



**HAL**  
open science

# Modélisation par champ de phases de la croissance de la ferrite allotriomorphe dans les aciers Fe-C-Mn

Alexandre Viardin

► **To cite this version:**

Alexandre Viardin. Modélisation par champ de phases de la croissance de la ferrite allotriomorphe dans les aciers Fe-C-Mn. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2010. Français. NNT : 2010INPL014N . tel-01748824

**HAL Id: tel-01748824**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748824v1>**

Submitted on 29 Mar 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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

---

THÈSE DE DOCTORAT  
DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE  
Spécialité Science et Ingénierie des Matériaux

---

**Ecole Doctorale EMMA**  
**Laboratoire de Science et Génie de Matériaux et de Métallurgie**

Présentée par

**Alexandre VIARDIN**

Pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine**

---

**Modélisation par champ de phases  
de la croissance de la ferrite allotriomorphe  
dans les aciers Fe-C-Mn**

---

Soutenue publiquement le 8 avril 2010

Devant la commission d'examen composée de :

Rapporteurs	M. Yves Bréchet	SIMAP – INPG
	M. Yann le Bouar	LEM – ONERA/CNRS
Examineurs	M. Sybrand Van der Zwaag	TU Delft
	M. Alain Hazotte	LETAM – Univ. Metz
	M. Mohamed Gouné	Arcelor Mittal Research
	M. Benoît Appolaire	LEM – ONERA/CNRS
	Mme Elisabeth Aeby-Gautier	LSG2M – INPL



## Remerciements

Je tiens à remercier en tout premier lieu Benoît Appolaire qui a dirigé cette thèse dans la continuité de mon stage de DEA. Tout au long de ces années, il a su orienter mes recherches en me faisant découvrir la métallurgie au travers de son regard de modélisateur. Pour tout cela ainsi que pour sa disponibilité, sa confiance et sa patience et ce même après mon exil, je ne lui serai jamais assez reconnaissant.

Je voudrais remercier en second lieu Elisabeth Gautier, tout d'abord pour m'avoir permis de réaliser cette thèse au sein de l'équipe "Thermique, mécanique et microstructures", mais aussi pour son regard critique et ses conseils avisés prodigués tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier Mohamed Gouné, Alain Hazotte et Benoit Krebs pour leur collaboration. Les différents échanges que nous avons pu avoir ont toujours été très constructifs. Je tiens aussi à remercier Didier Huin pour son aide et son accueil lors de mes déplacements chez Arcelor-Mittal.

Je remercie de même Yann Le Bouar et Yves Bréchet pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse ainsi que Sybrand Van der Zwaag pour sa participation au jury.

Merci à Bernard, Patricio et Francesco pour avoir toujours répondu avec sympathie à mes soucis techniques.

Merci à Géraldine, Laurence, Liliane, Martine, Anne-Marie et Josette pour leur gentillesse et leur aide face aux tracas administratifs.

Merci à Jean Pierre pour son aide sur toutes ces choses qui ne concernaient pas toujours ma thèse . . .

Un grand merci à tous ceux avec qui cette thèse s'est déroulée : Vincent (TC guru), Paolo (VTT guru), Jean Francois, Abdellah, Adeline, Mickael H., Mickael M., Benoit D., Yilin, Julien Z., Julien J., Samuel, Amico, Ghassan, Valentine, Olivier, Loïc, Abhishek, Miya, Fabien (manivelle guru), Andréa, Nataliya, Ismaël, Cyril . . .

Aux soutiens externes les plus efficaces qui soient : Laetitia, Cyndi, Fabrice et Audrey, merci pour tous ces bons moments!

Bien sûr, un grand merci à ma famille et surtout à mes parents pour leur soutien sans faille!

