-Al-C.

La caractérisation des phases (microstructures, structures cristallographiques des phases présentes, composition des phases en présence...) sera présentée et illustrée par des exemples typiques. Ensuite une représentation graphique des isothermes sera proposée. Et enfin une comparaison avec les calculs thermodynamiques sera faite.

## 4.1 Caractérisation des phases en équilibre après traitements thermiques

Des échantillons des 13 compositions d'alliages clefs, choisies dans le chapitre 2, ont été recuits à quatre températures 700, 800, 900 et 1000°C pendant une durée de maintien d'au moins 17 jours puis trempés à l'eau (Tableau 4.1). Les compositions d'alliages sont classées dans ce tableau par groupes de nuances, définis selon la microstructure initiale observée après laminage à chaud à 1150°C puis trempe (section 2.4 du chapitre 2). Chaque échantillon ainsi traité thermiquement a été systématiquement caractérisé par MEB, DRX et microsonde.

### 4.1.1 Identification des phases

Les phases identifiées dans chaque cas sont rassemblées dans le Tableau 4.2.

| Groupe | Ref. | Structure brute* | 700°C | 800°C | 900°C | 1000°C |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Durée de maintien isotherme (en h) | | | |
| 1 : α' (lattes) | A1 | α' | - | 408 | 408 | 408 |
| | A2 | α' | 408 | 408 | 408 | - |
| | A5 | α' | 408 | 720 | 408 | - |
| | A4 | α' + α | 408 | 408 | 408 | 408 |
| 2 : α + γ | A7 | α + γ | 408 | 408 | 408 | 408 |
| | B4 | α + γ | 408 | 720 | 720 | 408 |
| | B6 | α + γ | 408 | 408 | 408 | 408 |
| | A6 | α + γ + α' | 408 | 408 | 408 | 408 |
| | B3 | α + γ + α' | 408 | 408 | 408 | 408 |
| 3 : γ + α' (plaquettes) | B7 | γ + α' | 426 | 408 | 408 | 408 |
| | B8 | γ + α' | 426 | 408 | 408 | 408 |
| 4 : α + γ + κ | A8 | α + γ + κ | 408 | 408 | 408 | 408 |
| | B9 | α + γ + κ | 408 | 408 | 408 | 408 |

*Il s'agit de la microstructure observée après laminage à chaud à 1150°C puis trempe

Tableau 4.1 – Traitements thermiques effectués pour les températures 700, 800, 900 et 1000°C

| Groupe | Ref. | Structure brute | 700°C | 800°C | 900°C | 1000°C |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 : α' (lattes) | A1 | α' | - | α + α' | α + α' | α' |
| | A2 | α' | α + α' | α + α' | α' | - |
| | A5 | α' | α + α' + γ | α + α' | α + α' | - |
| | A4 | α' + α | α + γ | α + α' | α + α' | α + α' |
| 2 : α + γ | A7 | α + γ | α + κ | α + κ | α + γ | α + γ + α' |
| | B4 | α + γ | α + κ | α + κ | α + γ | α + γ |
| | B6 | α + γ | α + κ | α + κ | α + γ | α + γ |
| | A6 | α + γ + α' | α + κ (+ γ ?) | α + γ | α + α' + γ | α + α' |
| | B3 | α + γ + α' | α + γ + κ | α + γ | α + γ | α + α' + γ |
| 3 : γ + α' (plaquettes) | B7 | γ + α' | α + γ + κ | α + γ + κ | α + α' + γ | α + α' + γ |
| | B8 | γ + α' | α + κ | α + γ + κ | α + γ + κ | γ + α' |
| 4 : α + γ + κ | A8 | α + γ + κ | α + κ | α + κ | α + κ | α + γ |
| | B9 | α + γ + κ | α + κ | α + κ | α + γ + κ | α + γ + α' + κ |

Tableau 4.2 – Phases identifiées après traitements thermiques. Les conditions de recuits sont celles décrites dans le Tableau 4.1.

### 4.1.2 Analyse en composition par microsonde

Les analyses quantitatives en composition réalisées à la microsonde (WDS) pour chaque phase identifiée en fonction de la température de recuit sont regroupées dans les Tableaux 4.3 et 4.4. Certaines compositions de phases n'ont pas pu être déterminées parce que ces phases sont trop fines pour être mesurables (largeur inférieure à 3 $\mu$m). Ces données expérimentales sont comparées aux résultats des calculs avec la base de données PrecHiMn.

Des échantillons des nuances A7 après recuit à 800°C, A8 après recuit à 900°C, B4 après recuit à 800°C, B6 après recuit à 700 et 800°C et enfin B9 après recuit à 800°C présentent expérimentalement une structure biphasée $\alpha + \kappa$ alors que le calcul prévoit une structure triphasée $\alpha + \gamma + \kappa$. Pour des échantillons des nuances B3 à une température de recuit de 700°C, B7 après recuit à 800°C et B8 après recuit à 900°C, trois phases $\alpha + \gamma + \kappa$ ont été mises en évidence au lieu de respectivement $\alpha + \gamma$, $\gamma$ et $\alpha + \kappa$.

Nous regroupons les alliages en plusieurs catégories en fonction des microstructures typiques observées après recuit (Figure 4.1 et Figure 4.2). Les alliages du groupe 1 avec les teneurs les plus faibles en Mn et Al (inférieures à 5%) présentent une structure biphasée $\alpha + \alpha'$ ou $\alpha + \gamma$ pour l'alliage A4 recuit à 700°C. On observe le carbure $\kappa$ dès que la teneur en Al est supérieure à 6%. Pour les alliages du groupe 2, ce carbure $\kappa$ n'est présent qu'en dessous de 800°C, au contraire des nuances des groupes 3 et 4 où il est observé pour des recuits à 900°C dans des alliages à plus hautes teneurs en Al ($>$ 8-9%) et en C (1%).

| (mass %) (Fe bal.) | | | | | Composition des phases (mass %) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Expérimental | | | | | | | | | Calcul (PrecHiMn) | | | | | | | | |
| Réf. | Composition nominale | | | T (°C) | α | | | α' (ex-γ) ou γ ou α'+γ | | | κ | | | α | | | γ | | | κ | | |
| | C | Al | Mn | | C | Al | Mn | C | Al | Mn | C | Al | Mn | C | Al | Mn | C | Al | Mn | C | Al | Mn |
| A1 | 0.08 | 2.10 | 4.98 | **800** | 0.00E+00 | 2.54 | 3.96 | 0.16 | 1.64 | 6.95 | - | - | - | 2.98E-03 | 2.42 | 3.44 | 1.75E-01 | 1.70 | 6.88 | - | - | - |
| | | | | **900** | 0.00E+00 | 2.74 | 3.91 | 0.06 | 1.90 | 5.79 | - | - | - | 3.46E-03 | 2.59 | 3.41 | 1.04E-01 | 1.94 | 5.48 | - | - | - |
| | | | | **1000** | - | - | - | 0.03 | 2.05 | 5.38 | - | - | - | - | - | - | 8.00E-02 | 2.10 | 4.98 | - | - | - |
| A2 | 0.13 | 1.05 | 5.05 | **700** | 0.00E+00 | 1.35 | 3.02 | 0.22 | 0.85 | 7.24 | - | - | - | 2.67E-03 | 1.33 | 2.52 | 2.90E-01 | 0.70 | 8.23 | - | - | - |
| | | | | **800** | 0.00E+00 | 1.66 | 3.05 | 0.11 | 1.04 | 5.49 | - | - | - | 3.05E-03 | 1.58 | 2.55 | 1.47E-01 | 1.00 | 5.31 | - | - | - |
| | | | | **900** | - | - | - | 0.10 | 1.08 | 5.29 | - | - | - | - | - | - | 1.33E-01 | 1.05 | 5.05 | - | - | - |
| A4 | 0.14 | 3.25 | 5.18 | **700** | 0.00E+00 | 3.44 | 4.11 | (1) 0.46 | 2.31 | 9.54 | - | - | - | 3.04E-03 | 3.45 | 3.40 | 5.44E-01 | 2.65 | 10.42 | - | - | - |
| | | | | **800** | 0.00E+00 | 3.55 | 4.29 | 0.35 | 2.42 | 7.68 | - | - | - | 4.99E-03 | 3.54 | 3.74 | 3.50E-01 | 2.79 | 7.47 | - | - | - |
| | | | | **900** | 0.00E+00 | 3.66 | 4.37 | 0.22 | 2.62 | 6.57 | | | | 6.99E-03 | 3.65 | 3.89 | 2.44E-01 | 2.93 | 6.22 | - | - | - |
| | | | | **1000** | 0.00E+00 | 3.67 | 4.50 | 0.15 | 2.78 | 6.01 | - | - | - | 1.03E-02 | 3.73 | 4.10 | 2.02E-01 | 3.02 | 5.69 | - | - | - |
| A5 | 0.20 | 2.09 | 5.10 | **700** | 0.00E+00 | 2.41 | 3.33 | (2) 0.32 | 1.72 | 7.19 | - | - | - | 3.79E-03 | 2.38 | 2.64 | 5.10E-01 | 1.63 | 8.98 | - | - | - |
| | | | | **800** | 2.59E-02 | 2.72 | 3.47 | 0.29 | 1.81 | 6.04 | - | - | - | 5.11E-03 | 2.55 | 2.93 | 2.92E-01 | 1.87 | 6.13 | - | - | - |
| | | | | **900** | 0.00E+00 | 2.90 | 3.58 | 0.13 | 2.06 | 5.40 | - | - | - | - | - | - | 2.00E-01 | 2.09 | 5.10 | - | - | - |
| A6 | 0.22 | 5.96 | 4.96 | **700** | 0.00E+00 | 5.37 | 4.69 | * | * | * | 4.02 | 8.94 | 13.84 | 3.71E-03 | 6.09 | 3.50 | 9.37E-01 | 5.45 | 10.06 | 4.65 | 13.24 | 5.39 |
| | | | | **800** | 0.00E+00 | 5.82 | 4.49 | (1) 0.77 | 4.51 | 8.66 | - | - | - | 7.35E-03 | 6.18 | 3.85 | 7.04E-01 | 5.45 | 7.55 | - | - | - |
| | | | | **900** | 0.00E+00 | 5.81 | 4.36 | (2) 0.65 | 4.61 | 6.94 | - | - | - | 1.29E-02 | 6.24 | 4.10 | 5.88E-01 | 5.44 | 6.53 | - | - | - |
| | | | | **1000** | 0.00E+00 | 5.92 | 4.55 | 0.59 | 4.77 | 6.39 | - | - | - | 2.24E-02 | 6.29 | 4.31 | 5.49E-01 | 5.42 | 6.04 | - | - | - |
| A7 | 0.22 | 7.62 | 5.01 | **700** | 0.00E+00 | 7.31 | 4.67 | - | - | - | 2.75 | 9.48 | 10.65 | 2.14E-03 | 7.32 | 4.96 | - | - | - | 4.35 | 13.28 | 6.01 |
| | | | | **800** | 0.00E+00 | 7.30 | 4.87 | - | - | - | 3.69 | 10.34 | 11.43 | 7.36E-03 | 7.74 | 4.21 | 8.31E-01 | 6.96 | 7.86 | 3.86 | 3.24 | 13.34 |
| | | | | **900** | 0.00E+00 | 7.61 | 4.67 | (1) 0.91 | 6.35 | 7.66 | - | - | - | 1.45E-02 | 7.87 | 4.33 | 7.57E-01 | 6.97 | 6.77 | - | - | - |
| | | | | **1000** | 8.70E-03 | 7.53 | 4.72 | (2) 0.91 | 6.32 | 6.97 | - | - | - | 2.66E-02 | 7.90 | 4.52 | 7.35E-01 | 6.88 | 6.32 | - | - | - |
| A8 | 0.22 | 9.04 | 4.86 | **700** | 0.00E+00 | 8.35 | 4.58 | - | - | - | 3.13 | 10.53 | 11.09 | 1.15E-03 | 8.77 | 4.90 | - | - | - | 3.75 | 13.36 | 4.15 |
| | | | | **800** | 0.00E+00 | 8.34 | 4.64 | - | - | - | 3.78 | 10.93 | 10.50 | 5.09E-03 | 8.77 | 4.95 | - | - | - | 3.64 | 13.37 | 3.45 |
| | | | | **900** | 0.00E+00 | 8.41 | 4.72 | - | - | - | 3.51 | 10.56 | 9.36 | 1.53E-02 | 9.10 | 4.53 | 8.76E-01 | 8.08 | 6.99 | 3.50 | 13.39 | 2.86 |
| | | | | **1000** | 0.00E+00 | 8.64 | 4.80 | (1) 1.04 | 7.40 | 6.85 | - | - | - | 2.99E-02 | 9.30 | 4.46 | 8.96E-01 | 8.12 | 6.27 | - | - | - |

Tableau 4.3 – Compositions des phases analysées après recuits dans des échantillons d'alliage de la série A (teneur en Mn de 5%). Les durées de maintien isotherme sont spécifiées dans le Tableau 4.1. * : Phase trop petite pour être dosée à la microsonde. (1) correspond à la phase $\gamma$ et (2) à $\alpha' + \gamma$, voir Tableau 4.2.

| (mass %) (Fe bal.) | | | | | Composition des phases (mass %) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Expérimental | | | | | | | | | Calcul (PrecHiMn) | | | | | | | | |
| Réf. | Composition nominale | | | T (°C) | α | | | α' (ex-γ) ou γ ou α'+γ | | | κ | | | α | | | γ | | | κ | | |
| | C | Al | Mn | | C | Al | Mn | | C | Al | Mn | C | Al | Mn | C | Al | Mn | C | Al | Mn | C | Al | Mn |
| B3 | 0.30 | 5.93 | 6.26 | **700** | 0.00E+00 | 5.74 | 5.67 | (1) | 0.51 | 4.75 | 10.26 | 4.12 | 9.34 | 16.43 | 3.27E-03 | 6.17 | 3.94 | 8.74E-01 | 5.47 | 10.74 | - | - | - |
| | | | | **800** | 0.00E+00 | 6.23 | 5.41 | (1) | 0.84 | 4.83 | 9.98 | - | - | - | 6.50E-03 | 6.28 | 4.45 | 6.57E-01 | 5.50 | 8.42 | - | - | - |
| | | | | **900** | 0.00E+00 | 6.21 | 5.64 | (1) | 0.62 | 4.91 | 8.71 | - | - | - | 1.17E-02 | 6.38 | 4.83 | 5.58E-01 | 5.53 | 7.51 | - | - | - |
| | | | | **1000** | 0.00E+00 | 6.18 | 6.07 | (2) | 0.51 | 5.01 | 8.37 | - | - | - | 2.09E-02 | 6.44 | 5.19 | 5.18E-01 | 5.51 | 7.13 | - | - | - |
| B4 | 0.29 | 8.00 | 6.14 | **700** | 0.00E+00 | 7.72 | 5.71 | | - | - | - | 3.96 | 10.29 | 15.67 | 1.98E-03 | 7.63 | 6.05 | - | - | - | 4.42 | 13.27 | 7.45 |
| | | | | **800** | 3.53E-02 | 7.84 | 6.01 | | - | - | - | 3.79 | 10.72 | 13.95 | 6.56E-03 | 8.14 | 5.09 | 8.09E-01 | 7.26 | 9.08 | 3.82 | 13.35 | 3.84 |
| | | | | **900** | 1.17E-02 | 8.27 | 5.73 | (1) | 0.69 | 6.98 | 9.17 | - | - | - | 1.38E-02 | 8.36 | 5.14 | 7.75E-01 | 7.36 | 7.87 | - | - | - |
| | | | | **1000** | 0.00E+00 | 8.13 | 5.88 | (1) | 0.83 | 6.88 | 8.33 | - | - | - | 2.63E-02 | 8.399 | 5.40 | 7.70E-01 | 7.274 | 7.49 | - | - | - |
| B6 | 0.33 | 7.96 | 6.47 | **700** | 0.00E+00 | 7.64 | 5.73 | | - | - | - | 3.52 | 10.36 | 14.93 | 2.06E-03 | 7.58 | 6.22 | 0.75 | 6.65 | 13.29 | 4.48 | 13.27 | 7.939 |
| | | | | **800** | 0.00E+00 | 7.85 | 5.85 | | - | - | - | 4.02 | 10.62 | 13.44 | 6.49E-03 | 8.17 | 5.16 | 0.01 | 7.28 | 9.18 | 3.82 | 13.35 | 3.90 |
| | | | | **900** | 0.00E+00 | 8.52 | 5.60 | (1) | 1.07 | 7.19 | 9.11 | - | - | - | 1.36E-02 | 8.38 | 5.31 | 0.77 | 7.37 | 8.09 | - | - | - |
| | | | | **1000** | 5.74E-03 | 8.20 | 5.84 | (1) | 0.89 | 6.89 | 8.39 | - | - | - | 2.60E-02 | 8.43 | 5.59 | 0.77 | 7.29 | 7.74 | - | - | - |
| B7 | 1.03 | 5.93 | 6.25 | **700** | 3.88E-03 | 5.02 | 4.07 | | * | * | * | * | * | * | 4.92E-03 | 5.54 | 2.62 | 1.03 | 5.00 | 8.64 | 4.75 | 13.22 | 4.48 |
| | | | | **800** | 0.00E+00 | 6.43 | 3.63 | (1) | 1.11 | 5.33 | 7.39 | 4.31 | 10.24 | 9.14 | - | - | - | 1.03 | 5.93 | 6.25 | - | - | - |
| | | | | **900** | 0.00E+00 | 7.35 | 3.68 | (2) | 1.09 | 6.05 | 6.45 | - | - | - | - | - | - | 1.03 | 5.93 | 6.25 | - | - | - |
| | | | | **1000** | * | * | * | (2) | 0.88 | 5.88 | 6.23 | - | - | - | - | - | - | 1.03 | 5.93 | 6.25 | - | - | - |
| B8 | 1.12 | 7.45 | 6.47 | **700** | * | * | * | | * | * | * | * | * | * | 3.20E-03 | 6.41 | 4.04 | 0.89 | 5.71 | 10.81 | 4.60 | 13.25 | 5.89 |
| | | | | **800** | 0.00E+00 | 6.97 | 4.62 | | * | * | * | 4.43 | 10.38 | 11.49 | 8.02E-03 | 7.48 | 3.64 | 8.50E-01 | 6.76 | 7.04 | 3.89 | 13.34 | 2.86 |
| | | | | **900** | 0.00E+00 | 8.22 | 4.28 | (1) | 1.17 | 7.03 | 7.09 | 3.81 | 10.79 | 8.42 | - | - | - | 1.06 | 7.31 | 6.56 | 3.72 | 13.36 | 2.68 |
| | | | | **1000** | - | - | - | (2) | 1.02 | 7.37 | 6.34 | - | - | - | - | - | - | 1.12 | 7.45 | 6.47 | - | - | - |
| B9 | 1.03 | 9.44 | 6.37 | **700** | 0.00E+00 | 8.21 | 4.61 | | - | - | - | * | * | * | 1.58E-03 | 8.19 | 6.25 | - | - | - | 4.20 | 13.30 | 6.74 |
| | | | | **800** | 0.00E+00 | 8.61 | 4.88 | | - | - | - | 4.08 | 11.18 | 11.18 | 5.98E-03 | 8.50 | 5.92 | 0.80 | 7.52 | 10.18 | 3.80 | 13.35 | 4.45 |
| | | | | **900** | 0.00E+00 | 8.46 | 5.06 | (1) | 0.99 | 7.24 | 8.21 | 3.17 | 10.47 | 9.63 | 1.47E-02 | 9.36 | 5.26 | 0.88 | 8.26 | 7.99 | 3.51 | 13.39 | 3.35 |
| | | | | **1000** | 0.00E+00 | 9.69 | 4.68 | (2) | 1.02 | 8.62 | 6.81 | * | * | * | 3.15E-02 | 10.35 | 4.86 | 1.01 | 9.02 | 6.84 | 3.35 | 13.41 | 3.01 |

Tableau 4.4 – Compositions des phases analysées après recuits dans des échantillons d'alliage de la série B (teneur en Mn de 6.5%). Les durées de maintien isotherme sont spécifiées dans le Tableau 4.1. * : Phase trop petite pour être dosée à la microsonde. (1) correspond à la phase $\gamma$ et (2) à $\alpha' + \gamma$, voir Tableau 4.2.

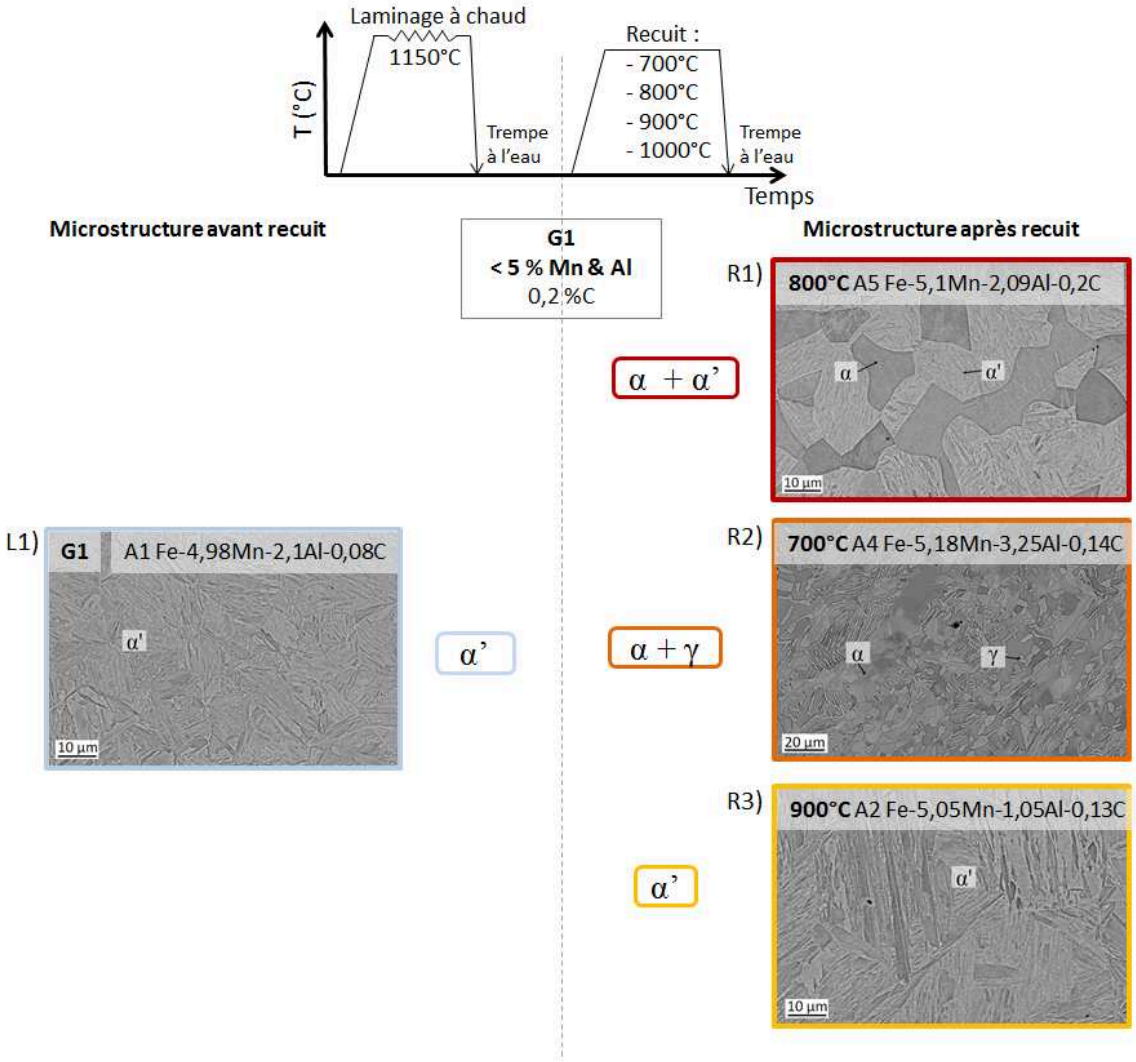



Figure 4.1 – Classement des microstructures observées après traitement thermique. Images MEB en électrons rétrodiffusés.

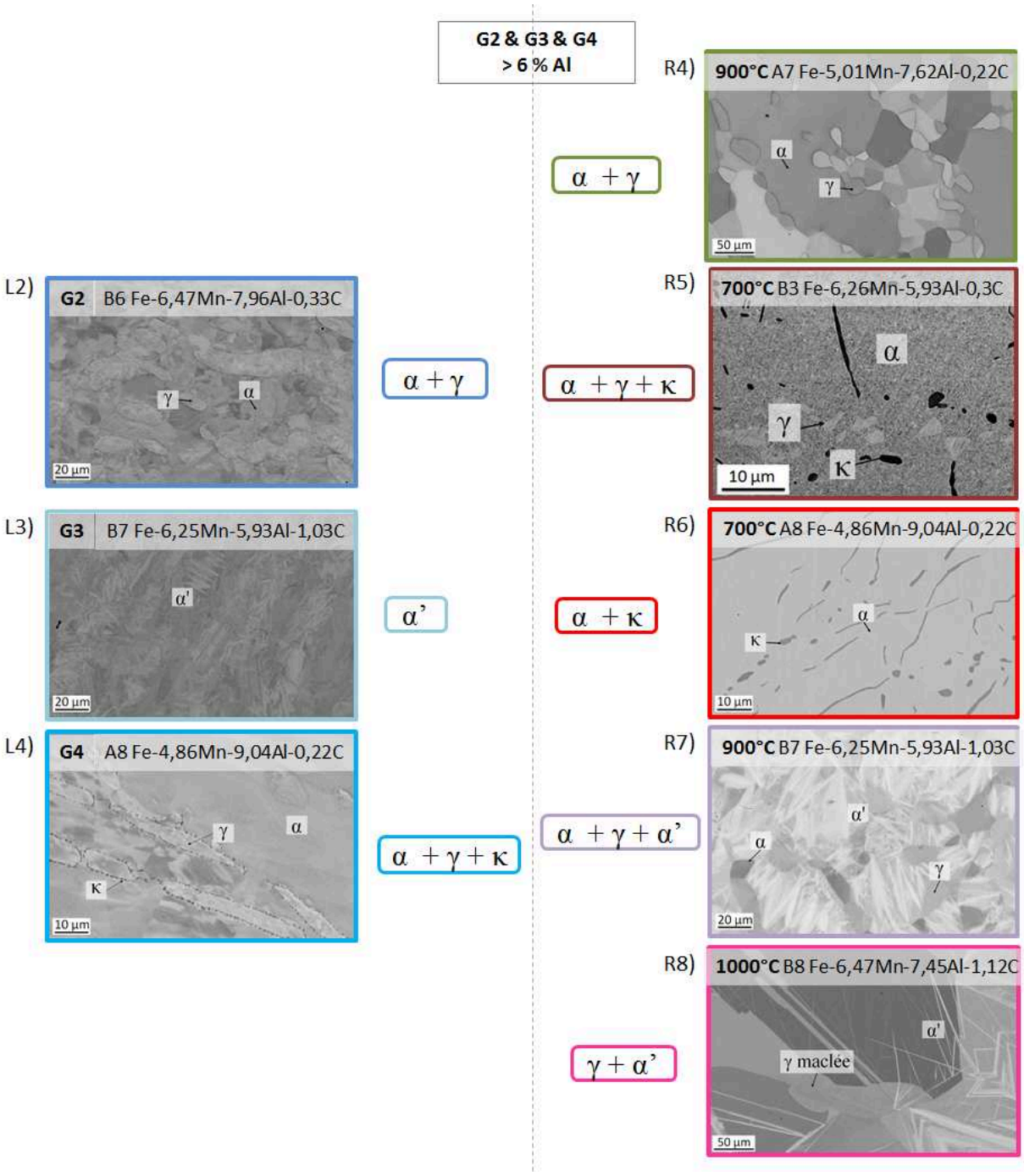



Figure 4.2 – Suite du classement des microstructures observées après traitement thermique. Images MEB en électrons rétrodiffusés.

### 4.1.3 Microstructures caractéristiques

Un exemple caractéristique de microstructure observée après recuit, pour chacune des catégories définies précédemment, est présenté en détail ci-dessous.

#### a Groupe 1 :

**Alliage biphasé $\alpha + \alpha'$**

Les échantillons de la nuance A5 recuits à 800°C sont caractéristiques de cette microstructure. L'image électronique en électrons rétrodiffusés correspondante est présentée en Figure 4.1. R1). Deux phases sont observées : $\alpha + \alpha'$, avec une martensite sous forme de lattes. Une seule phase est identifiée par analyse DRX (Figure 4.3), une phase cubique centrée (cc). Il n'est pas possible de différencier le pic de martensite $\alpha'$ du pic de ferrite $\alpha$ en DRX (que ce soit avec une source cuivre ou une source cobalt) car la teneur en C est très faible dans ces alliages, et donc la structure cristalline de la martensite obtenue ne se déforme quasiment pas par rapport à une maille cubique centrée. La composition de la martensite dosée par microsonde est représentative de l'austénite $\gamma$ présente à haute température et transformée après trempe, parce qu'elle est issue de la transformation sans diffusion de l'austénite.

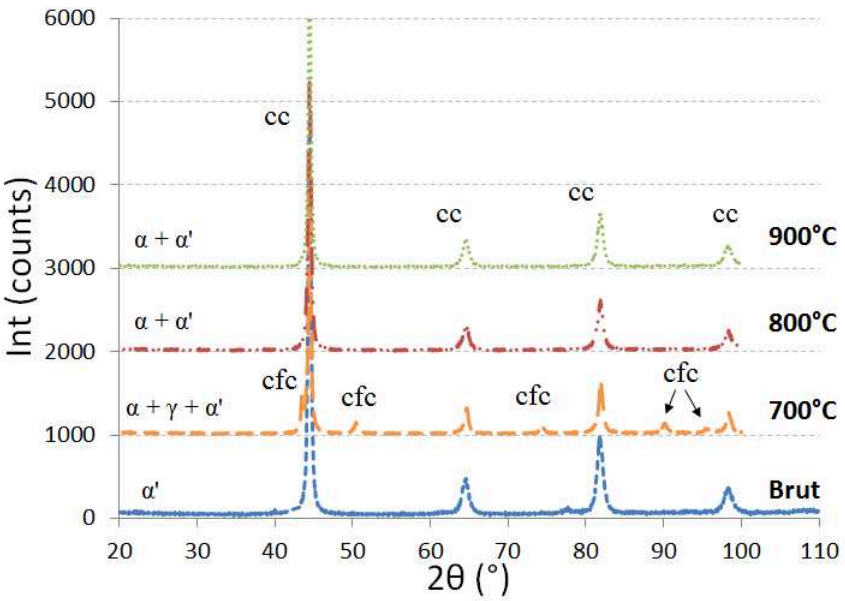



Figure 4.3 – Diffractogrammes réalisés sur des échantillons de la nuance A5 en fonction de la température de recuit. cc : cubique centrée, cfc : cubique face centrée.

**Alliage biphasé $\alpha + \gamma$**

La nuance A4 est classée dans le groupe 1 comme cas particulier au vu de la structure après laminage à chaud qui est biphasée $\alpha + \alpha'$. L'échantillon recuit à 700°C présente une structure biphasée $\alpha + \gamma$ (Figures 4.1.R2 et 4.5). La phase $\gamma$ forme des grains plus ronds et plus lisses et les analyses DRX (Figure 4.4) confirment la présence d'une phase de structure cubique face centrée (cfc) en plus d'une phase cubique centrée.

**Alliage monophasé $\alpha'$**

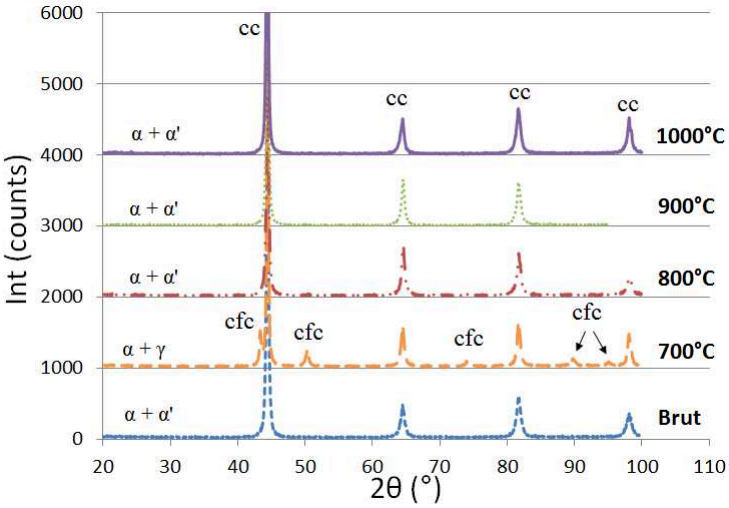



Figure 4.4 – Diffractogrammes réalisés sur des échantillons de la nuance A4 en fonction de la température de recuit. cc : cubique centrée, cfc : cubique face centrée.

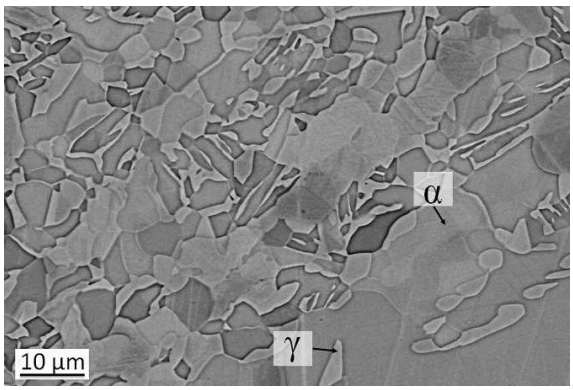



Figure 4.5 – Images MEB en électrons rétrodiffusés d'échantillons de la nuance A4 après recuit à 700°C. Finition Nital 2%.

L'échantillon de la nuance A2 recuit à 900°C est caractéristique de la microstructure $\alpha'$ (Figure 4.1. R3). C'est une martensite en lattes caractéristique par la présence de paquets de lattes grossièrement parallèles. Cette microstructure monophasée n'a été observée que pour une température de recuit de 900 et 1000°C.

**Cas particulier, alliage A5 recuit à 700°C, $\alpha + \alpha' + \gamma$**

Sur un échantillon de la nuance A5 recuit à 700°C, on a pu observer une troisième phase $\gamma$ en plus de $\alpha + \alpha'$ (Figure 4.6). Ces observations ont été confirmées avec les caractérisations par DRX (Figure 4.3). Il est possible qu'il y ait également $\gamma$ résiduel dans d'autres échantillons mais cela reste difficile à observer par analyse MEB et ce n'est pas détectable par DRX à cause des proportions trop faibles ($<$ 2-3%).

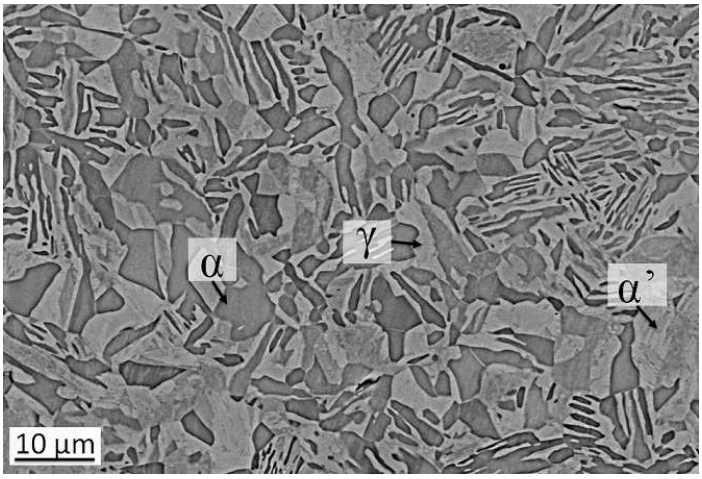



Figure 4.6 – Images MEB en électrons rétrodiffusés d'échantillons de la nuance A5 après recuit à 700°C. Finition Nital 2%.

### b Groupe 2, 3 ou 4 :

Les groupes 2, 3 et 4 présentent les mêmes ensembles de phases et sont présentés ci-dessous.

**Alliage triphasé $\alpha + \gamma + \kappa$**

L'échantillon de la nuance B3 recuit à 700°C présente trois phases $\alpha + \gamma + \kappa$ (Figure 4.2. R5). $\gamma$ est sous forme de grains plus ronds et plus clairs. Le carbure $\kappa$ est la phase de contraste noir car elle est plus riche en élément léger (Al) et se présente sous deux formes, soit en grains ronds qui sont environ deux fois plus petits que $\gamma$, soit en fins bâtonnets. Le carbure $\kappa$ est identifiable également par analyse DRX (Figure 4.7), les thermogrammes présentent les pics caractéristiques de faibles intensités.

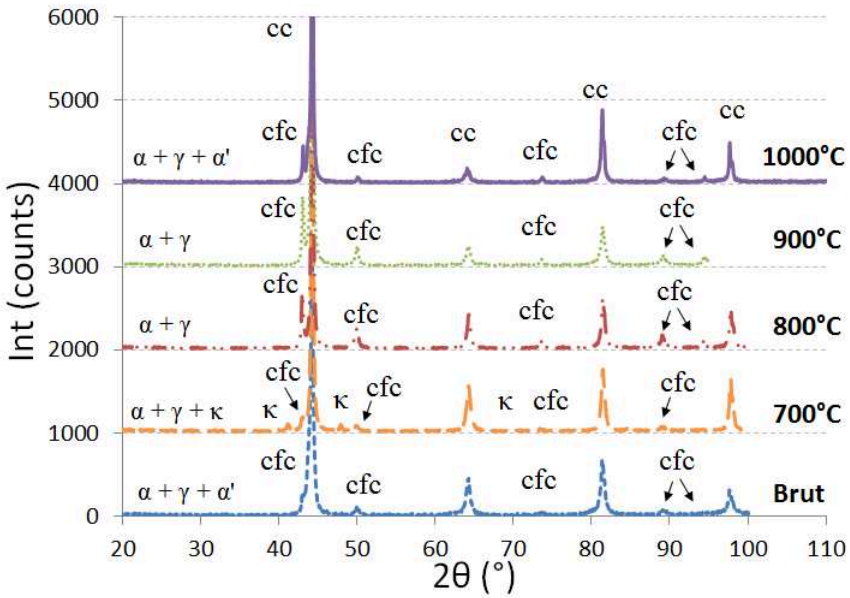
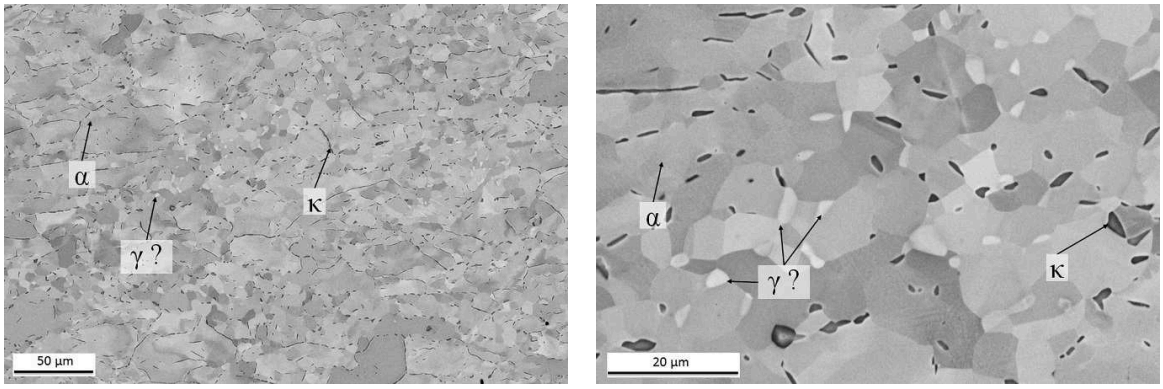



Figure 4.7 – Diffractogrammes réalisés sur des échantillons de la nuance B3 en fonction de la température de recuit. cc : cubique centrée, cfc : cubique face centrée.

Un échantillon de la nuance A6 après recuit à 700°C présente trois contrastes chimiques en MEB (Figure 4.8). Les grains de contraste noir pourraient correspondre à la phase $\kappa$, la matrice en contraste gris foncé peut être associée à la ferrite $\alpha$ et des grains de contraste plus clair laissent supposer une phase $\gamma$. Or seulement deux phases sont caractérisées par DRX (Figure 4.9), on observe les pics caractéristiques de la ferrite $\alpha$ et du carbure $\kappa$. Les grains de contraste clair ne sont pas quantifiables à la microsonde car leurs dimensions sont trop petites (entre 1 et 3 $\mu$m de large). On atteint les limites de mesure de l'appareil (poire d'interaction de 1 $\mu m^3$). Une phase à contraste clair implique un enrichissement en élément plus lourd donc dans notre cas en Mn, et par rapprochement avec les observations de l'échantillon B3 recuit à 700°C, on peut supposer que ces grains correspondent à de l'austénite.

**Alliage biphasé $\alpha + \kappa$**

L'image d'un échantillon de la nuance A7 recuit à 700°C, en électrons rétrodiffusés, caractéristique de cette microstructure est présentée en Figure 4.11. On observe deux phases, une phase à contraste sombre qui correspond au carbure $\kappa$ et une phase à contraste plus clair qui




(a) (b) Zoom

Figure 4.8 – Images MEB en électrons rétrodiffusés d'échantillons de la nuance A6 après recuit à 700°C. Finition OPU.

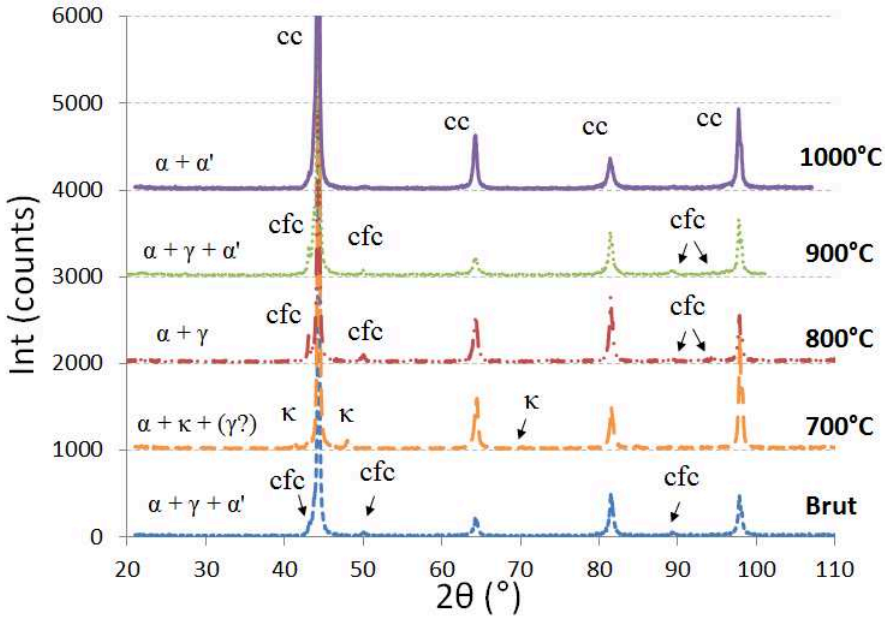



Figure 4.9 – Diffractogrammes réalisés sur des échantillons de la nuance A6 en fonction de la température de recuit. cc : cubique centrée, cfc : cubique face centrée.

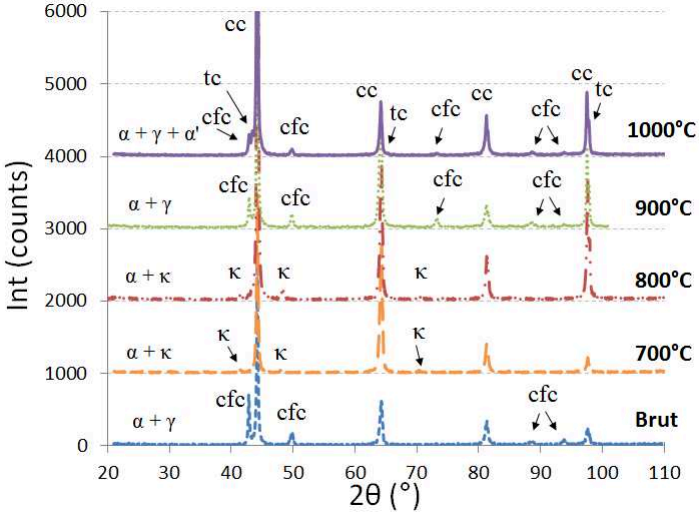



Figure 4.10 – Diffractogrammes réalisés sur des échantillons de la nuance A7 en fonction de la température de recuit. cc : cubique centrée, cfc : cubique face centrée, tc : tétragonal centré.

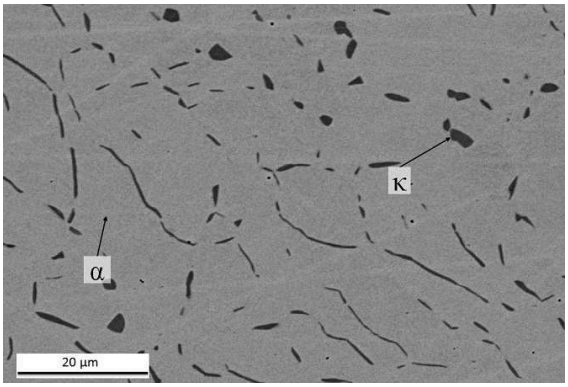



Figure 4.11 – Images MEB en électrons rétrodiffusés d'échantillons de la nuance A7 après recuit à 700°C. Finition Nital 2%.

est la ferrite. Les analyses DRX (Figure 4.10) permettent de caractériser également les deux phases. La morphologie du carbure $\kappa$ est similaire avec celle observée dans la microstructure de l'échantillon de la nuance B3 recuit à 700°C, c'est-à-dire que le carbure se présente sous forme de bâtonnets fins ou de grains ronds.

**Alliage biphasé $\alpha + \gamma$**

L'échantillon de la nuance A7 recuit à 900°C présente une structure biphasée $\alpha+\gamma$ (Figure 4.2. R4) qui est confirmée par la caractérisation DRX (Figure 4.10). Les grains de $\gamma$ sont plus clairs, plus ronds et entourés par la ferrite.

**Alliage $\alpha + \alpha' + \gamma$**

Cette structure est retrouvée sur les échantillons de la nuance A7 recuit à 1000°C (Figure 4.12). Des grains d'austénite et de martensite sont visibles entourés de ferrite. $\gamma$ est plus clair et $\alpha'$ est sous forme de plaquettes et non plus de lattes comme nous avions pu observer précédemment. Les caractérisations par DRX (Figure 4.10) mettent en évidence des pics propres à chacune de ces 3 phases. On remarque également que le pic de martensite est différentiable du pic de ferrite. En effet, on peut voir des pics caractéristiques d'une phase tétragonale centrée, de paramètres de maille a = 2.85 et c = 3.05 Å, qui correspondent à une martensite ayant une maille plus déformée. Certains échantillons sur d'autres nuances recuites présentent également ce type de martensite sous forme de plaquettes avec des paramètres de maille similaires pour une structure tétragonale centrée, tels que les échantillons de la nuance B7 recuits à 900°C (Figure 4.2. R7) et 1000°C. La phase $\alpha'$ est plus déformée parce qu'elle est plus riche en C (proche de 1%). Lors des analyses par microsonde, la composition de la phase $\gamma$ n'est pas distinguable de la composition de $\alpha'$.