Et pour finir, je remercie tout ceux sans qui cette thèse ne serait pas ce qu'elle est : à savoir les auteurs de logiciels du domaine public. Énumérer tous les logiciels libres qui ont été nécessaires à la réalisation de cette thèse serait malheureusement trop fastidieux. Je me limiterai donc aux développeurs de la suite GCC, de python et sa pléthore de bibliothèques, ainsi que de  $\LaTeX$ . Le tout dernier remerciement ira au personnel de l'école des Mines assurant la maintenance du miroir de dépôts de paquets Debian.



# Table des matières

---

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Alliages et morphologies</b>	<b>3</b>
1.1 Diagrammes d'équilibre . . . . .	4
1.2 La transformation ferritique . . . . .	7
1.2.1 La ferrite proeutectoïde . . . . .	7
1.2.2 La ferrite allotriomorphe . . . . .	9
1.2.2.1 Morphologie . . . . .	9
1.2.2.2 Cristallographie . . . . .	11
1.2.2.3 Germination . . . . .	11
1.2.2.4 Croissance . . . . .	13
1.2.3 Influence des éléments d'alliage . . . . .	15
1.2.3.1 Équilibre local . . . . .	16
1.2.3.2 Paraéquilibre . . . . .	20
<b>2 Modèle de champ de phase</b>	<b>23</b>
2.1 Modèles à interface abrupte . . . . .	24
2.2 Modèles de champ de phase . . . . .	26
2.2.1 Principe . . . . .	26
2.2.2 La fonctionnelle d'énergie libre . . . . .	27
2.2.3 Les équations d'évolution . . . . .	28
2.2.4 Le modèle de Kim, Kim et Suzuki . . . . .	28
2.2.5 Détermination des paramètres . . . . .	31
2.2.6 Énergie de joint de grain . . . . .	33
2.3 Données . . . . .	34
2.4 Méthodes numériques . . . . .	35

<b>3</b>	<b>Modélisation de la transformation <math>\gamma \rightarrow \alpha</math></b>	<b>37</b>
3.1	Calculs à l'équilibre . . . . .	38
3.1.1	Effet Gibbs-Thomson . . . . .	38
3.1.2	Mouillage aux joints de grains . . . . .	43
3.2	Croissance dans le système Fe-C . . . . .	45
3.3	Croissance dans le système Fe-Mn . . . . .	49
3.4	Croissance dans le système Fe-C-X . . . . .	51
3.4.1	Comportement générique du modèle . . . . .	51
3.4.1.1	Alliage <i>a</i> . . . . .	53
3.4.1.2	Alliage <i>b</i> . . . . .	55
3.4.1.3	Alliage <i>c</i> . . . . .	57
3.4.1.4	Un comportement générique? . . . . .	60
3.4.2	Comparaison avec des résultats expérimentaux . . . . .	65
3.4.2.1	Système Fe-C-Ni . . . . .	65
3.4.2.2	Système Fe-C-Mn . . . . .	68
<b>4</b>	<b>Structures en bandes</b>	<b>77</b>
4.1	Structure en bandes . . . . .	78
4.2	Modes de transformations et hétérogénéités de concentration . . . . .	82
4.3	Interactions joints de grain et bandes ségréguées . . . . .	84
4.4	Influence de la ségrégation et de la structure de grain . . . . .	89
4.4.1	Influence de la période de ségrégation . . . . .	89
4.4.2	Influence de la taille des grains austénitiques . . . . .	91
4.4.3	Effet de l'intensité de ségrégation . . . . .	95
	<b>Conclusion</b>	<b>99</b>
	<b>A Mobilité du champ de phase</b>	<b>103</b>
	<b>B Description thermodynamique simplifiée des systèmes Fe-C-X</b>	<b>107</b>
B.1	Diagramme d'équilibre Fe-C-X linéarisé . . . . .	110
B.2	Influence de la courbure d'interface sur le diagramme de phase . . . . .	110
B.3	Paraéquilibre . . . . .	111
	<b>C Reformulation de l'équation de diffusion</b>	<b>115</b>
	<b>D Méthodes numériques</b>	<b>123</b>
D.1	Discrétisation spatiale . . . . .	123
D.2	Résolution des systèmes linéaires . . . . .	128
	<b>E Données thermodynamiques et cinétiques</b>	<b>133</b>