**Alliage $\gamma + \alpha'$**

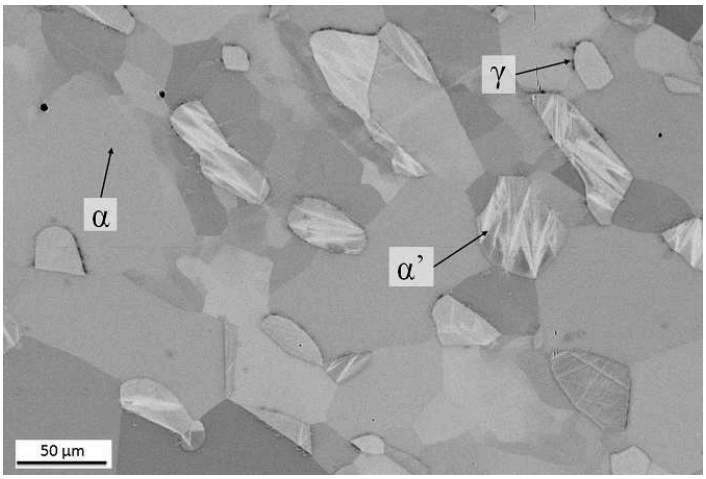



Figure 4.12 – Images MEB en électrons rétrodiffusés d'échantillons de la nuance A7 après recuit à 1000°C. Finition OPU.

L'échantillon de la nuance B8 recuit à 1000°C présente une structure biphasée $\gamma + \alpha'$ (Figure 4.2. R8). Des grains d'austénite maclée sont entourés par la martensite $\alpha'$ sous forme de plaquette. Les analyses DRX montrent les pics propres à ces deux phases, de structure cubique face centrée et tétragonale centrée. La martensite est très similaire à celle observée précédemment dans les échantillons de la nuance A7 recuits à 1000°C.

Les Tableaux 4.5 et 4.6 regroupent les différents paramètres de maille obtenus sur les échantillons recuits entre 700 et 1000°C pour les 13 nuances par caractérisation DRX. On remarque que le paramètre de maille est aux alentours de 2.88 Å pour les pics de structure cc et de 3.61 Å pour le pic de structure cfc pour les échantillons dans le groupe 1. Alors que pour les échantillons des groupes 2, 3 et 4, ces paramètres de maille augmentent à 2.90 et 3.64-3.66 Å respectivement. Les paramètres de maille évoluent en fonction de l'enrichissement en éléments d'alliages de la solution solide et cette évolution est confirmée au vu des données en composition obtenues par dosage microsonde.

| Groupe | ref | T(°C) | Paramètre de maille (Å) | | | | Phases observées |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | cc | cfc | tc | k (pérovskite) | |
| 1 | A1 | brut | 2.881 | - | - | - | α' |
| | | 700 | - | - | - | - | - |
| | | 800 | 2.882 | - | - | - | α + α' |
| | | 900 | 2.882 | - | - | - | α + α' |
| | | 1000 | 2.883 | - | - | - | α' |
| | A2 | brut | 2.876 | - | - | - | α' |
| | | 700 | 2.875 | - | - | - | α + α' |
| | | 800 | 2.877 | - | - | - | α + α' |
| | | 900 | 2.878 | - | - | - | α' |
| | | 1000 | - | - | - | - | - |
| | A5 | brut | 2.882 | - | - | - | α' |
| | | 700 | 2.879 | 3.606 | - | - | α + α' + γ |
| | | 800 | 2.882 | - | - | - | α + α' |
| | | 900 | 2.881 | - | - | - | α + α' |
| | | 1000 | - | - | - | - | - |
| | A4 | brut | 2.885 | - | - | - | α + α' |
| | | 700 | 2.883 | 3.618 | - | - | α + γ |
| | | 800 | 2.883 | - | - | - | α + α' |
| | | 900 | 2.883 | - | - | - | α + α' |
| | | 1000 | 2.885 | - | - | - | α + α' |
| 2 | A7 | brut | 2.895 | 3.658 | - | - | α + γ |
| | | 700 | 2.895 | - | - | 3.784 | α + κ |
| | | 800 | 2.896 | - | - | 3.772 | α + κ |
| | | 900 | 2.898 | 3.654 | - | - | α + γ |
| | | 1000 | | | - | | α + γ + α' |
| | B4 | brut | 2.900 | 3.659 | - | - | α + γ |
| | | 700 | 2.899 | - | - | 3.783 | α + κ |
| | | 800 | 2.900 | - | - | 3.770 | α + κ |
| | | 900 | 2.904 | 3.668 | - | - | α + γ |
| | | 1000 | 2.900 | 3.662 | - | - | α + γ |
| | B6 | brut | 2.900 | 3.660 | - | - | α + γ |
| | | 700 | 2.898 | - | - | 3.780 | α + κ |
| | | 800 | 2.897 | - | - | 3.769 | α + κ |
| | | 900 | 2.900 | 3.660 | - | - | α + γ |
| | | 1000 | 2.899 | 3.660 | - | - | α + γ |
| | A6 | 1000 | 2.892 | 3.631 | - | - | α + γ + α' |
| | | 700 | 2.890 | ? | - | 3.790 | α + κ (+ γ ?) |
| | | 800 | 2.892 | 3.640 | - | - | α + γ |
| | | 900 | 2.893 | 3.636 | - | - | α + α' + γ |
| | | 1000 | 2.895 | - | - | - | α + α' |
| | B3 | brut | 2.895 | 3.637 | - | - | α + γ + α' |
| | | 700 | 2.893 | 3.645 | - | 3.795 | α + γ + κ |
| | | 800 | 2.894 | 3.642 | - | - | α + γ |
| | | 900 | 2.894 | 3.642 | - | - | α + γ |
| | | 1000 | 2.895 | 3.634 | - | - | α + α' + γ |

Tableau 4.5 – Paramètres de maille pour les différentes nuances selon le recuit appliqué.

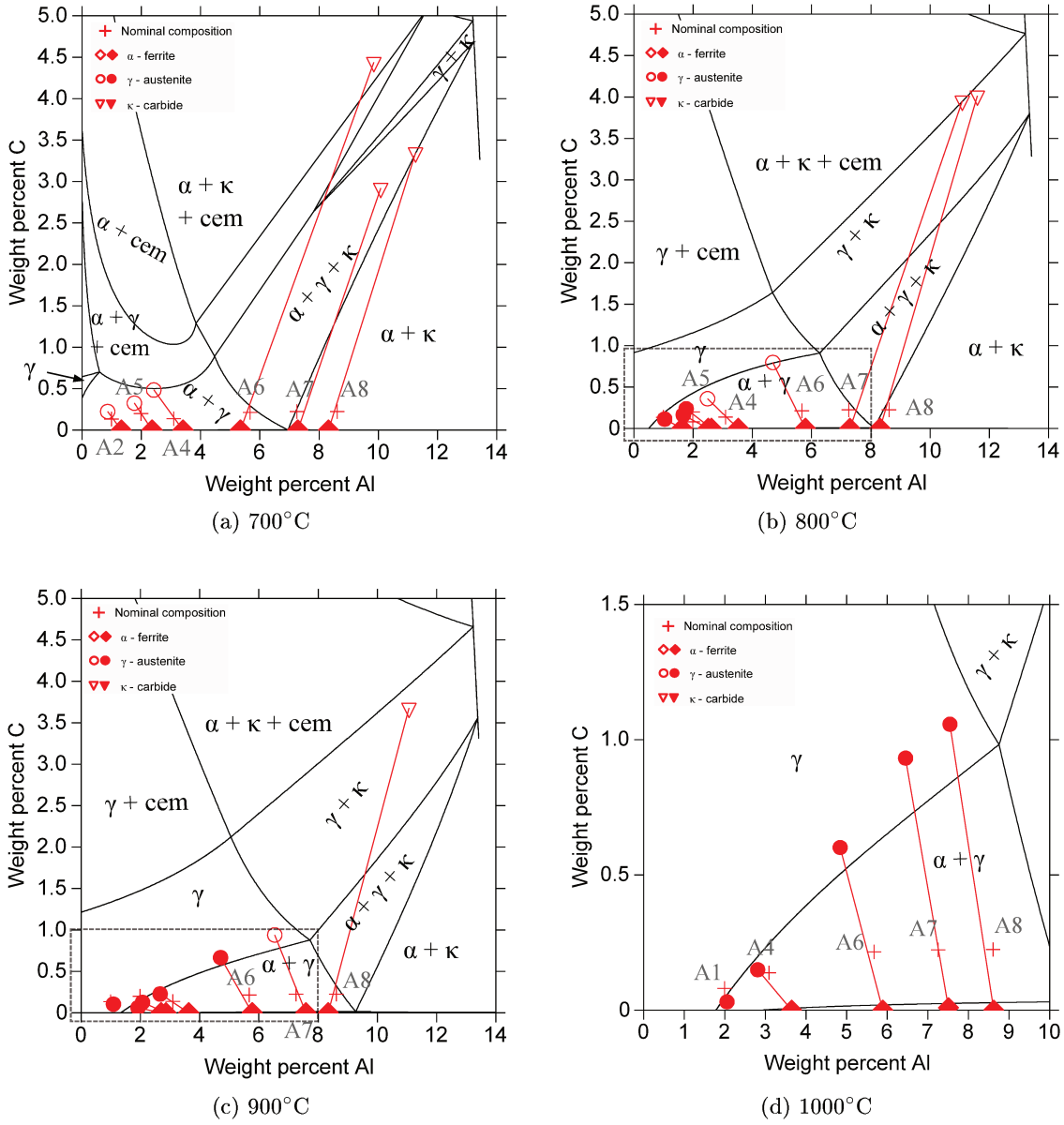
| Groupe | ref | T(°C) | Paramètre de maille (Å) | | | | Phases observées |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | cc | cfc | tc | k (pérovskite) | |
| 3 | B7 | brut | - | 3.6509 | a= 2.866 / c= 3.036 | - | $\gamma + \alpha'$ |
| | | 700 | 2.889 | - | 3.634 | 3.79 | $\alpha + \gamma + \kappa$ |
| | | 800 | 2.895 | - | 3.650 | 3.77339 | $\alpha + \gamma + \kappa$ |
| | | 900 | 2.911 | 3.650 | a= 2.865 / c= 3.035 | - | $\alpha + \alpha' + \gamma$ |
| | | 1000 | 2.885 | 3.648 | a= 2.858 / c= 3.038 | - | $\alpha + \alpha' + \gamma$ |
| | B8 | brut | - | 3.662 | a= 2.846 / c= 3.053 | - | $\gamma + \alpha'$ |
| | | 700 | 2.893 | - | - | 3.787 | $\alpha + \kappa$ |
| | | 800 | 2.893 | - | 3.650 | 3.771 | $\alpha + \gamma + \kappa$ |
| | | 900 | 2.899 | 3.659 | - | 3.760 | $\alpha + \gamma + \kappa$ |
| | | 1000 | 2.885 | 3.662 | a= 2.858 / c= 3.067 | - | $\gamma + \alpha'$ |
| 4 | A8 | brut | 2.899 | - | 3.663 | 3.770 | $\alpha + \gamma + \kappa$ |
| | | 700 | 2.898 | - | - | 3.769 | $\alpha + \kappa$ |
| | | 800 | 2.900 | - | - | 3.764 | $\alpha + \kappa$ |
| | | 900 | 2.900 | - | - | 3.757 | $\alpha + \kappa$ |
| | | 1000 | 2.902 | 3.661 | - | - | $\alpha + \gamma$ |
| | B9 | brut | 2.903 | 3.668 | - | - | $\alpha + \gamma + \kappa$ |
| | | 700 | 2.898 | - | - | 3.775 | $\alpha + \kappa$ |
| | | 800 | 2.899 | - | - | 3.765 | $\alpha + \kappa$ |
| | | 900 | 2.901 | 3.665 | - | 3.752 | $\alpha + \gamma + \kappa$ |
| | | 1000 | 2.903 | 3.668 | a= 2.858 / c= 3.067 | 3.740 | $\alpha + \gamma + \alpha' + \kappa$ |

Tableau 4.6 – Paramètres de maille pour les différentes nuances selon le recuit appliqué (suite).

## 4.2 Représentation graphique des isothermes

Une représentation graphique des conodes expérimentales est proposée en utilisant un tétraèdre régulier pour figurer les isothermes comme proposé dans le Chapitre 2, Section 2.5. Les compositions d'alliages des séries A et B à teneur constante en Mn sont situées dans les sections à 5 et 6.5% Mn respectivement. Les conodes ne sont pas contenues dans ces plans, c'est pourquoi une symbolique est rajoutée pour la teneur en Mn : un symbole vide signifie que la teneur en Mn de l'extrémité de la conode correspondante est comprise dans un plan en Mn supérieur de 2 % par rapport au plan à 5 ou 6.5% Mn sur lequel il est tracé ; sinon si le symbole est plein, le point se situe dans un plan proche du plan à 5 ou 6.5% Mn avec une déviation comprise entre ± 2% de Mn.

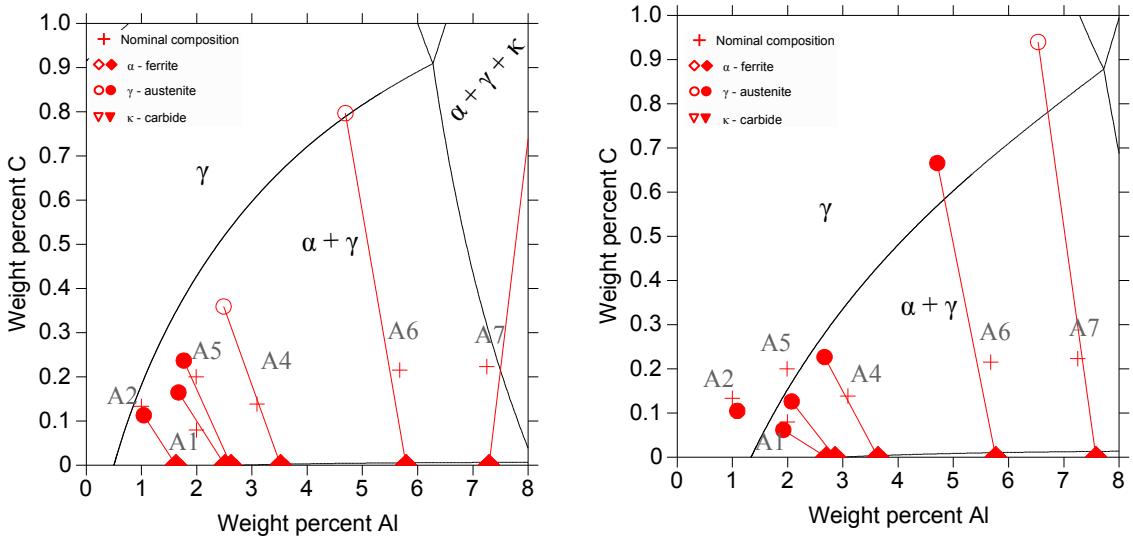
Les sections isothermes à 700, 800, 900 et 1000°C pour des teneurs constantes de 5 et 6.5% Mn avec les projections des conodes expérimentales sont présentées sur les Figures 4.13, 4.14 et 4.15. Les Figures 4.14a et 4.14b sont un agrandissement de la zone encadrée sur les Figures 4.13b et 4.13c respectivement. Pour plus de clarté, certaines conodes sont tracées en pointillés (exemple de la conode correspondant à la nuance B6 après recuit à 700°C, Figure 4.15a). Les points en bleu ne correspondent pas à un alliage monophasé mais représentent la composition d'une phase d'un équilibre biphasé ou triphasé pour lequel le dosage de(s) (l')autre(s) phase(s) n'a pas pu être effectué dans les conditions requises pour une analyse par microsonde.




(a) 700°C (b) 800°C

(c) 900°C (d) 1000°C

Figure 4.13 – Sections isothermes calculées à 5% Mn à (a) 700, (b) 800, (c) 900 et (d) 1000°C en comparaison avec les données expérimentales établies projetées sur le plan à 5% Mn. Symbole plein : déviation en Mn comprise entre ± 2% par rapport au plan de projection. Symbole vide : déviation en Mn supérieure à 2% par rapport au plan de projection.




(a) 800°C (b) 900°C

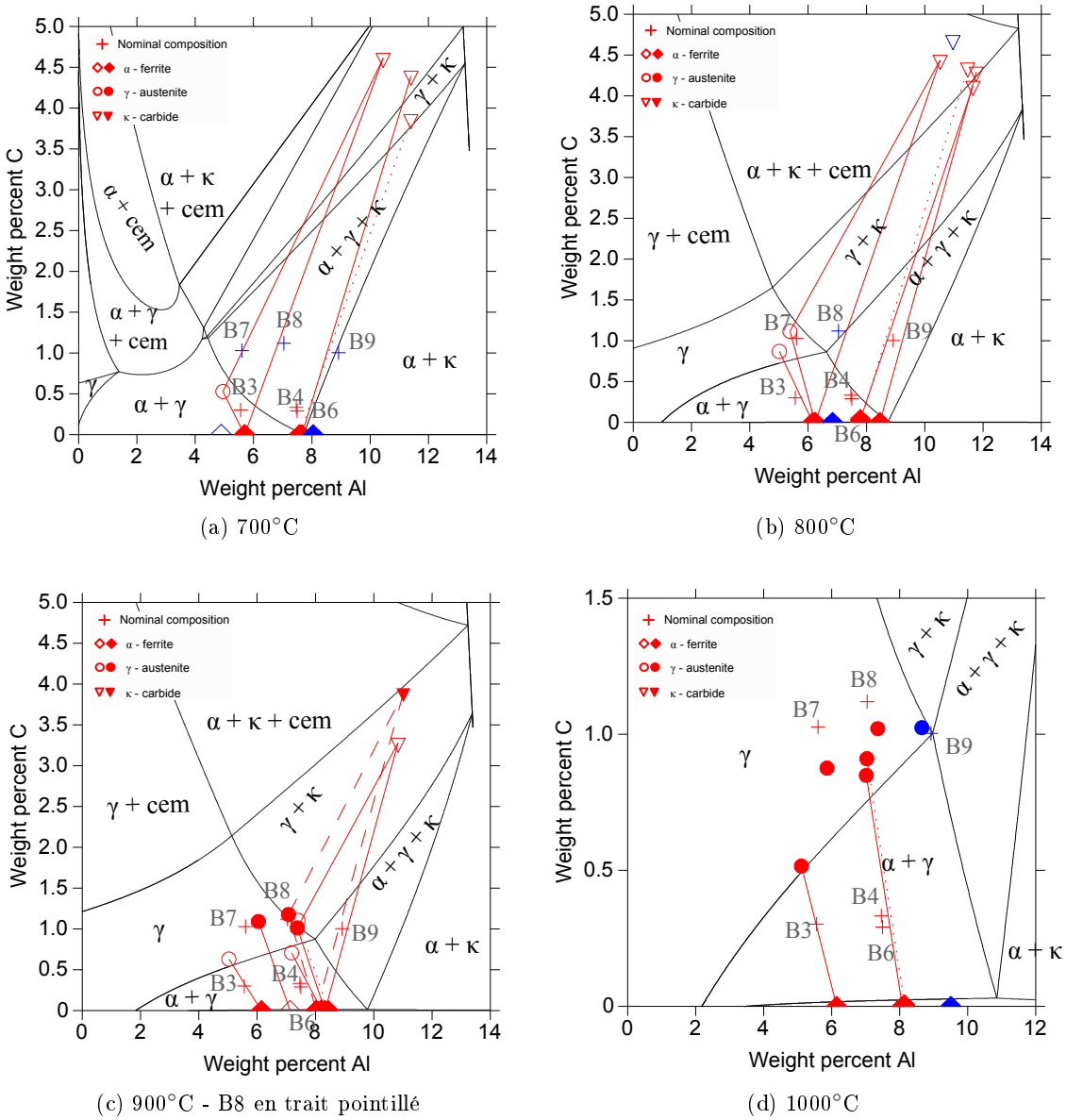
Figure 4.14 – Agrandissement des zones encadrées sur les sections isothermes des Figures 4.13b et 4.13c pour Fe-5Mn-Al-C à (a) 800 et (b) 900°C.

## 4.3 Détermination expérimentale des fractions de phases

Les proportions de phases obtenues selon le protocole décrit dans la Section 2.3.5, Chapitre 2 sont regroupées dans les Tableaux 4.7 et 4.8 en fonction de la teneur en Mn, 5 et 6.5% respectivement. Certaines proportions de phases n'ont pas pu être déterminées (par exemple l'échantillon de la nuance A7 recuit à 1000°C, ou encore l'échantillon de l'alliage B3 recuit à 700°C...) par manque de contraste sur les micrographies. Sur les nuances présentant trois phases, seule une des trois fractions de phase a pu être déterminée. En effet, la méthode d'analyse d'image, basée sur le principe de seuillage en fonction des niveaux de gris, implique que deux phases ayant un contraste très similaire se retrouvent confondues lorsqu'on traite l'image en matrice binaire de noir et blanc. Il est montré dans le Chapitre 3, Section 3.1.2 qu'on peut assimiler les fractions volumiques et massiques.

Sur les échantillons des nuances de la série A (5% Mn) à 700°C, un écart important existe, notamment sur la détermination de la phase majoritaire. Par exemple, le calcul thermodynamique pour la composition d'un alliage A5 recuit à 700°C prévoit une proportion de phase $\gamma$ à 38.8% qui est donc minoritaire alors que l'expérience montre cette phase (martensitique) comme majoritaire à 59.3%.