---

<b>F</b>	<b>Estimation du pic de manganèse</b>	<b>137</b>
<b>G</b>	<b>Profils de concentrations</b>	<b>141</b>
G.1	Système Fe-C . . . . .	142
G.2	Système Fe-Mn . . . . .	144
G.3	Système Fe-C-Mn . . . . .	145
G.4	Structures en bandes . . . . .	148



# Introduction

---

Les produits plats sidérurgiques développés pour l'industrie automobile, notamment pour la réalisation de pièces de renfort ou de carrosserie, doivent répondre aux exigences environnementales d'allègement des structures. Afin de conserver des propriétés de haute résistance mécanique pour des épaisseurs de tôle de plus en plus faibles, il est indispensable d'accroître les propriétés spécifiques des gammes d'acier concernées. Cette amélioration passe par la maîtrise des microstructures générées par la séquence de traitements thermo-mécaniques et thermiques à laquelle est soumis le produit. Notamment, durant les opérations de laminage, les transformations de phases conduisent à des aciers de microstructures bainitiques ou encore dual-phase, suivant les paramètres de procédé.

La maîtrise des microstructures finales repose sur la compréhension des mécanismes de transformation mis en jeu, sur la connaissance de la fenêtre de traitements thermomécaniques et thermiques conduisant aux microstructures optimales, ou encore aux cinétiques de transformation recherchées. La difficulté accompagnant ces objectifs provient des morphologies variées et complexes qu'on observe dans les aciers étudiés. C'est le cas de celles de la ferrite dans les aciers dual-phase, formée à partir de l'austénite, au cours de son refroidissement. En effet, suivant les teneurs en éléments d'alliage, notamment en carbone et manganèse, et la taille des grains austénitiques, la ferrite se développe et se répartit de manière variée. De plus, suite à l'étape de solidification la composition locale peut varier.

La transformation ferritique a fait l'objet de très nombreux travaux, tant expérimentaux que théoriques. Cependant, ce n'est qu'avec l'émergence de modèles numériques sophistiqués, accompagnant l'augmentation des moyens de calcul, qu'on a pu envisager la prédiction des évolutions morphologiques complexes de la ferrite. Parmi les modèles pouvant prétendre relever ce défi, la méthode dite de champ de phases s'est avérée l'une des plus prometteuses. Reposant d'une part sur des fondements thermodynamiques assurant à la méthode une grande cohérence et de riches potentialités, et d'autre part sur l'introduction d'un champ continu associé à la

nature cristallographique de la phase, ces modèles ont atteint un tel niveau de maturité que les résultats obtenus par simulation sont comparables quantitativement aux observations expérimentales.

L'équipe Thermique–Mécanique–Microstructure du LSG2M a développé un modèle de champ de phases pour étudier les transformations de phases diffusives dans différents alliages. L'objectif de cette thèse est d'utiliser et d'adapter un tel modèle pour l'étude de la croissance de la ferrite. Une étude approfondie des mécanismes de croissance a été menée dans le cas de systèmes binaires, puis ternaires, en particulier le système Fe-C-Mn.

Ce mémoire s'articule en quatre chapitres.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique concernant la ferrite allotriomorphe. Nous décrivons les caractéristiques de germination et de croissance de cette morphologie ainsi que les particularités cinétiques des alliages Fe-C-X, notamment Fe-C-Mn.

Le deuxième chapitre présente la méthode des champs de phases, et le modèle que nous avons utilisé comportant les ingrédients nécessaires pour étudier la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$ .

Dans le troisième chapitre, nous appliquons notre modèle à la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  dans les alliages binaires Fe-C et Fe-Mn pour valider nos résultats en les comparant aux prédictions de modèles « sharp interface », analytique et numérique. Nous traitons ensuite des particularités des systèmes Fe-C-Ni et Fe-C-Mn. Ceci nous permet de calibrer notre modèle grâce aux mesures expérimentales faites sur ces alliages.

Dans le quatrième chapitre, le modèle ainsi calibré est utilisé pour l'étude de la formation de bandes de martensite dans les aciers Dual Phase.

Enfin, nous concluons nos travaux en rappelant les résultats principaux issus de ce travail ainsi que les perspectives de développement.

# 1 Alliages et morphologies

---

Le prérequis à tout modèle de prévision des microstructures issues de transformations de phase est la connaissance des équilibres thermodynamiques, synthétisés en grande partie dans les diagrammes de phase. Nous commencerons donc par présenter succinctement les diagrammes des systèmes binaires Fe-C et Fe-Mn, ainsi que le coin riche en fer du ternaire Fe-C-Mn.

D'autre part, nous passerons rapidement en revue les différentes morphologies de la ferrite observées dans les aciers, avant d'effectuer quelques rappels sur les étapes élémentaires (germination et croissance) de la formation de la ferrite allotriomorphe, morphologie que l'on étudiera par la suite. Enfin, nous aborderons les modes de croissance de la ferrite dans les aciers ternaires Fe-C-X, engendrés par la présence du carbone et d'un élément substitutionnel X.

## 1.1 Diagrammes d'équilibre

La partie du diagramme de phase métastable Fe-C (Fig. 1.1) comprise entre 0 et 2,1%mass.C décrit les phases en présence dans les aciers, leurs structures cristallographiques, leurs compositions et leurs proportions. Elle se compose des trois régions, hypoeutectoïde, eutectoïde et hypereutectoïde, correspondant à des concentrations en carbone, respectivement inférieures, égale et supérieures à la concentration du point eutectoïde (0,8%mass.C).

On y distingue les domaines d'existence de deux variétés allotropiques du fer pur : la ferrite  $\alpha$  ou  $\delta$ , de structure cubique centrée, et l'austénite  $\gamma$ , de structure cubique à faces centrées. La différence d'extension de ces domaines s'explique par une plus grande solubilité du carbone dans l'austénite que dans la ferrite.

La région d'intérêt pour notre étude est principalement le domaine de coexistence de la ferrite et de l'austénite, compris entre la température de transformation allotropique du fer pur  $\alpha \leftrightarrow \gamma$  à 910 °C, et la température du palier eutectoïde 727 °C, où  $\alpha$  et  $\gamma$  sont en équilibre avec la cémentite  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Il est délimité en concentration par la limite de solubilité du carbone dans la ferrite (très proche de l'axe des températures), et la ligne dite température  $A_3$  bordant le domaine monophasé  $\gamma$ .

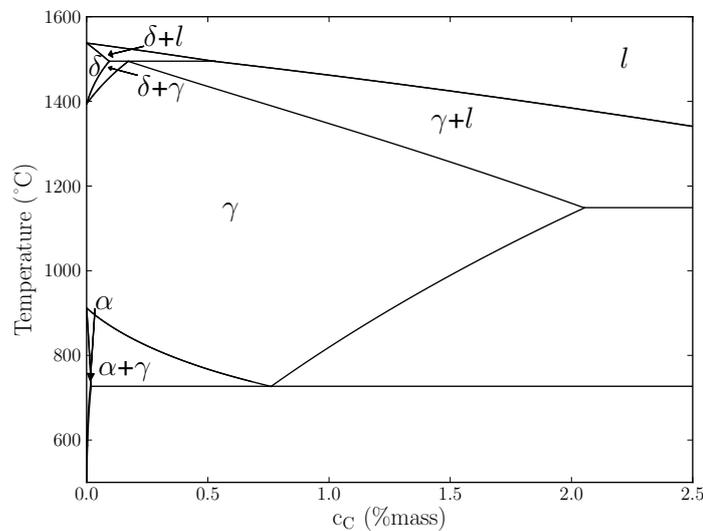


Fig. 1.1 – Diagramme de phase Fe-C métastable calculé par THERMO-CALC avec la banque de données TCFE5.