Ces fractions de phases sont représentées en fonction des températures de recuit sur la Figure 4.16. Les fractions des phases martensitiques ou austénitiques, expérimentales et calculées, sont représentées suivant différentes températures de recuit comprises entre 700 et 1000°C pour des échantillons des nuances A2, A4, A5 et A6. Les structures observées expérimentalement sur ces échantillons sont résumées dans le Tableau 4.9. Ce sont des nuances possédant une teneur en C très similaire (entre 0.15 et 0.2% C) avec une variation de la composition en Al de 1 à 6 %. Nous pouvons noter que la fraction de l'austénite (ou martensite) décroît avec l'augmentation de la teneur en Al, ce qui confirme l'effet alpha-gène de cet élément. Les données obtenues sur les échantillons des nuances A2 et A5 montrent une augmentation de la fraction de martensite jusqu'à 100%. L'accord entre les données expéri-




(a) 700°C

(b) 800°C

(c) 900°C - B8 en trait pointillé

(d) 1000°C

Figure 4.15 – Sections isothermes calculées à 6.5% Mn à (a) 700, (b) 800, (c) 900 et (d) 1000°C en comparaison avec les données expérimentales établies projetées sur le plan à 6.5% Mn. Symbole plein : déviation en Mn comprise entre ± 2% par rapport au plan de projection. Symbole vide : déviation en Mn supérieure à 2% par rapport au plan de projection.

| (mass %) (Fe bal.) | | | | | Proportion de phases | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Expérimental (surface %) | | | | Calcul (mass %) | | |
| Réf. | Composition nominale | | | T (°C) | α | γ | k | ± | α | γ | κ |
| | *C* | *Al* | *Mn* | | | | | | | | |
| A1 | 0.08 | 2.10 | 4.98 | **800** | 49.10 | 50.90 | - | 0.36 | 55.19 | 44.81 | - |
| | | | | **900** | 22.22 | 77.78 | - | 0.63 | 24.04 | 75.96 | - |
| | | | | **1000** | - | 100.00 | - | 0 | 0.00 | 100.00 | - |
| A2 | 0.13 | 1.05 | 5.05 | **700** | 23.23 | 76.77 | - | 0.89 | 55.74 | 44.26 | - |
| | | | | **800** | 4.43 | 95.57 | - | 0.35 | 9.48 | 90.52 | - |
| | | | | **900** | - | 100.00 | - | 0 | 0.00 | 100.00 | - |
| A4 | 0.14 | 3.25 | 5.18 | **700** | 69.75 | 30.25 | - | 2.34 | 74.66 | 25.34 | - |
| | | | | **800** | | | | | 61.45 | 38.55 | - |
| | | | | **900** | 57.65 | 42.35 | - | 0.52 | 44.70 | 55.30 | - |
| | | | | **1000** | 44.69 | 55.31 | - | 1.08 | 32.24 | 67.76 | - |
| A5 | 0.20 | 2.09 | 5.10 | **700** | 40.73 | 59.27 | - | 3.09 | 61.21 | 38.79 | - |
| | | | | **800** | 28.52 | 71.48 | - | 0.82 | 32.14 | 67.86 | |
| | | | | **900** | 2.07 | 97.93 | - | 1.25 | 0.00 | 1.00 | - |
| A6 | 0.22 | 5.96 | 4.96 | **700** | * | * | 3.35 | 0.19 | 77.57 | 22.24 | 0.19 |
| | | | | **800** | 93.21 | 6.79 | - | 1.17 | 70.20 | 29.80 | - |
| | | | | **900** | 81.50 | 18.50 | - | 1.43 | 64.88 | 35.12 | - |
| | | | | **1000** | 83.15 | 16.85 | - | 1.59 | 62.49 | 37.51 | - |
| A7 | 0.22 | 7.62 | 5.01 | **700** | 95.19 | - | 4.81 | 0.07 | 94.99 | - | 5.01 |
| | | | | **800** | 96.50 | - | 3.50 | 0.08 | 76.88 | 22.29 | 0.83 |
| | | | | **900** | | | | | 71.90 | 28.10 | - |
| | | | | **1000** | | | | | 72.72 | 27.28 | - |
| A8 | 0.22 | 9.04 | 4.86 | **700** | 94.77 | - | 5.23 | 0.21 | 94.17 | - | 5.83 |
| | | | | **800** | 95.94 | - | 4.06 | 0.3 | 94.08 | - | 5.92 |
| | | | | **900** | 95.98 | - | 4.02 | 0.6 | 82.85 | 14.98 | 2.17 |
| | | | | **1000** | | | | | 78.05 | 21.95 | - |

Tableau 4.7 – Proportion des phases analysées après recuits dans des échantillons d'alliages de la série A (teneur en Mn de 5%). Les durées de maintien isotherme sont spécifiées dans le Tableau 4.1. * : Phase trop petite ou micrographie pas assez contrastée pour être caractérisée par analyse d'images.

| (mass %) (Fe bal.) | | | | | Proportion de phases | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Expérimental (surface%) | | | | Calcul (mass%) | | |
| Réf. | Composition nominale | | | T (°C) | α | γ | k | ± | α | γ | κ |
| | *C* | *Al* | *Mn* | | | | | | | | |
| B3 | 0.30 | 5.93 | 6.26 | **700** | | | | | 65.91 | 34.09 | - |
| | | | | **800** | | | | | 54.40 | 45.60 | - |
| | | | | **900** | 68.89 | 31.11 | - | 2.23 | 46.71 | 53.29 | - |
| | | | | **1000** | 77.01 | 22.99 | - | 2.4 | 45.36 | 54.64 | - |
| B4 | 0.29 | 8.00 | 6.14 | **700** | 90.15 | - | 9.85 | 1.23 | 93.48 | - | 6.52 |
| | | | | **800** | 93.21 | - | 6.79 | 0.16 | 71.24 | 26.94 | 1.81 |
| | | | | **900** | 78.42 | 21.58 | - | 0.55 | 63.44 | 36.56 | - |
| | | | | **1000** | | | | | 64.55 | 35.45 | - |
| B6 | 0.33 | 7.96 | 6.47 | **700** | 94.50 | - | 5.50 | 0.15 | 91.11 | 1.89 | 7.00 |
| | | | | **800** | 92.91 | - | 7.09 | 0.17 | 65.47 | 32.97 | 1.56 |
| | | | | **900** | | | | | 58.20 | 41.80 | - |
| | | | | **1000** | | | | | 59.06 | 40.94 | - |
| B7 | 1.03 | 5.93 | 6.25 | **700** | 78.46 | * | * | 0.6 | 33.41 | 57.44 | 9.15 |
| | | | | **800** | * | * | 5.70 | 0.35 | - | 100.00 | - |
| | | | | **900** | 3.04 | 96.96 | - | 1.57 | - | 100.00 | - |
| | | | | **1000** | | | | | - | 100.00 | - |
| B8 | 1.12 | 7.45 | 6.47 | **700** | 75.01 | - | 24.99 | 0.9 | 50.78 | 30.87 | 18.35 |
| | | | | **800** | 81.79 | * | * | 1.51 | 4.28 | 85.67 | 10.05 |
| | | | | **900** | 92.64 | * | * | 0.82 | - | 97.72 | 2.28 |
| | | | | **1000** | - | 100.00 | - | 0 | - | 100.00 | - |
| B9 | 1.03 | 9.44 | 6.37 | **700** | 78.35 | - | 21.65 | 0.46 | 75.53 | - | 24.47 |
| | | | | **800** | 74.06 | - | 25.94 | 0.43 | 58.39 | 18.49 | 23.12 |
| | | | | **900** | 75.68 | * | * | 1.94 | 31.87 | 51.93 | 16.20 |
| | | | | **1000** | | | | | 12.08 | 81.96 | 5.96 |

Tableau 4.8 – Proportion des phases analysées après recuits dans des échantillons d'alliages de la série B (teneur en Mn de 6.5%). Les durées de maintien isotherme sont spécifiées dans le Tableau 4.1. * : Phase trop petite ou micrographie pas assez contrastée pour être caractérisée par analyse d'images.

mentales et calculées est satisfaisant. Dans le cas des échantillons de l'alliage A6, la fraction d'austénite expérimentale passe par un maximum à 900°C mais la fraction calculée de $\gamma$ est surestimée d'environ 20%. Pour les échantillons de l'alliage A4, la fraction de $\gamma$ mesurée augmente avec la température mais est inférieure d'environ 10% par rapport à ce que prévoit le calcul.

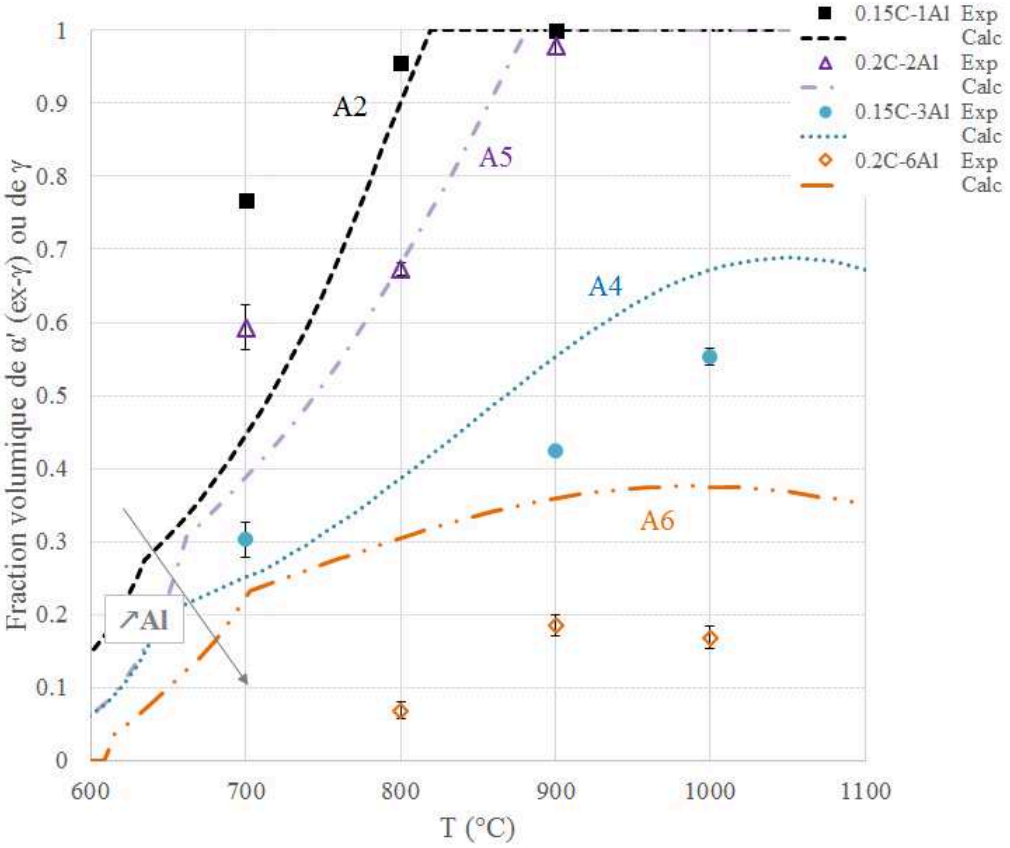



Figure 4.16 – Fractions des phases $\alpha'$ ou $\gamma$ expérimentales en fonction de la température de recuit pour des échantillons des nuances A2, A4, A5 et A6 (série A à 5% Mn) en comparaison avec les données calculées avec la base de données PrecHiMn.

| Phases observées | Température de recuit (°C) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 700 | 800 | 900 | 1000 |
| α + α' | A2, A5 | A2, A4, A5 | A4, A5, A6 | A4, A6 |
| α + γ | A4 | A6 | | |
| α' | | | A2 | |

Tableau 4.9 – Phases observées expérimentalement sur des échantillons des nuances A2, A4, A5 et A6 recuit entre 700 et 1000°C.

## 4.4 Comparaison avec les calculs thermodynamiques

Nous proposons dans ce paragraphe différents modes de représentation, pour discuter nos résultats expérimentaux en comparaison avec les calculs. Nous détaillerons dans la section suivante (4.5) tous les résultats liés au carbure $\kappa$.

### 4.4.1 Représentation en trois dimensions

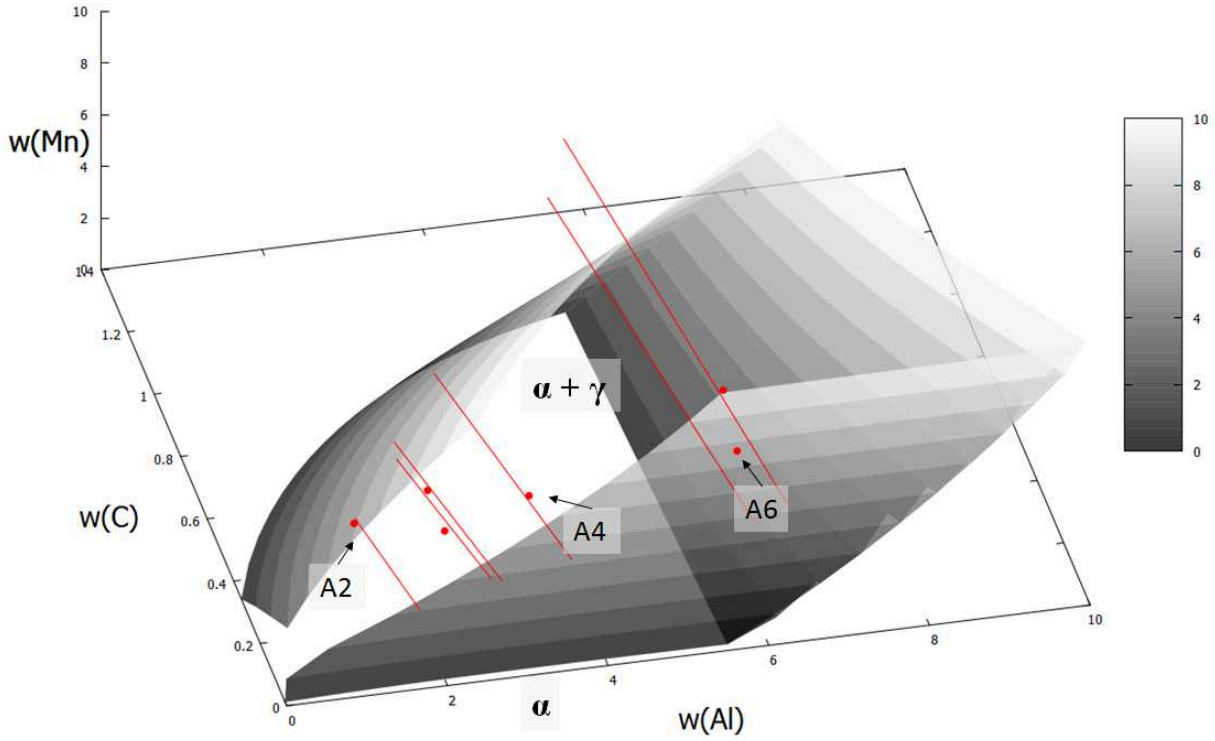
Les domaines de phases $\alpha + \gamma$ et $\alpha + \kappa$ à 800°C sont représentés en trois dimensions sur les Figures 4.17 et 4.18. Pour ce faire, les limites d'existence des phases $\alpha + \gamma$ et $\alpha + \kappa$ sont tracées à partir d'un empilement des sections calculées pour une teneur fixée de Mn (0, 1, 2...). Les conodes expérimentales pour les deux séries d'alliages, à 5 et 6.5 % en Mn figurent en rouge. Ce type de représentation est long à mettre en forme, c'est pourquoi seul un exemple est présenté. Mais cela permet d'observer l'orientation des conodes expérimentales dans le volume, et ainsi de confirmer par exemple que les conodes, correspondant aux équilibres biphasés $\alpha + \kappa$, établies pour des échantillons des nuances B4 et B6 après recuit à 800°C, ne se croisent pas contrairement à ce qui est représenté par projection (Figure 4.15b). Nous visualisons plus facilement aussi la forme du domaine d'existence des phases et ainsi la différence entre les limites de phases expérimentales et calculées.

### 4.4.2 Comparaison des équilibres $\gamma/\alpha + \gamma$ en fonction de la teneur en Mn

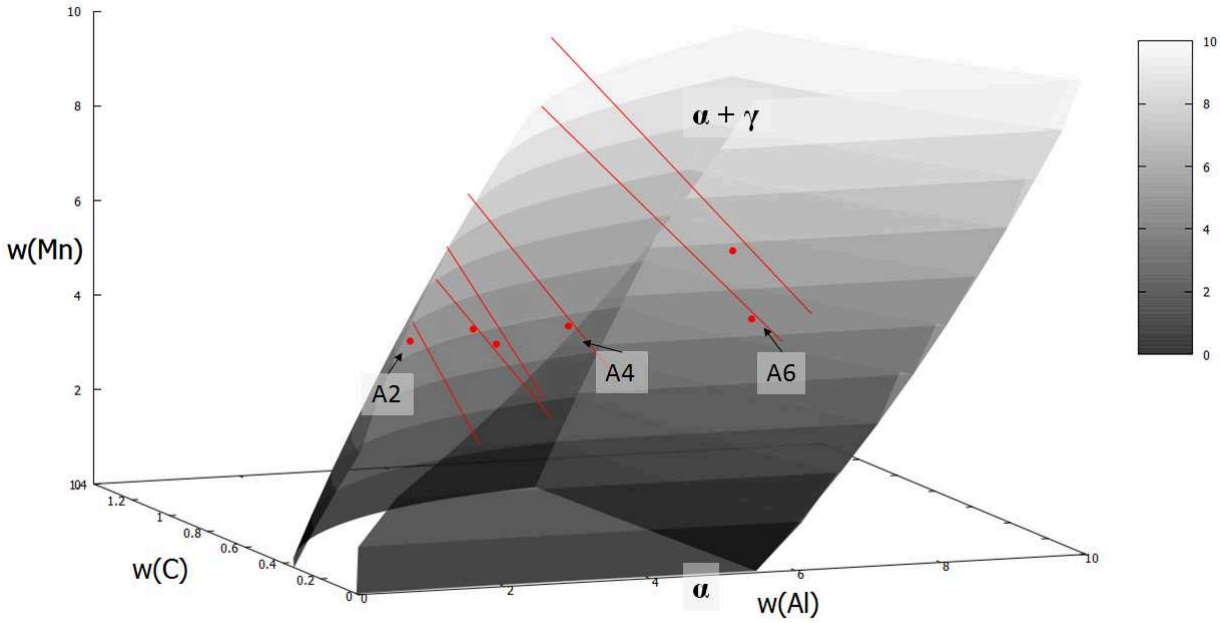
La représentation proposée des données expérimentales des équilibres de phases par projection dans des sections isothermes (Section 4.2) avec teneur constante en un élément (ici Mn) figure les limites entre les domaines de phases qui sont les traces des coupes des volumes correspondant à chaque domaine avec le plan horizontal à 5 ou 6.5%Mn. Ce sont les équilibres de phases à la température sélectionnée pour le taux de Mn spécifié. Les conodes n'étant pas situées dans ce plan, ces sections ne donnent pas les teneurs en Mn de chaque phase.

Les Figures 4.19 à 4.21 représentent les limites des extrémités des conodes $\gamma/\alpha+\gamma$ sur des sections isothermes pour des températures de recuits de 800 à 1000°C respectivement. Les extrémités des conodes correspondant à la phase $\gamma$ ont été regroupées pour des teneurs proches en Mn, par exemple, la composition en Mn dans la phase $\gamma$ à 900°C est de 6.57 et 6.45% pour des échantillons des nuances A4 et B7 respectivement (ces données sont représentées en bleu sur la Figure 4.20). Ces limites expérimentales sont projetées sur le plan correspondant à une teneur en Mn de 0%. Ces données expérimentales sont comparées avec les données obtenues par Kim *et al.* [95] pour la section à 1000°C.

On remarque que pour les sections isothermes à 800°C et 900°C, la limite $\gamma/\alpha + \gamma$ se décale vers des teneurs plus élevées en Al avec la teneur en Mn croissante. On peut arriver à estimer la surface de cette limite au vu de l'allure des limites tracées. Sur la section isotherme à 1000°C, la limite $\gamma/\alpha + \gamma$ est moins influencée par la teneur en Mn entre 6 et 8%, à partir de 12% cette limite se décale plus pour les hautes teneurs en Al.

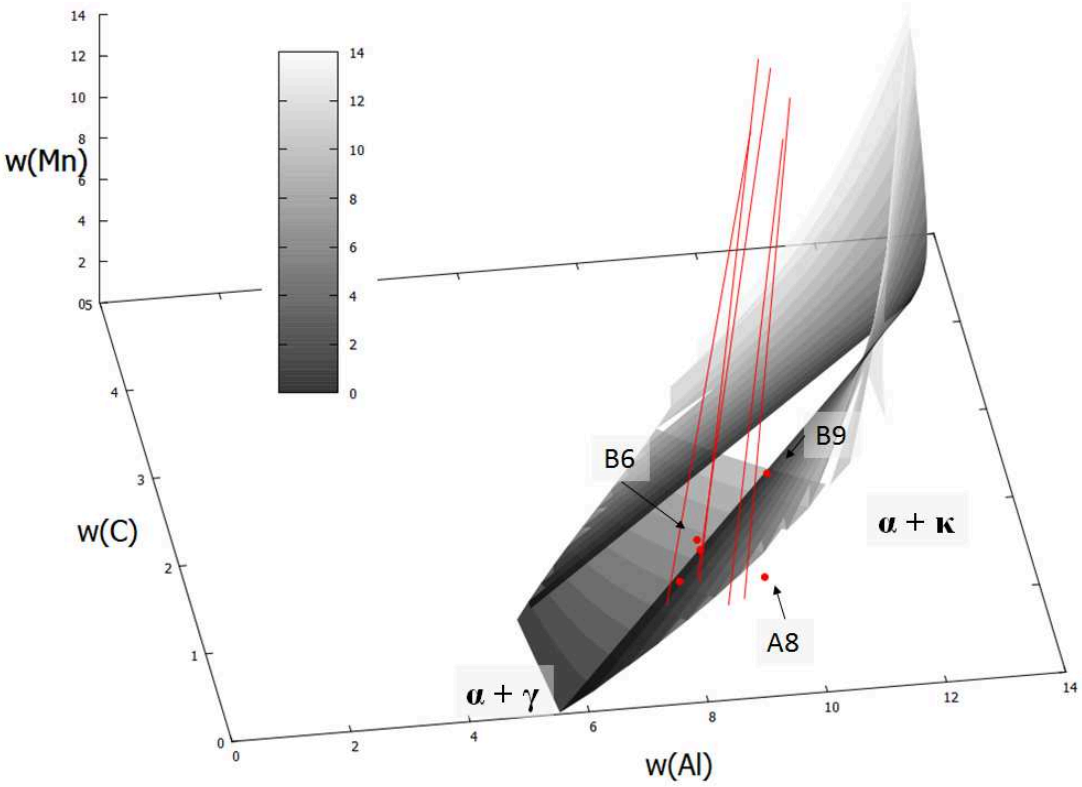



(a)

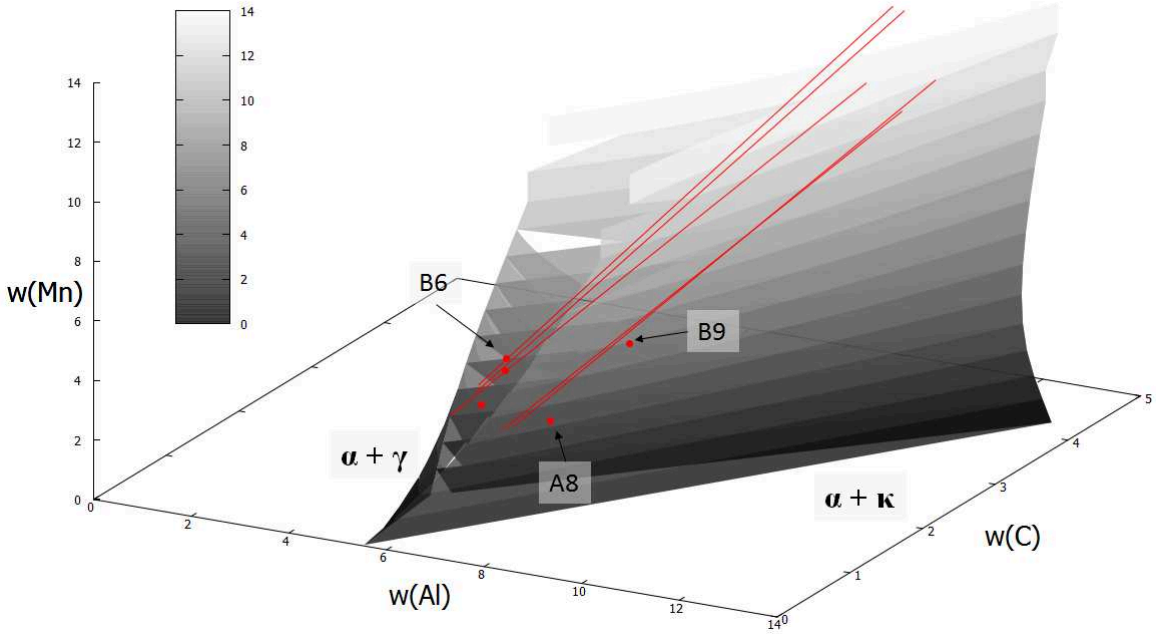



(b)

Figure 4.17 – Domaine $\alpha + \gamma$ calculé à 800°C et représenté en 3 dimensions. En rouge : Conodes expérimentales.




(a)




(b)

Figure 4.18 – Domaine $\alpha + \kappa$ calculé à 800°C et représenté en 3 dimensions. . En rouge : Conodes expérimentales.