Le système Fe-Mn (Fig. 1.2) comporte les phases  $\alpha$  et  $\delta$ , cubiques centrées,  $\gamma$ ,

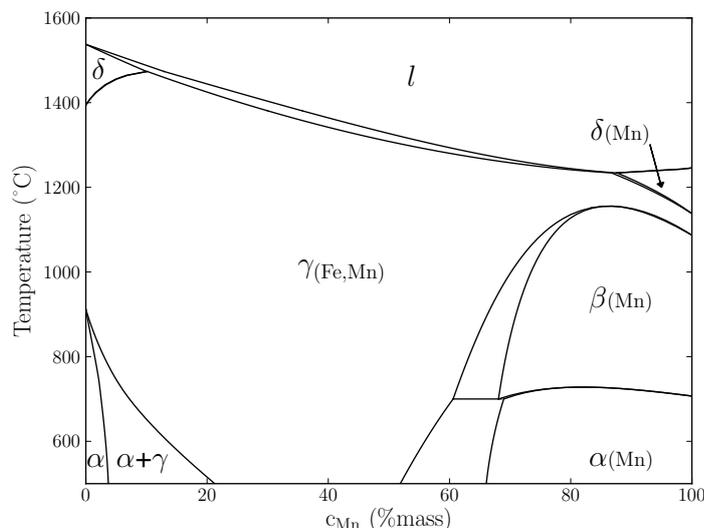


Fig. 1.2 – Diagramme de phase Fe-Mn calculé par THERMOCALC avec la banque de données TCFE5.

cubique à faces centrées, et  $\beta$ , cubique simple. Le manganèse, élément fortement gammagène, stabilise l'austénite dont le domaine constitue la majeure partie du diagramme de phase. On peut noter que la séparation du domaine de stabilité de la structure cubique centrée en deux phases « métallurgiques »  $\alpha$  et  $\delta$  est commune aux axes du fer et du manganèse.

Dans le coin riche en fer, la topologie des deux diagrammes binaires Fe-C et Fe-Mn est très similaire. La conséquence de cette isomorphie, notamment en dessous de  $910^\circ\text{C}$ , est la suivante : le domaine biphasé  $\alpha + \gamma$  s'étend continûment d'un binaire à l'autre, comme le montre la section isotherme à  $800^\circ\text{C}$  de la figure 1.3a. Ses limites s'écartent de la linéarité lorsqu'on s'éloigne de la température de transformation allotropique du fer pur (Fig. 1.3b), traduisant ainsi la présence d'interactions énergétiques entre les éléments d'alliage [1–4]. En dessous de la température du palier eutectoïde du binaire Fe-C, on observe l'apparition du carbure allié  $\text{M}_3\text{C}$  en équilibre avec la ferrite et l'austénite (Fig. 1.3c).