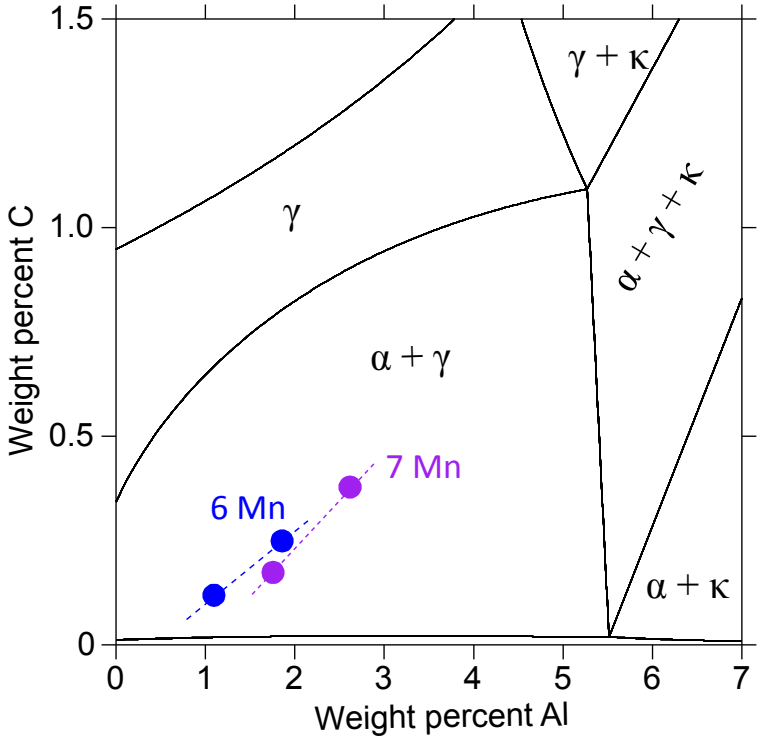



Figure 4.19 – Section isotherme calculée à 0% Mn à 800°C avec la représentation des équilibres de phases expérimentaux $\gamma/\alpha+\gamma$ projetés sur le plan 0% Mn.

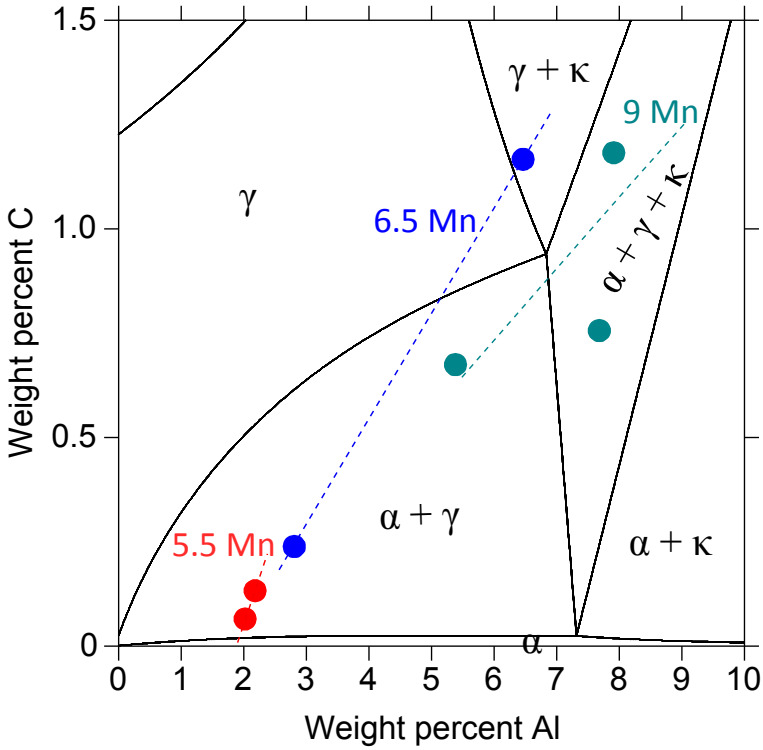



Figure 4.20 – Section isotherme calculée à 0% Mn à 900°C avec la représentation des équilibres de phases expérimentaux $\gamma/\alpha+\gamma$ projetés sur le plan 0% Mn.

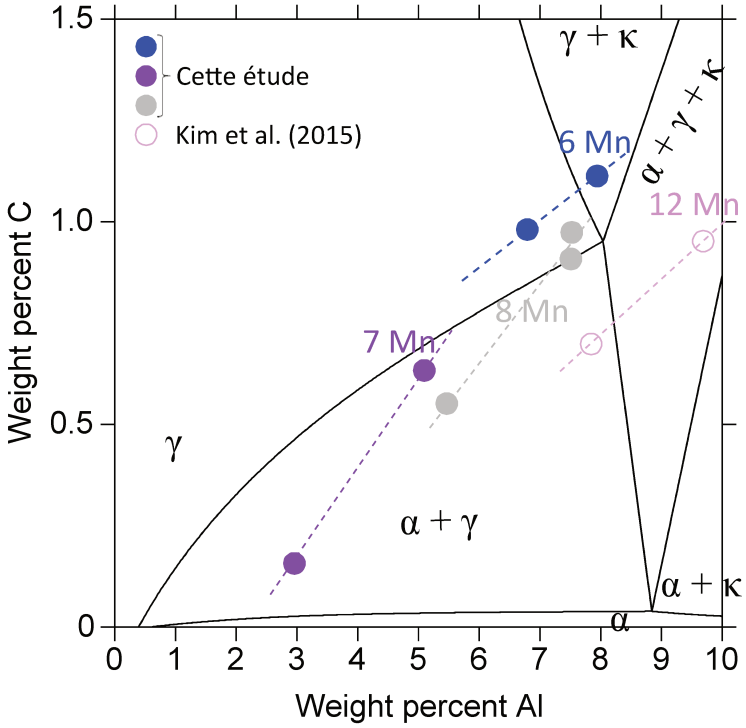
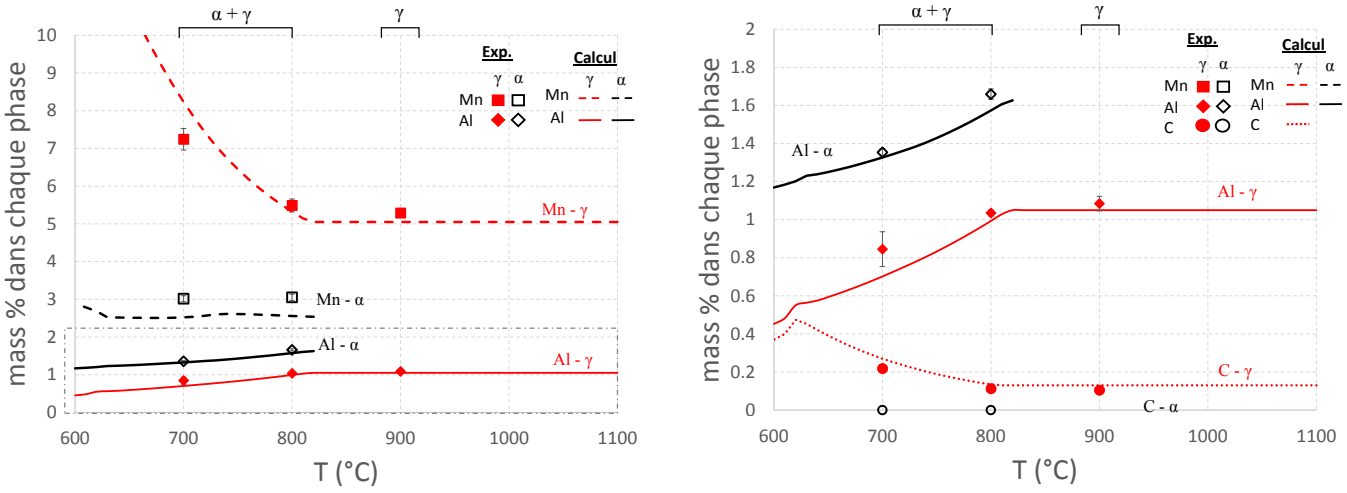



Figure 4.21 – Section isotherme calculée à 0% Mn à 1000°C avec la représentation des équilibres de phases expérimentaux $\gamma/\alpha+\gamma$ projetés sur le plan 0% Mn.

### 4.4.3 Partition des éléments Mn, Al et C en fonction de la température

Les répartitions en éléments d'alliages Mn, Al et C dans les phases $\alpha$ et $\gamma$ (ou $\alpha'$) en fonction de la température sont présentées pour quelques nuances représentatives sur les Figures 4.22 et 4.23 pour des échantillons des nuances A2 et A4 respectivement, et dans les phases $\alpha$, $\gamma$ et $\kappa$ sur la Figure 4.24 observées dans des échantillons de la nuance B6. Les données expérimentales en composition sont comparées avec calculs effectués avec la base PrecHiMn.

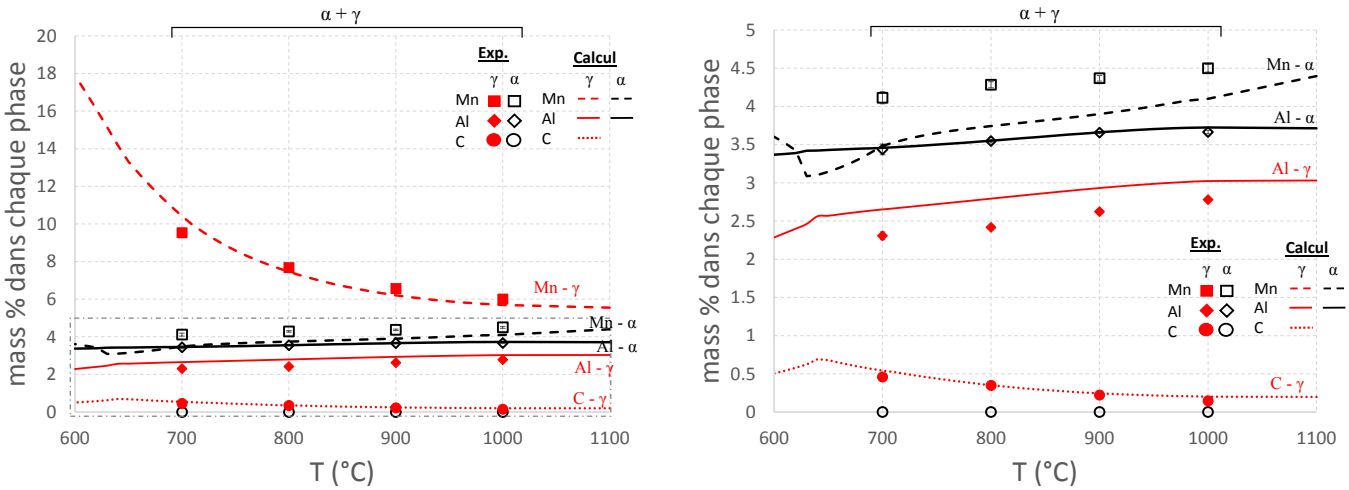
Pour la nuance A2 (Figure 4.22), une différence est constatée entre les données obtenues de façon expérimentale et calculées à 700°C de l'ordre de 1% en Mn, 0.15% en Al et 0.05% en C dans $\gamma$. Pour les autres températures, l'accord est satisfaisant. Les échantillons des nuances A2 et A4 (Figures 4.22 et 4.23) présentent un écart supérieur de 1% en Mn dans $\alpha$ par rapport au calcul. Il existe une différence moins importante en Al dans $\gamma$, avec une surestimation du calcul de 0.4-0.5% dans le cas de l'échantillon de la nuance A4 (par exemple, 2.48% Al dans $\gamma$ mesuré à 800°C contre 2.79% calculé). Il y a un meilleur accord dans la ferrite. Pour les échantillons de l'alliage B6 (Figure 4.24), nous observons une sous-estimation de la teneur en Mn dans $\gamma$ calculée d'environ 1% par rapport aux données expérimentales (8.04% Mn dans $\gamma$ calculé à 900°C contre 9.11% mesuré par exemple). Les différences importantes portent sur le carbure $\kappa$. En effet, expérimentalement, la teneur en Al reste constante entre 700 et 800°C mais est inférieure de 3% ($\simeq$10.5% Al dans $\kappa$ mesuré contre 13.3% calculé) par rapport à la teneur calculée pour ces mêmes températures. À 700°C, la teneur en Mn analysée est de 7% supérieure aux valeurs calculées (7.92% Mn dans $\kappa$ calculé contre 14.93% mesuré) et la composition calculée en C est surestimée d'environ 1% (4.5% C dans $\kappa$ calculé contre 3.5% mesuré) par rapport aux mesures. La comparaison du carbure avec les calculs thermodynamiques sera plus détaillée dans la partie suivante.




(a) Al et Mn

(b) Agrandissement de la zone encadrée en pointillés

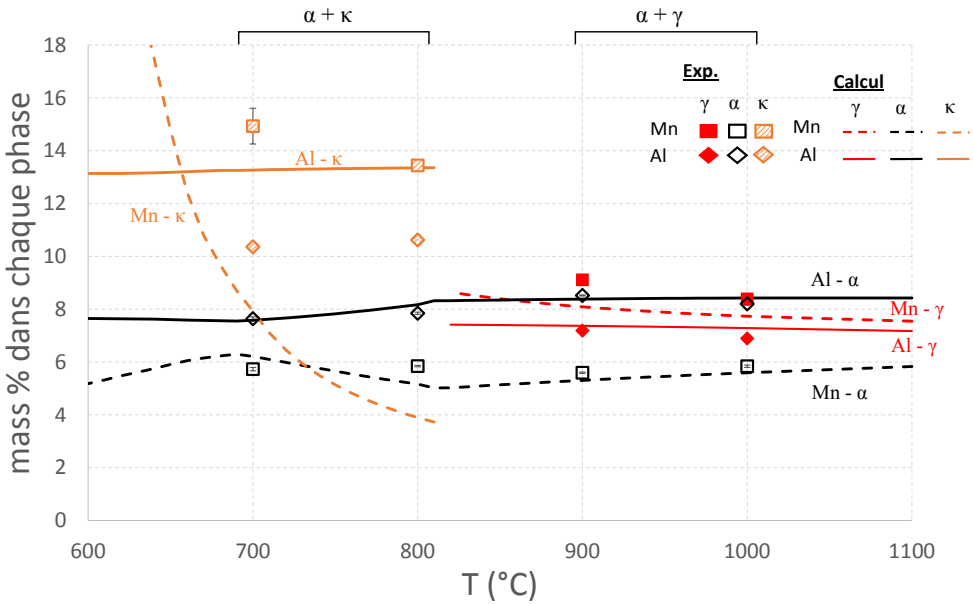
Figure 4.22 – Calcul de la répartition en éléments d'alliages de Mn, Al (a) et C (b) dans les phases $\alpha$ et $\gamma$ dans des échantillons de nuance A2 en fonction de la température en comparaison avec les données expérimentales établies dans cette étude. En rouge : $\gamma$, en noir : $\alpha$.



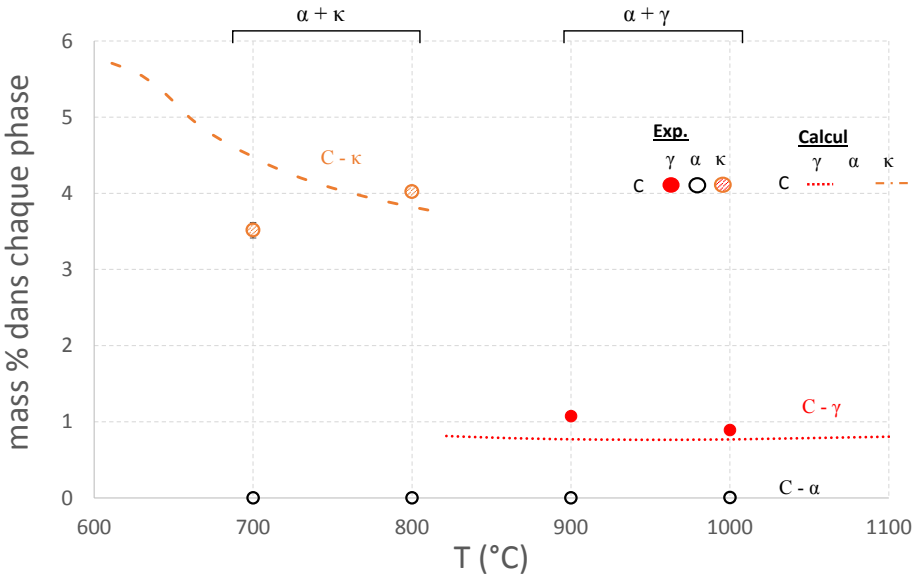

(a) Al, Mn et C

(b) Agrandissement de la zone encadrée en pointillés

Figure 4.23 – Calcul de la répartition en éléments d'alliages de Mn, Al (a) et C (b) dans les phases $\alpha$ et $\gamma$ dans des échantillons de nuance A4 en fonction de la température en comparaison avec les données expérimentales établies dans cette étude. En rouge : $\gamma$, en noir : $\alpha$.




(a) Représentation des teneurs en Al et Mn




(b) Représentation des teneurs en C

Figure 4.24 – Calcul de la répartition en éléments d'alliages de Mn, Al (a) et C (b) dans les phases $\alpha$, $\gamma$ et $\kappa$ dans des échantillons de nuance B6 en fonction de la température en comparaison avec les données expérimentales établies dans cette étude. En rouge : $\gamma$, en noir : $\alpha$, en orange : $\kappa$.

## 4.5 Cas particulier des équilibres faisant intervenir le carbure $\kappa$

### 4.5.1 Synthèse bibliographique

Une phase ordonnée de type carbure $\kappa$ apparaît avec l'addition de Al dans les alliages. Cette phase se forme dans l'austénite des aciers Fe-Al-C et Fe-Mn-Al-C après un traitement thermique entre 500 et 900°C. Elle présente une structure de type cubique pérovskite (Figure 4.25) désignée selon la classification Strukturbericht comme $E2_1$ [81] [132] [16]. Les atomes d'aluminium sont situés dans les coins, les atomes de fer et de manganèse se répartissent dans les sites au centre des faces et les atomes de carbone sont au centre de la forme octaédrique formée par les atomes de Fe/Mn.

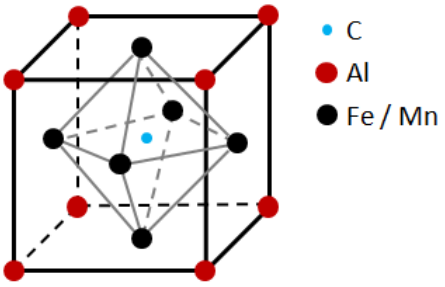



Figure 4.25 – Structure Pérovskite - Carbure $\kappa$ [81]

**Formation du carbure $\kappa$ :**

Plusieurs auteurs [53] [133] [16] [87] [134] suggèrent que le précipité $\kappa$ se forme par décomposition spinodale. La décomposition spinodale se produit lorsqu'une phase, dans un système multi-constitué, se sépare en deux autres phases à plus basse température lors du refroidissement [135]. Une décomposition spinodale implique que la phase d'origine et les phases produites soient de même structure cristallographique. Ce phénomène s'applique de façon uniforme dans tout le matériau et est représenté dans un diagramme de phase par une lacune de miscibilité. Cette séparation de phase se produit spontanément quand l'alliage est refroidi dans la région instable de la lacune de miscibilité. Cheng *et al.* [134] proposent une séquence de formation des phases après la trempe et un traitement thermique inférieur à 725°C pour un alliage Fe-17.9Mn-7.1Al-0.85C :

$$\gamma \rightarrow \gamma' + \gamma'' \rightarrow \gamma' + L1_2 \rightarrow \gamma' + \kappa$$

avec $\gamma'$ : austénite pauvre en solutés
$\gamma''$ : austénite riche en solutés

Ces auteurs montrent à partir d'aciers austénitiques la mise en ordre de la phase $\gamma''$ riche en solutés en une phase $L1_2$ après la décomposition spinodale en $\gamma' + \gamma''$. Cette phase $L1_2$ accumule les atomes de carbone de l'austénite-$\gamma'$ pauvre en solutés et va croître pour former la phase $\kappa$ stable. La phase $L1_2$ est de structure cubique face centrée ordonnée, donc elle n'est pas de même structure cristallographique que la phase $\kappa$ (cubique face centrée pérovskite) or la décomposition spinodale requiert la même structure de départ. La phase $L1_2$ n'est pas

le produit direct de cette décomposition mais fait suite à la réaction de mise en ordre de la solution enrichie à basse température de l'austénite. Lin *et al.* [87] ont observé dans un alliage Fe-30Mn-8.5Al-2C un carbure $\kappa'$ de structure $L1_2$ par décomposition spinodale mais sans mise en ordre. Hallstedt *et al.* [111] proposent au contraire que la mise en ordre précède la décomposition spinodale.

**Modèles proposés dans la littérature :**

Dans le système Fe-Al-C, selon Palm *et al.* [26] et Phan *et al.* [27], le ratio stœchiométrique Fe/Al dans $\kappa$ n'est pas nécessairement de 3 pour 1. Il est aussi possible de varier la proportion de C et de lacunes dans les sites interstitiels. Le modèle simplifié proposé par Phan *et al.* [27] est $(Fe)_3(Fe,Al)_1(Va,C)_1$. Connetable *et al.* [34] ont considéré un modèle plus compliqué en cinq sous réseaux, $(Al,Fe)_{0.25}(Al,Fe)_{0.25}(Al,Fe)_{0.25}(Al,Fe)_{0.25}(C,Va)_{0.25}$ mais ce modèle nécessite beaucoup de paramètres pour être reporté dans le système quaternaire Fe-Mn-Al-C avec l'addition de Mn.

La forme la plus généralement employée dans les modélisations thermodynamiques pour le système Fe-Mn-Al-C est $(Fe,Mn)_3(Al)_1(C,Va)_1$ [38]. Sato *et al.* [133] ont montré que la précipitation du carbure $\kappa$ nécessite la diffusion de C et Al dans l'austénite avec l'observation d'un composé $(Fe,Mn)_3AlC_{x=0.4}$ par MET. Ishida *et al.* [91] ont également observé une phase $\kappa$ avec une variation en teneur d'Al et de C dans des alliages Fe-(20-30)Mn-(0-10)Al-C. L'étude expérimentale de Huang *et al.* [89] confirme l'effet des éléments d'addition C et Al sur la précipitation de la phase $\kappa$, une teneur en Al inférieure à 6.2% et en C inférieure à 1% permet d'éviter la précipitation du carbure. Rien n'a été mis en évidence sur l'influence de la teneur en Mn. En 2015, Kim *et al.* [95] ont proposé une nouvelle description du carbure $\kappa$ selon $(Fe,Mn)_3(Fe,Mn,Al)_1(Va,C)_1$.

### 4.5.2 Observations expérimentales du carbure $\kappa$ dans la présente étude

**Morphologie :**

Le carbure $\kappa$ se présente sous forme de bâtonnets fins (largeur inférieure à 0.8 $\mu$m) ou de grains d'aspect plus sphérique assez larges (entre 1 et 4 $\mu$m) par rapport à ce qui a pu être observé dans la littérature. Nous l'observons le long des joints de grains de ferrite ou d'austénite (Figures 4.26 et 4.27). Dans le cas de l'alliage B6 recuit à 700°C, une microstructure biphasée $\alpha + \kappa$ est observée. Le carbure $\kappa$ décore les joints de grains. Et dans le cas de l'alliage B9 recuit à 1000°C, la nuance est triphasée $\alpha + \gamma + \kappa$ avec une austénite maclée mais la phase $\kappa$ est trop fine pour être mesurée en composition.