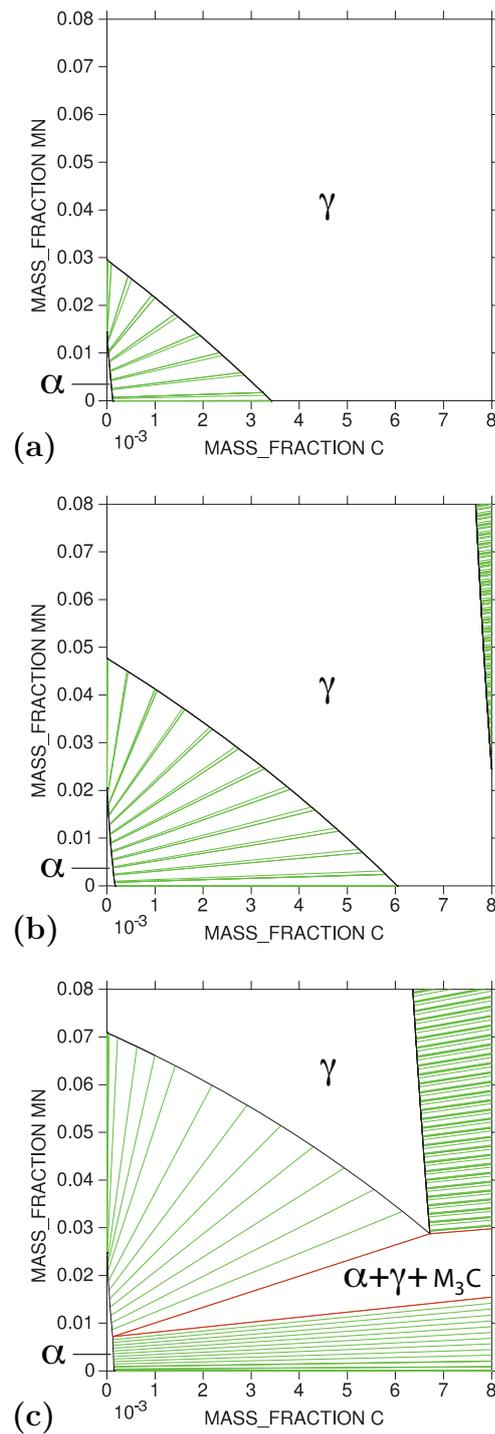


Fig. 1.3 – Sections isothermes du ternaire Fe-C-Mn calculées par THERMO-CALC avec la banque de données TCFE5 : (a) 800 ° C; (b) 750 ° C; (c) 700 ° C.

## 1.2 La transformation ferritique

### 1.2.1 La ferrite proeutectoïde

La ferrite proeutectoïde se forme à partir d'une austénite dont la composition en carbone est inférieure à 0,8% massique, c'est-à-dire dans les aciers dits hypoeutectoïdes. Elle peut adopter des morphologies différentes suivant la composition de l'acier, la température de traitement et la vitesse de refroidissement. Ces différentes formes de la ferrite proeutectoïde ont été classifiées par Dubé lors d'une étude sur la transformation ferritique [5]. L'illustration de cette classification est reportée sur la figure 1.4. Ces différentes morphologies que nous allons rapidement passer en revue sont :

- la ferrite allotriomorphe ;
- la ferrite de Widmanstätten ;
- la ferrite idiomorphe ;
- la ferrite massive ;
- la ferrite intergranulaire.

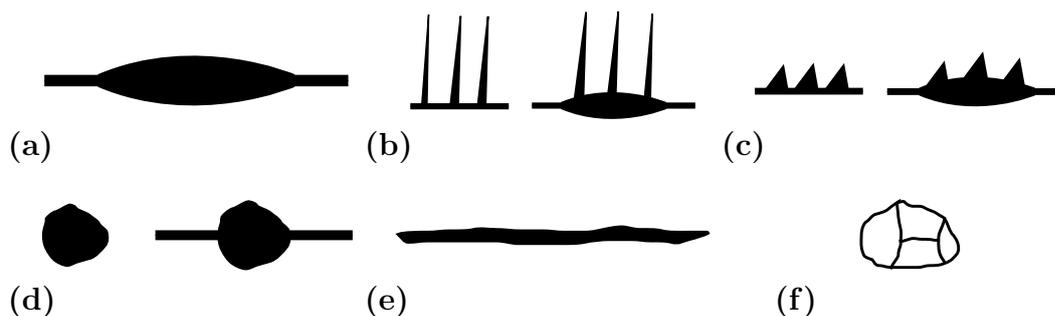


Fig. 1.4 – Morphologies de la ferrite d'après [5] : (a) ferrite allotriomorphe ; (b) ferrite de Widmanstätten en aiguilles ; (c) ferrite de Widmanstätten en dents de scie ; (d) ferrite idiomorphe ; (e) ferrite de Widmanstätten intergranulaire ; (f) ferrite massive.