**Paramètre de maille :**

La structure cristallographique du carbure $\kappa$ a été étudiée dans plusieurs systèmes et les données sur les paramètres de maille ont été regroupées par Zuazo [5] (Figure 4.28). Dans le cas du système quaternaire Fe-Mn-Al-C, nous avons mesuré des paramètres de maille de valeurs comprises entre 3.74 et 3.79 Å(Figure 4.29) selon les compositions d'alliage. Dans la littérature, ce paramètre a une variation légèrement plus grande, comprise entre 3.72 et 3.79 Å.

**Composition :**

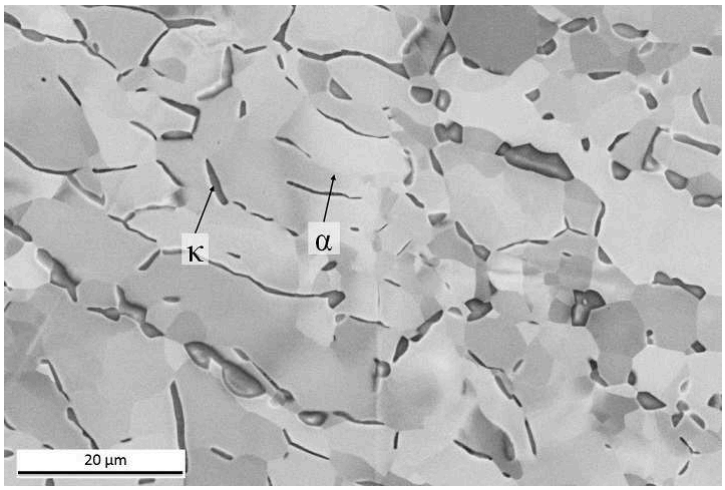
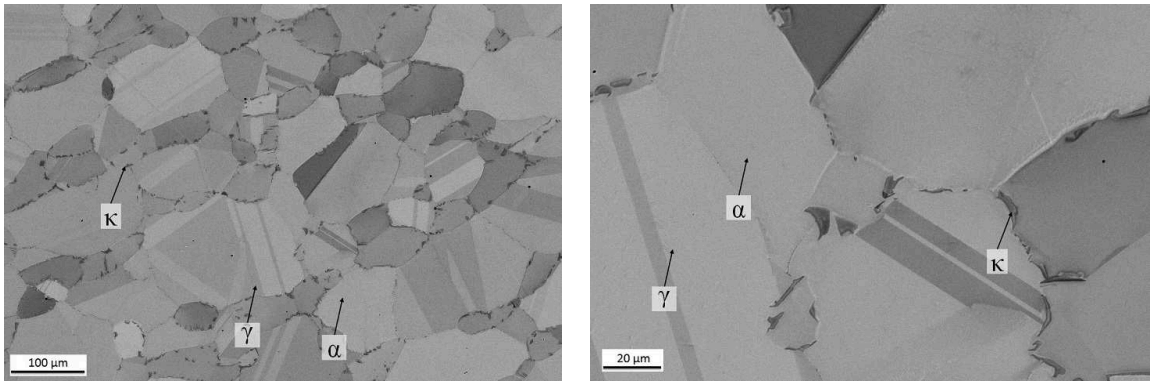



Figure 4.26 – Image MEB en électrons rétrodiffusés d'échantillons de la nuance B6 après recuit à 700°C.




(a) (b) Zoom

Figure 4.27 – Images MEB en électrons rétrodiffusés d'échantillons de la nuance B9 après recuit à 1000°C.

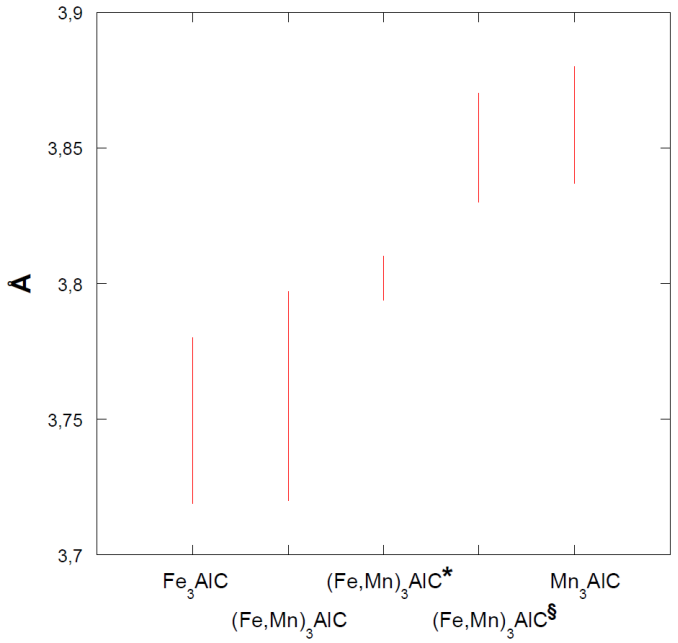



Figure 4.28 – Paramètres de maille du carbure $\kappa$ dans des systèmes ternaires Fe-Al-C et Mn-Al-C et dans le quaternaire Fe-Mn-Al-C rassemblés par Zuazo [5]. * Système Fe-Mn-Al-C-N, § Teneur en Fe [1-3%].

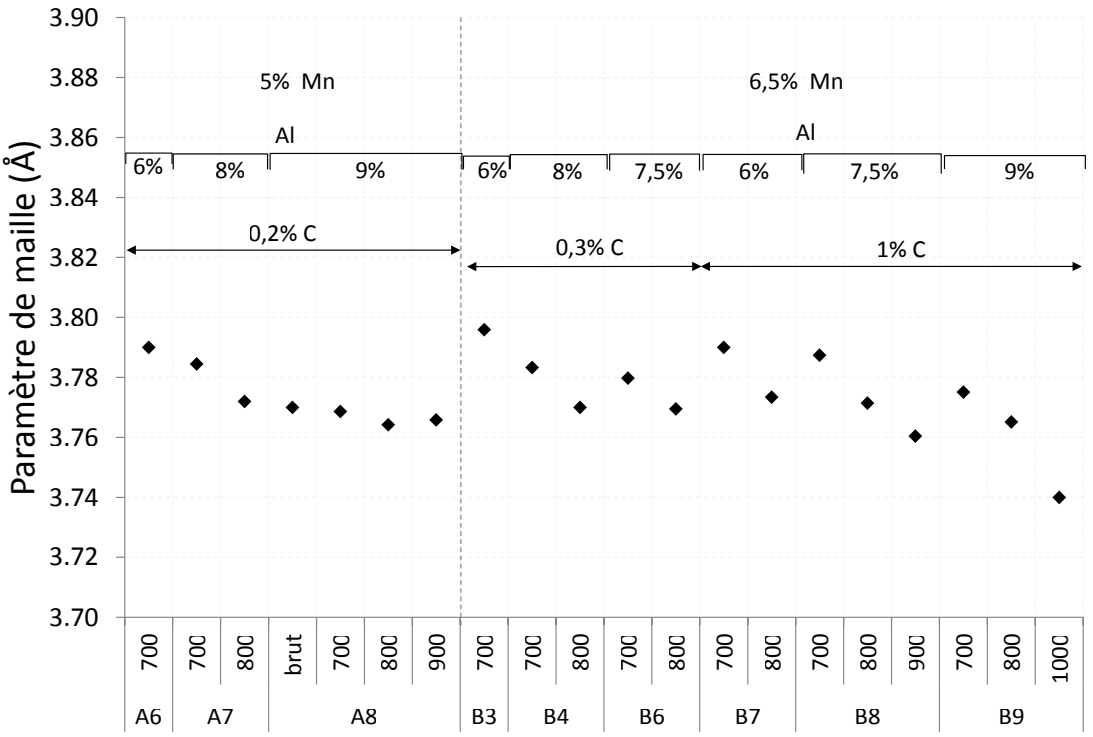



Figure 4.29 – Paramètres de maille mesurés expérimentalement pour le carbure $\kappa$ dans les différentes nuances d'alliages Fe-Mn-Al-C après recuits.

Les compositions expérimentales analysées par microsonde et calculées du carbure $\kappa$ sont rassemblées dans les Tableaux 4.10 et 4.11, pour différentes nuances d'alliages. Le modèle thermodynamique utilisé dans la base de données PrecHiMn est $(Fe,Mn)_3(Al)_1(C,Va)_1$, ce qui implique un ratio atomique 60 : 20 : 20 en Fe,Mn : Al : C,Va. Les observations expérimentales montrent que la teneur atomique (Fe,Mn) a un ratio d'environ 5% supérieur par rapport aux estimations, que la teneur atomique en Al est inférieure de 4% et que la teneur atomique en C est supérieure d'environ 1%. La teneur en Mn est supérieure de 4 à 8% par rapport à ce qui est calculé avec ce modèle pour le carbure $\kappa$. Le modèle thermodynamique utilisé par Kim *et al.* [95] considère, dans le sous-réseau d'Al, Fe et Mn en plus, ce qui implique une teneur plus élevée en Mn dans les calculs du carbure $\kappa$. En comparant les données calculées obtenues avec la base de données de Kim *et al.*, on remarque 1% d'écart de la teneur en Al et C par rapport à la base PrecHiMn. La plus grosse différence vient de la teneur en Mn qui est plus importante de 2-3%. L'estimation des prévisions avec leur modèle est légèrement améliorée, puisque le calcul prévoit une phase $\kappa$ à 700°C pour une composition d'alliage de la nuance B3 et à 800°C pour la composition de la nuance B7 contrairement à PrecHiMn.

| $\alpha + \kappa$ | | | | | Composition du carbure κ (at%) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Réf. | Composition de l'alliage (mass %) | | | Recuit | Expérimental | | | Calcul (PrecHiMn) | | | Calcul (Kim et al. 2015) | | |
| | C | Al | Mn | T(°C) | C | Al | Mn | C | Al | Mn | C | Al | Mn |
| A7 | 0.22 | 7.62 | 5.01 | 700 | 10.61 | 16.31 | 8.99 | 15.55 | 21.11 | 4.71 | 15.7 | 19.86 | 6.74 |
| | | | | 800 | 13.74 | 17.16 | 9.32 | 13.98 | 21.50 | 2.56 | 14.3 | 19.38 | 4.66 |
| A8 | 0.22 | 9.04 | 4.86 | 700 | 11.85 | 17.74 | 9.17 | 13.63 | 21.59 | 3.30 | 14.38 | 20.71 | 6.03 |
| | | | | 800 | 13.99 | 17.99 | 8.49 | 13.25 | 21.69 | 2.75 | 13.36 | 20.37 | 4.6 |
| | | | | 900 | 11.64 | 17.82 | 7.76 | 12.81 | 21.80 | 2.28 | 12.37 | 19.97 | 3.85 |
| B4 | 0.29 | 7.99 | 6.14 | 700 | 14.65 | 16.94 | 12.67 | 15.76 | 21.06 | 5.82 | 15.56 | 19.99 | 8.04 |
| | | | | 800 | 14.04 | 17.68 | 11.30 | 13.86 | 21.54 | 3.05 | 14.08 | 19.65 | 5.48 |
| B6 | 0.33 | 7.96 | 6.48 | 700 | 13.16 | 17.27 | 12.22 | 15.95 | 21.01 | 6.18 | 15.62 | 19.92 | 8.47 |
| | | | | 800 | 14.81 | 17.41 | 10.82 | 13.85 | 21.54 | 3.09 | 14.07 | 19.67 | 5.55 |
| B8 | 1.12 | 7.45 | 6.47 | 700 | * | * | * | 16.32 | 20.92 | 4.57 | 16.51 | 18.92 | 7.13 |
| B9 | 1.03 | 9.44 | 6.37 | 700 | * | * | * | 13.79 | 21.55 | 3.52 | 14.91 | 20.42 | 7.2 |
| | | | | 800 | 14.92 | 18.21 | 8.94 | 15.07 | 21.23 | 5.28 | 13.8 | 19.98 | 5.9 |

Tableau 4.10 – Compositions atomiques expérimentales (en noir) et calculées (ligne en grisé) du carbure $\kappa$ dans les alliages biphasés $\alpha + \kappa$ après recuit. * Le carbure $\kappa$ est trop fin pour être analysé par microsonde.

### 4.5.3 Comparaison des données expérimentales du carbure $\kappa$ avec les calculs thermodynamiques :

**Partition en éléments suivant les bases de données thermodynamiques :**

Les répartitions en éléments d'alliages Mn, Al et C dans les phases $\alpha$, $\gamma$ et $\kappa$ en fonction de la température sont présentées pour les échantillons de la nuance B6 (Figure 4.30). Les données expérimentales en composition sont comparées entre les calculs effectués avec la base PrecHiMn et les calculs réalisés avec la base de Kim *et al.* [95].

On remarque qu'il n'y a quasiment pas de différence entre les deux bases de données pour les calculs en composition des éléments Mn, Al et C dans l'austénite et la ferrite. Ce qui

| $\alpha+\gamma+\kappa$ | | | | | Composition du carbure κ (at%) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Réf. | Composition de l'alliage (mass %) | | | Recuit | Expérimental | | | Calcul (PrecHiMn) | | | Calcul (Kim et al. 2015) | | |
| | C | Al | Mn | T(°C) | C | Al | Mn | C | Al | Mn | C | Al | Mn |
| B3 | 0.3 | 5.93 | 6.26 | 700 | 15.30 | 15.43 | 13.33 | - | - | - | 16.65 | 18.7 | 6.63 |
| B7 | 1.03 | 5.93 | 6.25 | 700 | * | * | * | 16.78 | 20.81 | 3.47 | 16.98 | 17.92 | 5.34 |
| | | | | 800 | 15.83 | 16.71 | 7.38 | - | - | - | 15.25 | 18.15 | 3.31 |
| B8 | 1.12 | 7.45 | 6.47 | 800 | 16.16 | 16.86 | 9.16 | 14.09 | 21.48 | 2.26 | 14.5 | 19.12 | 4.03 |
| | | | | 900 | 14.11 | 17.79 | 6.82 | 13.53 | 21.62 | 2.13 | 13.44 | 19.01 | 3.61 |
| B9 | 1.03 | 9.44 | 6.37 | 900 | 11.99 | 17.63 | 7.96 | 12.82 | 21.79 | 2.68 | 12.32 | 20.08 | 4.42 |
| | | | | 1000 | * | * | * | 12.30 | 21.92 | 2.42 | 11.33 | 20.28 | 3.76 |

Tableau 4.11 – Compositions atomiques expérimentales (en noir) et calculées (ligne en grisé) du carbure $\kappa$ dans les alliages triphasés $\alpha+\gamma+\kappa$ après recuit. * Le carbure $\kappa$ est trop fin pour être analysé par microsonde.

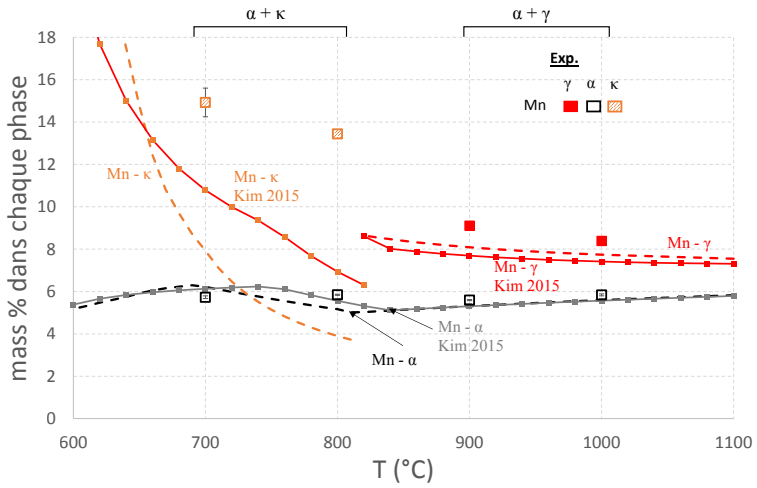
est normal, vu que ces deux bases reprennent des données expérimentales et des paramètres thermodynamiques similaires de la littérature. Kim *et al.* [95] se basent sur leurs propres données expérimentales pour les systèmes ternaires Fe-Mn-Al et Fe-Al-C, mais la nouvelle modélisation de ces systèmes ternaires n'apporte pas de changement dans les résultats calculés pour le système quaternaire Fe-Mn-Al-C. On observe une différence plus importante pour la phase $\kappa$. La teneur en Al calculée avec la base de Kim *et al.* [95] est inférieure d'environ 1% entre 700 et 800°C par rapport à la base PrecHiMn ($\simeq$12.1% contre 13.3%). Ainsi l'écart avec les données expérimentales en Al dans $\kappa$ est moins important (de 1.5-2% au lieu de 3% avec la base PrecHiMn). Une différence notable est visible pour la teneur en Mn calculée dans $\kappa$ entre 700 et 800°C entre les deux bases de données. La base PrecHiMn sous-estime la teneur en Mn de 4% par rapport à la base de données de Kim *et al.* [95]. L'allure obtenue de la teneur calculée en Mn dans $\kappa$ par la base de données de Kim *et al.* [95] est en meilleur accord avec celle obtenue expérimentalement.

### Comparaison des équilibres $\kappa/\alpha+\kappa$ en fonction de la teneur en Mn :

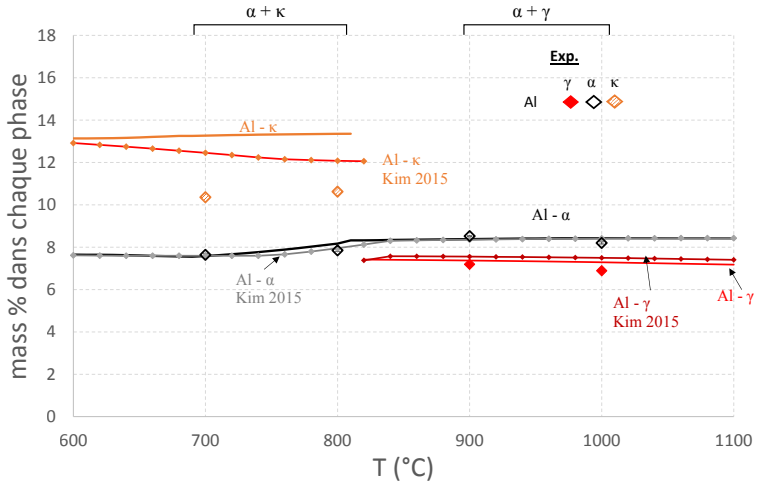
Les projections des limites des extrémités des conodes $\kappa/\alpha+\kappa$, sur le plan 0% Mn, sont représentées sur les Figures 4.31 et 4.32 pour les sections isothermes à 800 et 900°C respectivement. Les sections isothermes ont été tracées pour 0% Mn avec les bases de données thermodynamiques PrecHiMn et celle de Kim *et al.* [95]. Les données expérimentales sont comparées avec les données obtenues par Ishida *et al.* [91] et Kim *et al.* [95] pour la section à 1000°C.

On remarque, pour les deux sections isothermes, une influence importante du domaine de stabilité du carbure $\kappa$ défini par Kim *et al.* [95]. Dans la base de données PrecHiMn, $\kappa$ est représenté par une ligne où la teneur varie en C alors que dans l'autre base de données, le domaine d'existence de $\kappa$ est extrêmement large. Le modèle choisi du carbure n'est pas le même pour les deux bases, ce qui explique ces différences.

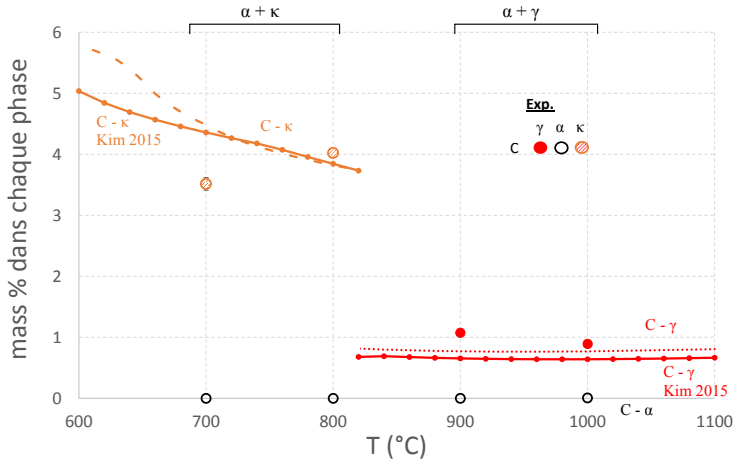
On observe pour la section isotherme à 800°C un décalage de la limite $\kappa/\alpha+\kappa$ vers des teneurs en Al légèrement plus faibles et pour des teneurs en C aux alentours de 4%. Sur la section isotherme à 900°C, une dispersion plus importante des données expérimentales est observée mais cela s'explique par le fait que les données sont projetées sur le plan à 0% en Mn, donc les compositions à 20 et 30 Mn s'éloignent beaucoup du plan de base.




(a) Représentation des teneurs en Mn




(b) Représentation des teneurs en Al




(c) Représentation des teneurs en C

Figure 4.30 – Calcul de la répartition en éléments d'alliages de Mn (a), Al (b) et C (c) dans les phases $\alpha$, $\gamma$ et $\kappa$ dans des échantillons de nuance B6 en fonction de la température en comparaison avec les données expérimentales établies dans cette étude. En rouge : $\gamma$, en noir : $\alpha$, en orange : $\kappa$. En traits pointillés : calcul PrecHiMn, en traits pleins : calcul avec la base de données Kim *et al.* [95]

Le modèle du carbure $\kappa$ défini par Kim *et al.* [95] s'approche plus de ce qu'on a observé avec les données expérimentales.

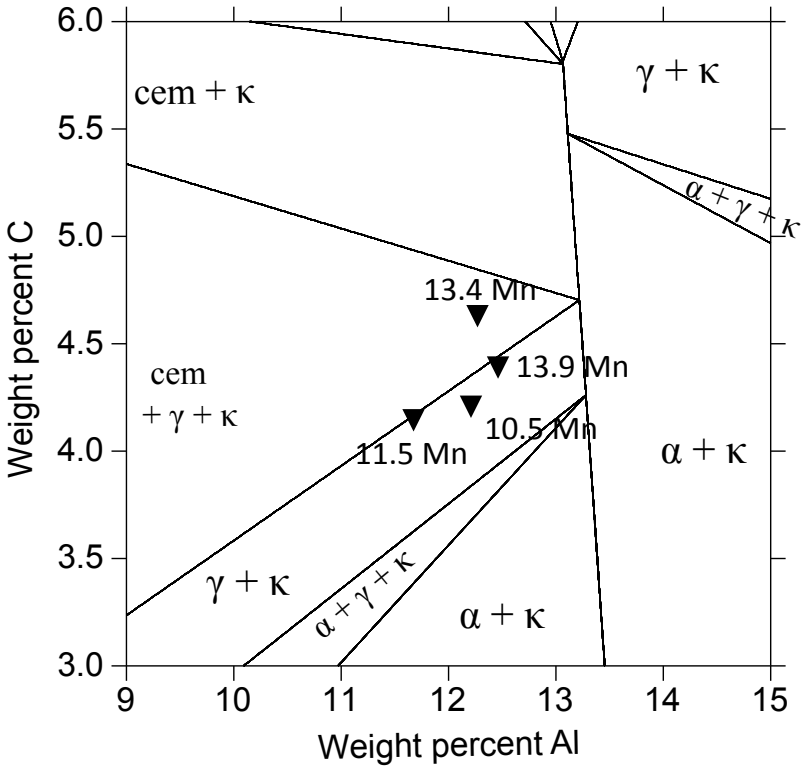
## 4.6 Synthèse

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé les phases en équilibre dans 13 nuances d'alliages après traitement thermique par MEB, DRX et microsonde suivant leurs groupes.

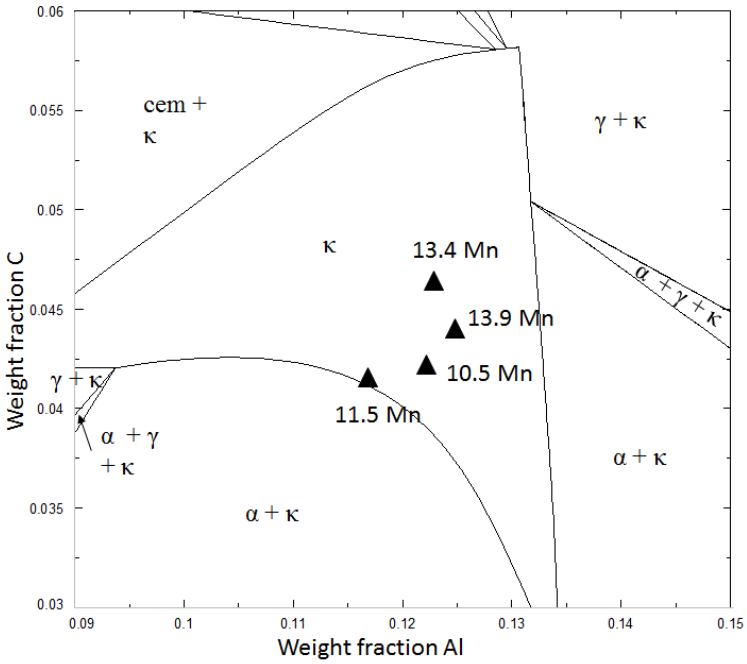
Les compositions et les fractions des équilibres de phases ont pu être déterminées dans la gamme de température entre 700 et 1000°C pour 5 et 6.5 % en Mn, $1 < \text{Al} < 9\%$ et $0.1 < \text{C} < 1\%$. Nous avons proposé un mode de représentation pour visualiser les conodes expérimentales dans des sections isothermes en utilisant un tétraèdre régulier avec un principe de projection. Cependant ces données expérimentales sont difficiles à comparer avec les calculs thermodynamiques puisque ces conodes ne sont pas comprises dans le même plan que la section isotherme sur laquelle elles sont représentées. C'est pourquoi d'autres représentations sont abordées, telles qu'en trois dimensions (mais très longues à mettre œuvre) ou encore en comparant les extrémités de conodes ayant une teneur similaire en Mn (exemple pour les équilibres $\gamma/\alpha+\gamma$ et $\kappa/\alpha+\kappa$). Les répartitions en éléments d'alliages permettent également une comparaison entre les calculs et l'expérience. Les fractions de phases en fonction de la température ont pu mettre en évidence l'effet de la teneur en Al qui favorise la phase ferritique. L'accord entre nos résultats expérimentaux et les calculs est relativement bon en ce qui concerne les domaines de stabilité des phases $\alpha$ et $\gamma$, même si quelques ajustements pourraient être apportés sur la limite des phases $\gamma/\alpha+\gamma$.

Les désaccords sont plus importants au niveau du domaine du carbure $\kappa$. Une caractérisation expérimentale plus détaillée du carbure $\kappa$ est proposée. Nous n'avons pas observé la décomposition spinodale, étudiée dans la littérature, dans nos alliages. Et donc il n'a pas pu être confirmé que nos nuances présentaient la formation de la phase $L1_2$ après la décomposition spinodale. Une différence, au niveau de la température d'existence du carbure $\kappa$, est constatée par rapport aux données dans la littérature, nous avons observé $\kappa$ sur un échantillon de la nuance B9 Fe-6.37Mn-9.44Al-1.03C à 1000°C.

Au vu de nos résultats expérimentaux, pour une meilleure prise en compte des domaines de stabilité du carbure $\kappa$, il apparaît nécessaire de modifier la description thermodynamique de ce carbure, afin de prendre en considération un domaine de solubilité en Al en plus de celui en C. Et également pour prendre en compte la teneur en Mn plus importante dans cette phase.

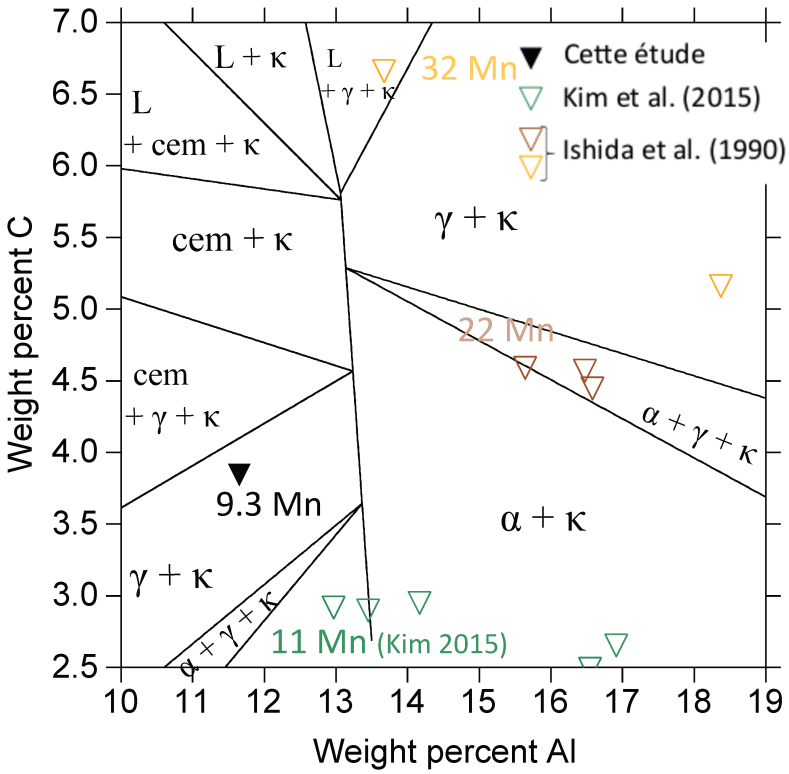



(a)

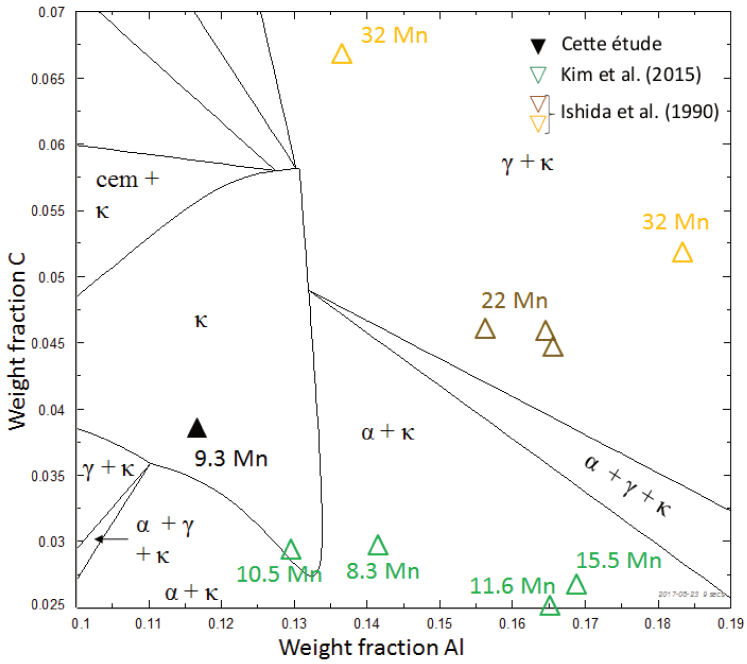



(b)

Figure 4.31 – Section isotherme calculée avec (a) PrecHiMn et (b) la base de données Kim *et al.* [95] à 0% Mn à 800°C avec la représentation des équilibres de phases expérimentaux $\kappa/\alpha + \kappa$ projetés sur le plan 0% Mn.




(a)




(b)

Figure 4.32 – Section isotherme calculée avec (a) PrecHiMn et (b) la base de données Kim *et al.* [95] à 0% Mn à 900°C avec la représentation des équilibres de phases expérimentaux $\kappa/\alpha+\kappa$ projetés sur le plan 0% Mn.

# Chapitre 5

# Conclusion et perspectives

Ce manuscrit est consacré à l'étude thermodynamique des aciers de troisième génération à structure duplex pour répondre aux futures réglementations concernant les émissions de $CO_2$. Ces travaux ont été initiés dans le cadre du projet ANR MeMnAl Steels, centré sur le développement des aciers Fe-Mn-Al-C, pour obtenir un modèle complet, en terme de propriétés mécaniques et thermodynamiques, qui servira d'aide dans l'élaboration et le développement industriels de ces alliages. L'objectif principal est d'optimiser une base de données thermodynamiques par l'obtention de données expérimentales fiables pour des teneurs en éléments d'alliages Mn, Al et C qui intéressent l'industrie (des teneurs en Al et Mn inférieures à 8% et une teneur en C inférieure à 0.3%).

Dans la littérature, malgré les nombreuses études sur les systèmes ternaires limitrophes, certains ternaires n'ont pas été étudiés expérimentalement dans l'ensemble des domaines de composition. Les données expérimentales des équilibres de phases liées au système quaternaire Fe-Mn-Al-C sont restreintes et une grande partie des travaux qui ont été réalisés est centrée sur des alliages à haute teneur en Mn (supérieure à 15%). De plus les traitements thermiques effectués, afin d'obtenir les équilibres de phases, sont réalisés avec des durées de maintien qui ne dépassent pas 250 h dans la gamme de température de 700 à 1000°C. Des imprécisions existent sur le domaine d'existence de la phase $\kappa$ en composition et en température.

13 nuances d'alliages ont été définies et élaborées par ArcelorMittal Maizières. Les outils thermodynamiques (logiciel Thermocalc associé avec la base de données PrecHiMn) ont servi de support pour le choix de ces compositions clés afin d'encadrer le domaine des phases $\alpha$, $\gamma$ et $\kappa$. Différents types de représentations ont été choisis pour visualiser les résultats expérimentaux.

Un protocole a été mis en place pour l'étude des équilibres des phases dans le système Fe-Mn-Al-C, dans le coin riche en Fe. D'abord, le temps de maintien minimum lors des traitements thermiques pour considérer avoir les phases à l'équilibre a été déterminé. Une étude détaillée, en composition et en fraction de phases, de trois nuances A1 (Fe-4.98Mn-2.1Al-0.08C), A5 (Fe-5.1Mn-2.09Al-0.2C) et B4 (Fe-6.14Mn-8Al-0.29C) ont montré que ce temps de maintien minimum est aux alentours de 17 jours pour ne plus constater d'évolution des compositions.

La compréhension des mécanismes de formation de l'austénite, durant un recuit dans le domaine intercritique, est importante puisque c'est pendant le recuit que sont générées les structures biphasées dont dépendent les propriétés mécaniques.

Les étapes de formation des phases dans la nuance A5 (Fe-5.1Mn-2.09Al-0.2C) entre la

structure initiale martensitique, après laminage à chaud à 1150°C et trempe, et la formation de la structure biphasée $\alpha + \gamma$ à 800°C ont été étudiées expérimentalement. On a observé la formation puis la dissolution de cémentite au cours de la rampe de chauffage lente, de l'ordre de 0.5°C/s, puis jusqu'à 10 s lors d'un maintien à 800°C. Les grains de ferrite ne se forment pas immédiatement au palier à 800°C, mais seulement à partir d'un certain temps de maintien, aux alentours de 15 min, puis la croissance des grains augmente et se stabilise à partir d'une vingtaine de jours de recuit.

Nous avons décrit l'évolution de la croissance de l'austénite pour des longues durées de maintien (jusqu'à 4 mois) sur cette même nuance ce qui a permis de mieux appréhender les mécanismes de formation de la phase $\gamma$ et de confirmer les durées de maintien déterminées précédemment.

Plusieurs approches cinétiques, à l'aide du logiciel Dictra, sont proposées :

— La première approche prend en compte la création d'une interface $\gamma/\alpha'$ lors d'un maintien isotherme. Trois étapes sont mises en évidence dans la croissance de l'austénite. la croissance initiale de $\gamma$ sans partition avec la diffusion de C, une croissance contrôlée par une diffusion avec partition des éléments Mn et Al jusqu'à un maximum, et puis une diminution de la fraction d'austénite avant d'atteindre l'équilibre. Ce maximum avant l'état d'équilibre est dû à la diffusivité de Mn plus importante dans la martensite avant de se stabiliser. Ces calculs permettent de conforter les observations expérimentales en composition et en fraction de phases.
— Une deuxième approche a permis de montrer l'influence importante de la composition et de la taille de cémentite dans les calculs.
— La troisième approche tient compte des deux interfaces $\theta/\gamma$ et $\gamma/\alpha$ mais elle nécessite une caractérisation plus approfondie des conditions initiales. Les observations expérimentales effectuées pour les maintiens isothermes avec une vitesse de chauffage plus rapide, de 100°C/s en bain de sels, sont en accord avec les calculs et confirment l'existence d'un maximum de la valeur de la fraction d'austénite avant d'atteindre le palier d'équilibre.

Néanmoins l'accord entre les calculs et les observations expérimentales reste imparfait. Les calculs effectués imposent des hypothèse fortes dans les nombreux paramètres à définir. Par exemple, la martensite n'est pas prise en compte dans les données cinétiques puisqu'elle est assimilée à la ferrite.

Les phases en équilibre dans 13 nuances d'alliages après traitement thermique par MEB, DRX et microsonde ont été déterminées. L'étude du système quaternaire Fe-Mn-Al-C demande un nombre conséquent de mesures expérimentales. Nous avons privilégié dans cette étude la qualité de ces mesures au détriment de la quantité sur des compositions ciblées.

Les compositions et les fractions des équilibres de phases ont pu être déterminées dans la gamme de températures entre 700 et 1000°C pour 5 et 6.5 % en Mn, $1 < \mathrm{Al} < 9\%$ et $0.1 < \mathrm{C} < 1\%$, les limites de phases entre les domaines $\alpha/\gamma$, $\alpha/\kappa$ et $\alpha/\gamma/\kappa$ ont été mieux définies. Cependant ces données expérimentales sont difficiles à comparer avec les calculs thermodynamiques puisque les conodes ne sont pas comprises dans le même plan que la section isotherme sur laquelle elles sont représentées, en conséquence plusieurs représentations sont proposées. La comparaison des extrémités de conodes ayant une teneur similaire en Mn (exemple pour les équilibres $\gamma/\alpha + \gamma$ et $\kappa/\alpha + \kappa$) permet de visualiser l'allure de la limite du domaine de stabilité des phases. Les répartitions en éléments d'alliages permettent une

comparaison entre les calculs et l'expérience.

Les résultats expérimentaux et les calculs, en ce qui concerne les domaines de stabilité des phases $\alpha$ et $\gamma$ montrent que quelques ajustements pourraient être apportés sur la limite des phases $\gamma/\alpha+\gamma$.

Des désaccords plus importants sont constatés au niveau du domaine de stabilité du carbure. Nous avons établi que :

— le carbure $\kappa$ est présent dès que la teneur en Al est supérieure à 6%,
— pour des faibles teneur en C ($<$ 0.3%), le carbure $\kappa$ n'est présent qu'en dessous de 800°C,
— alors qu'il a été observé pour des recuits à 900 et 1000°C dans les alliages à plus hautes teneurs en Al ($>$ 8-9%) et en C (1%), ce qui est le cas par exemple d'un échantillon de la nuance B9 (Fe-6.37Mn-9.44Al-1.03C) lors d'un recuit à 1000°C.

Au vu de nos résultats expérimentaux, pour une meilleure prise en compte des domaines de stabilité du carbure $\kappa$, il apparaît nécessaire de modifier la description thermodynamique de ce carbure, afin de prendre en considération un domaine de solubilité en Al en plus de celui en C et une augmentation plus conséquente de la teneur en Mn dans cette phase. Par exemple, un décalage de la limite expérimentale $\kappa/\alpha+\kappa$ est observé vers des teneurs en Al plus faibles que celles estimées par le calcul et pour des teneurs en C aux alentours de 4%.

A l'issue de ce travail, certains points mériteraient un complément d'étude.

**Pour les données thermodynamiques :**

— La modification la plus importante pour la base de données PrecHiMn serait d'améliorer le modèle de description thermodynamique du carbure $\kappa$. Actuellement, le modèle utilisé ne permet pas de reproduire les résultats expérimentaux qui sont plus en accord avec le modèle $(Fe,Mn)_3(Fe,Mn,Al)_1(Va,C)_1$ de Kim *et al.* [95] mais cela implique aussi de changer la description des ternaires associés (Fe-Al-C).
— Pour apporter plus d'éléments pour le modèle du carbure, d'autres teneurs d'alliages peuvent être étudiées notamment pour déterminer les limites d'équilibre $\gamma/\gamma+\kappa$.

**Pour les données cinétiques :**

— On pourrait compléter les données expérimentales par d'autres recuits en bain de sels depuis l'état martensitique afin d'étudier l'influence de la vitesse de chauffe sur la formation de l'austénite.
— Une caractérisation fine des échantillons recuits à des temps courts serait intéressante, pour définir les sites de croissance de l'austénite, pour comprendre la formation et la dissolution de la cémentite et pour obtenir la composition et la taille de cémentite. Le calcul est fortement dépendant des conditions initiales qui doivent donc s'appuyer sur les observations expérimentales précises.
— La martensite dans les données cinétiques pourrait être prise en compte.

# Bibliographie


[1] Kuziak,R ;, Kawalla, R., and Waengler, S. Advanced high strength steels for automotive industry. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 8(2) :103–117, 2008.

[2] Cooman, B.C. Structure-properties relationship in trip steels containing carbide-free bainite. *Current Opinion in solid state & materials science*, 8 :285–303, 2004.

[3] Zackey, V.F., Parker, E.R., Fahr, D., and Bushn, R. The enhancement of ductility in high-strength steels. *Trans. Am. Soc. Met.*, 60 :252, 1967.

[4] Lindahl, B. *Thermodynamic Investigation of systems related to TWIp steels.* PhD thesis, KTH, School of Industrial Engineering and Management (ITM), 2015.

[5] Zuazo Rodriguez, I.A. *Microstructural evolution in Fe-Al-Mn-C lightweight alloys.* PhD thesis, Institut polytechnique de Grenoble, 2009.

[6] Zuazo, I., Hallstedt, B., Lindahl, B., Selleby, M., Soler, M., Etienne, A., Perlade, A., Hasenpouth, D., Massardier-Jourdans, V., Cazottes, S., and Kleber, X. Low density steels : complex metallurgy for automotive applications. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 66(9) :1747–1758, 2014.

[7] Koester, W. and Tonn, W. The iron corner of the iron-manganese-aluminum system. *Arch. Eisenhuettenw*, 7 :365, 1933.

[8] Ham, J.L. and Carin, R.E. *Prod. Eng.*, 52 :59, 1958.

[9] Suh, D.-W. and Kim, S.-J. Medium mn transformation-induced plasiticity steels recent progress and challenges. *Scripta Materialia*, 126 :63–67, 2017.

[10] Chen, F.C., Chou, C.P., Li, P., and Chau, S.L. Effect of aluminium on trip Fe-Mn-Al alloy steels at room temperature. *Materials Science & Engineering, A*, 160 :261–270, 1993.

[11] Frommeyer, G., Drewes, E.J., and Engl, B. Physical and mechanical properties of iron-aluminium-(mn, si) lightweight steels. *La Rev. Métall.*, 97 :1245–1253, 2000.

[12] Frommeyer, G. and Brüx, U. *Steel Research International*, 77 :627, 2006.

[13] Seo, C.H., Kwon, K.H., Choi, K., Kim, K.H., Kwak, J.H., Lee, S., and Kim, N.J. Deformation behavior of ferrite-austenite duplex lightweight Fe-Mn-Al-C steel. *Scripta Materialia*, 66 :519–522, 2012.

[14] Chao, C.Y., Hwang, C.N., and Liu, T.F. Grain boundary precipitation in an Fe7.8Al31.7Mn0.54C alloy. *Scripta metallurgicas et materialia*, 28 :109–114, 1993.

[15] Hwang, C.N., Chao, C.Y., and Liu, T. Grain boundary precipitation in an Fe8Al31.5Mn1.05C alloy. *Scripta metallurgicas et materialia*, 28 :263–268, 1993.

[16] Choo, W.K., Kim, J.H., and Yoon, J.C. Microstructural change in austenitic Fe30Mn7.8Al1.3C initiated by spinodal decomposition and its influence on mechanical properties. *Acta materialia*, 45(12) :4877–4885, 1997.

[17] Choi, K., Seo, C.H., Lee, H., Kim, S.K., Kwak, J.H., Chin, K.C., Park, K.T., and Kim, N.J. Effect of aging on the microstructure and deformation behavior of austenite base lightweight Fe28Mn9Al0.8C steel. *Scripta Materialia*, 63 :1028–1031, 2010.

[18] Frommeyer, G., Brüx, U., and Neumann, P. Supra-ductile and high-strength manganese-trip/twip steels for high energy absorption purposes. *ISIJ International*, 43 :438–446, 2003.

[19] Falat, L., Schneider, A., Sauthoff, G., and Frommeyer, G. *Intermetallics*, 13 :1256, 2005.

[20] Suh, D.W., Park, S.J., Lee,T.H., Oh, C.S, and Kim, S.J. Influence of Al on the microstructural evolution and mechanical behavior of low-carbon, manganese transformation-induced-plasticity steel. *Metallurgical and Materials Transactions A : Physical Metallurgy and Materials Science*, 41(2) :397–408, February 2010.

[21] Ghosh, G. *Ternary alloys - A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams - Al-C-Fe (Aluminium - Carbon - Iron)*, volume 3. Materials Science International Team MSIT, 1990.

[22] Raghavan, V. The Al-C-Fe (aluminum-carbon-iron). *ASM International*, pages 89–97, 1987.

[23] Raghavan, V. Al-C-Fe. *Journal of phase equilibria and diffusion*, 14(5) :615–617, 1993.

[24] Raghavan, V. Al-C-Fe (aluminium-carbon-iron). *Journal of phase equilibria*, 23(6) :508–510, 2002.

[25] Raghavan, V. Al-C-Fe (aluminium-carbon-iron). *Journal of phase equilibria and diffusion*, 28(3) :267–268, 2007.

[26] Palm, M. and Inden, G. Experimental determination of phase equilibria in the Fe-Al-C system. *Intermetallics*, 3 :443–454, 1995.

[27] Phan, A.T., Paek, M.K., and Kang, Y.B. Phase equilibria and tthermodynamic of the Fe-Al-C system : critical evaluation, experiment and thermodynamic optimization. *Acta Materialia*, 79 :1–15, 2014.

[28] Morral, F.R. The constitution of iron-rich iron-aluminiul-carbon alloys. *Journal : Iron steel institute (London)*, 130 :419–428, 1934.

[29] Jimènez, J.A. and Frommeyer, G. Ther ternary iron aluminum carbides. *Journal of alloys and compounds*, 509 :2729–2733, 2011.

[30] Nishida,K. A study of Fe-Al-C alloys. *Technical Reports of the Hokaido University*, 48 :71–108, 1968.

[31] Oden, L.L. Phase equilibria in the Al-Fe-C system : Isothermal sections 1550°c to 2300°c. *Metallurgical Transactions A*, 20 :2703–2706, 1989.

[32] Ohtani, H., Yamano, M., and Hasebe, M. Thermodynamic analysis of the Fe-Al-C ternary system by incorporating ab initio energetic calculation into the calphad approach. *ISIJ International*, 44(10) :1738–1747, 2004.

[33] Connétable, D., Lacaze, J., Maugis, P., and Sundman, B. A calphad assessment of Al-C-Fe system with the k carbide modelled as an ordered form oh the fcc phase. *Calphad*, 32 :361–370, 2008.

[34] Connétable, D. and Maugis, P. First principle calculation of the k-FeAlC perovskite and iron-aluminium intermetallics. *Intermetallics*, 16 :345–352, 2008.

[35] Anderko, K. and Shunk, F.A. *Consitution of binary alloys, suppl 2.* McGrawHill, 1969.

[36] Lu, W., Li, L., Wang, L., He,Y., and Huang, S. Thermodynamic assessment and experimental investigation of Fe-Al-C system. *J. Mater. Sci. Technol.*, 24(5) :771–774, 2008.

[37] Lin Li, Shuigen Huang, Li Wang, Yan-lin He, Jef Vleugels, and Omer van der Biest. Thermodynamic re-assessment of the fe-al-c system based on the fe-rich experimental data. *Frontiers of Materials Science in China*, 3(1) :33–37, 2009.

[38] Chin, K.G., Lee, H.J., Kwak, J.H, Kang, J.Y., and Lee, B.J. Thermodynamic calculation on the stability of $(Fe,Mn)_3AlC$ carbide in high aluminium steels. *Journal of Alloys and Compounds*, 505 :217–223, 2010.

[39] Li, M.C., Chan, H., Kao, P.W., and Gan, D. The effect of Mn and Al contents on the solvus of k phase in austenitic Fe-Mn-Al-C alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 59 :96–99, 1999.

[40] Ran, Q. *Aluminium-Iron-Manganese*, volume 11A2. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry, 2005.

[41] Raghavan, V. Al-Fe-Mn (aluminum-iron-manganese). *Journal of phase equilibria and diffusion*, 28(4) :371–373, 2007.

[42] Tsuboya, I. and Sugihara, M. On the ferromagnetism in manganese-aluminium-iron system. *Journal of the Physical Society of Japan*, 15 :1534, 1960.

[43] Lu, T.H., Liu, T.F., and Wan, C.M. X-ray structure determination of $fe_9mn_6al_5$ precipitate in a Fe-Mn-Al-C alloy. Workshop 233-241, Anal. Tech. Mater. Charac. Proc. Int., 1987.

[44] Cheng, W.C. Formation of a new phase after high temperature annealing and air cooling of an Fe-Mn-Al alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36 :1737–1743, 2005.

[45] Pavlyuchkov, D., Balanetskyy, S., Kowalski, W., Surowiec, M., and Grushko, B. Stable decagonal quasicrystals in the Al-Fe-C and Al-Fe-Mn alloy systems. *Journal of alloys and compounds*, 477 :L41–L44, 2009.

[46] Priputen, P., Kusy, M., Kriska, M., Lipka, R., Illekova, E., Svec, P., Bursik, J., Svoboda,M., Dolinsek, J., and Janovec, J. Characterization of phases in complex metallic alloys $al_{73}mn_{27-x}fe_x$ (x=2, 4 and 6). *Intermetallics*, 17 :1047–1051, 2009.

[47] Balanetskyy, S., Pavlyuchkov, D., Velikanova, T., and Grushko, B. The Al-rich region of the Al-Fe-Mn alloy system. *Journal of alloys and compounds*, 619 :211–220, 2015.

[48] Raynor,G.V. and Rivlin, V.G. *Phase equilibria in iron ternary alloys : a critical assessment of the experimental literature - Al-Fe-Mn.* Number 98-106. London : Institute of Metals, 1988.

[49] Phillips, H. W. L. The consitution of alloys of aluminium with manganese, silicon and iron i.-the binary system :aluminium-manganese. ii.-the ternary systems :al-mn-si and al-mn-fe. *Journal of the Institute of Metals*, 69 :275–316, 1943.

[50] Serneels, A., Davignon, G., Verlinden, B., and Delaey, L. Experimental investigation of selected key compositions in order to detemine the Al-Fe-Mn phase diagram. *IWT-COST 507*, II :1–49, 1995.

[51] Chakrabarti, D.J. Phase stability in ternary systems of transition elements with aluminum. *Metallurgical Transactions B*, 8(1) :121–123, 1977.

[52] Schmatz, D.J. Formation of beta manganes-type structure in iron-aluminum-manganes alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 215 :112–114, 1959.

[53] Sato, K., Tanaka, K., and Inoue, Y. Determination of the $\alpha/\gamma$ equilibrium in the iron rich portion of the Fe-Mn-Al system. *ISIJ International*, 29(9) :788–792, 1989.

[54] Liu, X. and Hao, S. Phase equilibria and $\alpha$(bcc) phase region continuity at 1000°c in the Fe-Mn-Al system. *Scripta metallurgicas et materialia*, 28 :611–616, 1993.

[55] Liu, X. J., Hao, S.M., Xu, L. Y., and Chen, H. Experimental study of the phase equilibria in the Fe-Mn-Al system. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27(9) :2429–2435, 1996.

[56] Umino, R., Liu, X.J., Sutou, Y., Wang, C.P., Ohnuma, I., Kainuma, R., and Ishida, K. Experimental determination and thermodynamic calculation of phase equilibria in the Fe-Mn-Al-C system. *Journal of phase equilibria and diffusion*, 27(1) :54–62, 2006.

[57] Batalin, G.I., Bondarenko, T.P., and Sudavtsova, V.S. Enthalpies of mixing in the Fe-Mn-Al systems. *Dopovidi Natsional'noi Akademii Nauk Ukraini*, 4 :76–78, 1985.

[58] Yin, M., Nash, P., and Chen, S. Enthalpies of formation of selected fe2yz heusler cmpounds. *Intermetallics*, 57 :34–40, 2015.

[59] Lindahl, B.B and Selleby, M. The Al-Fe-Mn system revisited - an updtaed thermodynamic description using the most recent binaries. *Calphad*, 43 :86–93, 2013.

[60] Sundman, B., Ohnuma, I., Dupin, N., Kattner, U.R., and Fries, S.G. An assessment of the entire Al-Fe system including $DO_3$ ordering. *Acta materialia*, 57 :2896–2908, 2009.

[61] Du, Y., Wang, J., Zhao, J., Schuster, J.C., Weitzer, F., Schmid-Fetzer, R., Ohno, M., Xu, H., Liu, Z-k., Schang, S., and Zhang, W. Reassessment of the al-mn system and a thermodynamic description of the al-mg-mn system. *International Journal of Materials Research*, 98 :855–871, 2007.

[62] Djurovic, D., Hallstedt, B., Von Appen, J., and Dronskowski, R. Thermodynamic assessment of the Fe-Mn-C system. *Calphad*, 35 :479–491, 2011.

[63] Min-Su Kim and Youn-Bae Kang. Thermodynamic modeling of the Fe-Mn-C and the Fe-Al-Mn systems using the modified quasichemical model for liquid phase. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 36(5) :453–470, 2015.

[64] Viktor Kuznetsov. *Carbon – Iron – Manganese*, volume 11D2, pages 94–123. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008.

[65] Raynor,G.V. and Rivlin, V.G. *Phase equilibria in iron ternary alloys : a critical assessment of the experimental literature - C-Fe-Mn.* Number 168-176. London : Institute of Metals, 1988.

[66] Schurmann, E. and Gleisser, I.K. Melting equilibria in the system carbon-iron-manganese. *Geissereiforschung*, 29(4) :153–159, 1977.

[67] Kuo, K. and Persson, L.E. *J. Iron Steel Inst.*, 178 :39–44, 1954.

[68] Koch, W. and Keller, H. *Arch. Eisenhuettenwes*, 35 :1173–1180, 1964.

[69] Gurry, R.W., Christakos, J., and Draken, L.S. *Trans. ASM*, 53 :187–198, 1961.

[70] Robert Benz, John F. Elliott, and John Chipman. Thermodynamics of the solid phases in the system FeMnC. *Metallurgical Transactions*, 4(8) :1975–1986, 1973.

[71] Hillert, M., Wada, T., and Wada, H. The $\alpha \rightarrow \gamma$ equilibrium in Fe-Mn, Fe-Mo, Fe-Ni, Fe-Sb, Fe-Sn and Fe-W systems. *J. Iron Steel Inst.*, 205 :539–546, 1967.

[72] Nishizawa, T. *Scandinavian Journal Metallurgical*, 6 :74–78, 1977.

[73] Kim, E.J., You, B.D., and Pak, J.J. Thermodynamics of carbon in liquid manganese and ferromanganese alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 34 :51–59, 2003.

[74] Chen, E.B. and Wang, S.J. Thermodynamic properties of Mn-C melts. *Journal of iron and steel research international*, 15(2) :1–6, 2008.

[75] Sil'Man, G.I. . Phase diagram of alloy of the Fe-C-Mn system and some structural effect in this system. part 2. calculation and construction of isothermal sections of the diagram. *Metal Science and Heat Treatment*, 47(1-2) :48–52, 2005.

[76] Sil'Man, G.I. . Phase diagram of alloy of the Fe-C-Mn system and some structural effect in this system. part 1. interphase distribution of manganèse. *Metal Science and Heat Treatment*, 47(9-10) :397–401, 2005.

[77] Sil'Man, G.I. . Phase diagram of alloy of the Fe-C-Mn system and some structural effect in this system. part 3. polythermal sections and projections of the diagram. *Metal Science and Heat Treatment*, 47(3-4) :123–130, 2005.

[78] Huang, W. A thermodynamic assessment of the Fe-Mn-C system. *Metallurgical Transactions A*, 21(8) :2115–2123, August 1990.

[79] Ran, Q. *Ternary alloys - A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams - Al-C-Mn (Aluminium - Carbon - Manganese)*, volume 3. Materials Science International Team MSIT, 1990.

[80] Morgan, E.R. Ferromagnetism of certain manganese rich alloys. *Trans. A.I.M.*, 200 :983–988, 1954.

[81] Huetter, L.J. and Stadelmaieir, H.H. Ternary carbides of transition metals with aluminium and magnesium. *Acta Metallurgical*, 6 :367–370, 1958.

[82] Schuster, J.C. and Nowotny, H. The ternary system manganese aluminium carbon. *Z. fuer Metallkunde*, 72 :63–66, 1981.

[83] I. Bajenova, I. Fartushna, A. Khvan, V. Cheverikin, D. Ivanov, and B. Hallstedt. Experimental investigation of the al-mn-c system : Part i. phase equilibria at 1200 and 1100°c. *Journal of Alloys and Compounds*, 700 :238 – 246, 2017.

[84] I. Bajenova, I. Fartushna, A. Khvan, V. Cheverikin, C. Marusich, and B. Hallstedt. Experimental investigation of the al-mn-c system. part ii : Liquidus and solidus projections. *Journal of Alloys and Compounds*, 695 :3445 – 3456, 2017.

[85] Choo, W.K. and Han, K.H. Phase constitution and lattice parameter relationships in rapidly solidified (fe0.65mn0.35)0.83 al0.17-xc and fe3al-xc pseudo-binary alloys. *Metallurgical Transactions A*, 16(1) :5–10, 1985.

[86] Rana, R., Lahaye, C., and Ray, R.K. Overview of lightweight steels of lightweight ferrous materials : strategies and promises. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 66(9) :1734–1746, 2014.

[87] Lin, C.L., Chao, C.G., Bor, H.Y., and Liu, T.F. Relationship between microstructures and tensile properties of an Fe30Mn8.5Al2C alloy. *Materials Transactions*, 51(6) :1084–1088, 2010.

[88] Sutou, Y., Kamiya, N., Umino, R., Ohnuma, L., and Ishida, K. High strength Fe20MnAlC alloys with low density. *ISIJ International*, 50 :893–899, 2010.

[89] Huang, H., Gan, D., and Kao, P.W. Effect of alloying additions on the k phase precipitation in austenitic FeMnAlC alloys. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 30 :499–504, 1994.

[90] Cheng, W.C, Song, Y.S., Lin, Y.S., Chen, K.F., and Pistorius, P.C. On the eutectoid reaction in a quaternary Fe-C-Mn-Al alloy : Austenite $\rightarrow$ ferrite + kappa-carbide + $m_{23}c_6$. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45 :1199–1216, 2014.

[91] Ishida, K., Ohtani, H., Satoh, N., Kainuma, R., and Nishizawa, T. Phase equilibria in Fe-Mn-Al-C alloys. *ISIJ International*, Vol. 30(No. 8) :pp. 680–686, 1990.

[92] Acselrad, O., Kalashnikov, I.S., Silva, E.M., Simao, R.A., Achete, C.A., and Pereira, L.C. Phase transformation in FeMnAlC austenitic steels with Si addition. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33 :3569, 2002.

[93] Rigaud, V., Daloz,D., Drillet, J., Perlade, A., Maugis, P., and Lesoult, G. Phases equilibrium study in quaternary iron-rich Fe-Al-Mn-C alloys. *ISIJ International*, 47(6) :898–906, 2007.

[94] Kangouei, N. Study of equilibrium state in Fe-Mn-Al-C alloys. Master's degree project, Department of Materials Science and Enginnering KTH Royal Institute of Technology, 2014.

[95] Kim, M-S. and Kang, Y-B. Development of thermodynamic database for high mn high al steels : Phase equilibria in the Fe-Mn-Al-C system by experiment and thermodynamic modeling. *Calphad*, 51 :89–103, 2015.

[96] Goretskii, G.P and Gorev, K.V. Phase equilibria in Fe-Mn-Al-C. *Russian Metallurgy*, 2 :217–221, 1990.

[97] Lee, H.J., Sohn, S.S, Lee, S., Kwak, J.H., and Lee, B.J. Thermodynamic analysis of the effect of C, Mn and Al on microstructural evolution of lightweight steels. *Scripta Materialia*, 68 :339–342, 2013.

[98] Franke, P. and Neuschütz, D. *Binary systems. Part 3 : Binary Systems from Cs-K to Mg-Z*, volume 19B. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry, 2005.

[99] Okamoto, H. The C-Fe (carbon-iron) system. *Journal of Phase Equilibria*, 13(5) :543–564, 1992.

[100] Collaboration : Scientific Group Thermodata Europe (SGTE). *Binary Systems. Part 1 Elements and Binary Systems from Ag-Al to Au-Tl*, volume 19B. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry, 2002.

[101] Kattner, U.R. Al-Fe (aluminium-iron). *ASM International*, pages 147–149, 1993.

[102] Ran, Q. *Ternary alloys - A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams - Al-Fe-Mn (Aluminium - Iron - Manganese)*, volume 5. Materials Science International Team MSIT, 1992.

[103] Valle, N., Drillet, J., Perlade, A., and Migeon, H.N. Application of sims nano-analysis to the development of new metallurgical solutions. *Applied Surface Science*, 255 :1569–1571, 2008.

[104] A. Perlade, X. Garat J.L. Uriarte, O. Bouaziz, and J. Drillet. Low density steel with good stamping capability, 2010.

[105] Arlazov, A., Gouné, M., Bouaziz, O., Hazotte, A, Petitgand, G., and Barges, P. Evolution of microstructure and mechanical properties of medium mn steels during double annealing. *Mater. Sci. Eng.*, A542 :31–39, 2012.

[106] Bo Sundman, Bo Jansson, and Jan-Olof Andersson. The thermo-calc databank system. *Calphad*, 9(2) :153 – 190, 1985.

[107] Åke Jansson. A thermodynamic evaluation of the al-mn system. *Metallurgical Transactions A*, 23(11) :2953–2962, 1992.

[108] Huang, W. An assessment of the Fe-Mn system. *Calphad*, 13(3) :243–252, 1989.

[109] J. Gröbner, H.-L. Lukas, and F. Aldinger. Thermodynamic calculations in the y-al-c system. *Journal of Alloys and Compounds*, 220(1) :8 – 14, 1995.

[110] Chen, S.K., Lee, W.B., Chour, K.W., Wan, C.M., and Byrne,J.G. The bcc to fcc transformation in Fe-Mn-Al-C alloys. *Scripta Metallurgica*, 23 :1919–1924, 1989.

[111] Hallstedt, B., Khvan, A. V., Lindahl, B.B. Selleby, M., and Liu, S. PrecHiMn-4 - a thermodynamic database for high-mn steels. *Calphad*, 56 :49–57, 2017.

[112] Robaut, F., Crisci, A., Durand-Charre, M., and Jouanne, D. Practical aspects of carbon content determination in carburized steels by epma. *Microscopy and Microanalysis*, 12(4) :331–334, 2006.

[113] Bhadeshia, HKDH and Honeycombe, RWK. Microstructure and properties. In H.K.D.H. Bhadeshia and Sir Robert Honeycombe, editors, *Steels (Third Edition)*, pages xi –. Butterworth-Heinemann, Oxford, third edition edition, 2006.

[114] B. B. He and M. X. Huang. On the mechanical stability of austenite matrix after martensite formation in a medium mn steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 47(7) :3346–3353, Jul 2016.

[115] W., Steven and A. G., Haynes. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 183 :349, 1956.

[116] Prince, A. *Alloy Phase Equilibria [by] A. Prince.* Elsevier Publishing Company, 1966.

[117] Cayron, R. *Etude théorique des diagrammes d'équilibre dans les systèmes quaternaires.* 1960.

[118] Bohnenkamp, U. and Sandström, R. Evaluation of the density of steels. *Steel Research International*, 71(3) :88–93, 2000.

[119] Borgenstam, A., Engstrom, A., Hoglund, L., and Agren, J. Dictra, a tool for simulation of diffusional transformation in alloys. *Journal of phase equilibria*, 21(3) :269–280, 2000.

[120] Onsager, Lars. Reciprocal relations in irreversible processes. i. *Phys. Rev.*, 37 :405–426, Feb 1931.

[121] Stockh. Swed. Mob2 mobility database and thermo-calc, 1999.

[122] Liu,Y., Zhang, L., Du, Y., Yu, D., and Liang, D. Atomic mobilities, uphill diffusion and proeutectic ferrite growth in Fe-Mn-C alloys. *Calphad*, 33(3) :614 – 623, 2009.

[123] Nohara, K. and Hirano, K-I. *J. Jpn. Inst. Met.*, 37 :51–61, 1973.

[124] Emo, J., Perlade, A., and Maugis, P. Austenite growth and stability in medium Mn, medium Al Fe-C-Mn-Al steels. *Computational Materials Science*, 125 :206–217, 2016.

[125] Wei, R., Enomoto, M., Hadian, R., Zurob, H.S., and Purdy, G.R. Growth of austenite from as-quenched martensite during intercritical annealing in an Fe-0.1C-3Mn-1.5Si alloy. *Acta Materialia*, 61 :697–707, 2013.

[126] J Ågren. Computer simulations of the austenite/ferrite diffusional transformations in low alloyed steels. *Acta Metallurgica*, 30(4) :841 – 851, 1982.

[127] Nakada,N., Mizutani, K., Tsuchiyama, T., and Takaki, S. Difference in transformation behavior between ferrite and austenite formations in medium manganes steel. *Acta materialia*, 65 :251–258, 2014.

[128] Haiwen Luo, Jie Shi, Chang Wang, Wenquan Cao, Xinjun Sun, and Han Dong. Experimental and numerical analysis on formation of stable austenite during the intercritical annealing of 5mn steel. *Acta Materialia*, 59(10) :4002 – 4014, 2011.

[129] Qingquan Lai, Mohamed Gouné, Astrid Perlade, Thomas Pardoen, Pascal Jacques, Olivier Bouaziz, and Yves Bréchet. Mechanism of austenite formation from spheroidized microstructure in an intermediate fe-0.1c-3.5mn steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 47(7) :3375–3386, Jul 2016.

[130] O. Dmitrieva, D. Ponge, G. Inden, J. Millán, P. Choi, J. Sietsma, and D. Raabe. Chemical gradients across phase boundaries between martensite and austenite in steel studied by atom probe tomography and simulation. *Acta Materialia*, 59(1) :364 – 374, 2011.

[131] Haiwen Luo, Jianhui Liu, and Han Dong. A novel observation on cementite formed during intercritical annealing of medium mn steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 47(6) :3119–3124, Jun 2016.

[132] Han, K.H., Yoon, J.C., and Choo, W.K. Tem evidence of modulated structure in Fe-Mn-Al-C austenitic alloys. *Scripta Metallurgica*, 20 :33–36, 1986.

[133] Sato, K., Tagawa, K., and Inoue, Y. Modulated structure and magnetic properties of age hardenable FeMnAlC alloys. *Metallurgical Transactions*, 21 :5–11, 1990.

[134] Cheng, W-C., Cheng, C-Y., Hsu, C-W., and Laughlin, D. E. Phase transformation of the $l1_2$ phase to kappa carbide after spinodal decomposition and ordering in an Fe-C-Mn-Al austenitic steel. *Materials Science & Engineering, A*, 642 :128–135, 2015.

[135] John W Cahn. On spinodal decomposition. *Acta Metallurgica*, 9(9) :795 – 801, 1961.

## Résumé

Le développement d'une troisième génération d'aciers Fe-Mn-Al-C à structure duplex, pour des teneurs en Mn et Al inférieures à 8 %mass, pourrait être une réponse prometteuse aux objectifs d'allègement de 20% des véhicules automobiles, tout en garantissant des propriétés de haute résistance mécanique et haute formabilité.

Le choix des nuances et l'optimisation des conditions d'élaboration nécessitent de prévoir en particulier les compositions et proportions des phases existantes en fonction de la route métallurgique. Une base de données thermodynamiques fiable et précise est donc requise. Cependant les données de la littérature sur le système quaternaire Fe-Mn-Al-C, dans les domaines de composition envisagés, sont limitées.

Ce mémoire est consacré à l'établissement des équilibres de phases ferrite-$\alpha$, austénite-$\gamma$ et carbure-$\kappa$ $(Fe,Mn)_3AlC$ entre 700 et 1000°C par une approche couplée d'expériences ciblées et de modélisation thermodynamique. Pour appuyer l'évolution expérimentale des fractions de phases et des compositions, une modélisation cinétique (DICTRA) est proposée. La cinétique de formation de l'austénite en fonction de la composition de l'alliage et de la température de maintien dans le domaine intercritique a été caractérisée. Les phases en équilibre, caractérisées par DRX, MEB, microsonde, sont représentées sous forme de conodes $\alpha/\gamma$, $\gamma/\kappa$, $\alpha/\gamma/\kappa$, ce qui permet de définir les domaines de stabilité de l'austénite et du carbure $\kappa$. Ces données expérimentales sont utilisées pour affiner la description thermodynamique du système quaternaire mais il est nécessaire de réviser la modélisation du carbure $\kappa$.



**Mots clefs :** Système Fe-Mn-Al-C, aciers duplex, équilibre de phases, microstructure, modélisation thermodynamique et cinétique, microsonde de Castaing



## Abstract

A third generation of Fe-Mn-Al-C steels with a duplex structure, for Mn and Al contents less than 8%mass, could be a promising response to the 20% weight lightening of automotive vehicles, by keeping a high strength and a high formability.

The knowledge of the corresponding quaternary phase diagram serves as a roadmap for the choice of compositions and the optimization of elaboration conditions. A reliable and precise thermodynamic database is therefore required. However, the literature data on the Fe-Mn-Al-C quaternary system in the targeted domains are limited.

This study is devoted to the establishment of phase equilibria involving ferrite-$\alpha$, austenite-$\gamma$ and carbide-$\kappa$ $(Fe,Mn)_3AlC$ between 700 and 1000°C by a coupled approach of experiments and thermodynamic modeling. A kinetic model (DICTRA) is proposed to support the experimental evolution of phase fraction and composition. The kinetics of austenite formation as a function of the alloy composition and of the maintaining temperature in the intercritical domain have been calculated. The phases in equilibrium, characterized by XRD, SEM, EPMA, are represented as $\alpha/\gamma$, $\gamma/\kappa$, $\alpha/\gamma/\kappa$ tie-lines in order to specify the stability fields of $\gamma$ and $\kappa$. These data are used to refine the thermodynamic description of the quaternary system but it is necessary to revise the modeling of $\kappa$ carbide.



**Keywords:** Fe-Mn-Al-C system, duplex steels, phase equilibria, microstructure, thermodynamic and kinetic modeling, EPMA