La ferrite allotriomorphe est la première morphologie à apparaître lors d'un refroidissement à vitesse modérée. Les allotriomorphes croissent le long des joints de grain d'austénite plus rapidement qu'ils ne s'épaississent, adoptant ainsi des formes lenticulaires (Fig. 1.4a).

La ferrite de Widmanstätten est constituée de lamelles parallèles, alignées suivant des directions particulières, correspondant à des relations cristallographiques entre l'austénite et la ferrite. La ferrite de Widmanstätten peut croître directement à partir d'un joint de grain vers l'intérieur du grain. Dans ce cas, elle est dite primaire (à gauche sur les figures 1.4b-c). La ferrite de Widmanstätten secondaire se développe quant-à-elle depuis la ferrite allotriomorphe (à droite sur les

figures 1.4b-c). Dubé a aussi constaté que les lamelles de Widmanstätten se formant à partir d'allotriomorphes semblent croître presque invariablement dans un seul des grains d'austénite adjacents. Des études métallographiques ont montré que les lamelles de Widmanstätten sont souvent parallèles aux plans octoédraux du tétrakaïdecaèdre que constitue approximativement le grain d'austénite [6]. La différence entre les « lamelles » de Widmanstätten représentées sur les figures 1.4b-c se caractérise par des longueurs et des angles aux extrémités différents. Une ferrite de Widmanstätten élancée présentant un angle aigu à son extrémité est dite en aiguille (Fig. 1.4b). Une ferrite de Widmanstätten courte avec un angle important à son extrémité est dite en dents de scie (Fig. 1.4c). Le dernier type de ferrite de Widmanstätten, dite intergranulaire est représenté sur la figure 1.4e.

Un précipité de ferrite idiomorphe présente une forme quasi équiaxe. On l'observe à l'intérieur des grains austénitiques, contrairement à la ferrite allotriomorphe (Fig. 1.4d gauche). La croissance de la ferrite idiomorphe se fait souvent à partir d'inclusions. Il est aussi possible de trouver la ferrite idiomorphe sur les joints de grains, et dans ce cas, contrairement à la ferrite allotriomorphe, il n'y a pas de mouillage le long du joint de grain (Fig. 1.4d droite).

La structure dite « massive » se présente sous forme de grains grossiers. Cette structure semble être constitué d'un agrégat de plusieurs autres morphologies (Fig. 1.4f).

Les domaines de température et de composition pour lesquels certaines des morphologies recensées sont prédominantes sont indiqués sur les diagrammes Fe-C de la figure 1.5. Les diagrammes 1.5a et 1.5b ont été établis pour des grains austénitiques respectivement grossiers et fins.

Très récemment, Kral et Spanos [7] ont déterminé par la technique des coupes sériées les morphologies tridimensionnelles de la ferrite proeutectoïde, dans l'acier Fe-0,12%mass.C-3,28%mass.Ni ayant subi un traitement isotherme à 650 ° C. Leurs observations ont surtout souligné la difficulté d'identifier les types proposés par Dubé dans sa classification. Nous avons schématisé les différentes morphologies observées par ces auteurs sur la figure 1.6 :

- un allotriomorphe se développant suivant une direction privilégiée le long d'un joint de grain d'austénite (Fig. 1.6a) ;
- des « germes » sur un joint de grain d'austénite ayant des formes de tétraèdres allongés (Fig. 1.6b) ;
- des lamelles de ferrite de Widmanstätten aux bords latéraux arrondis (Fig. 1.6c) ;
- des lamelles de ferrite de Widmanstätten de section triangulaire, similaires à celles envisagées par Dubé (Fig. 1.6d) ;
- des précipités en dents de scie croissant à partir d'un allotriomorphe ressem-

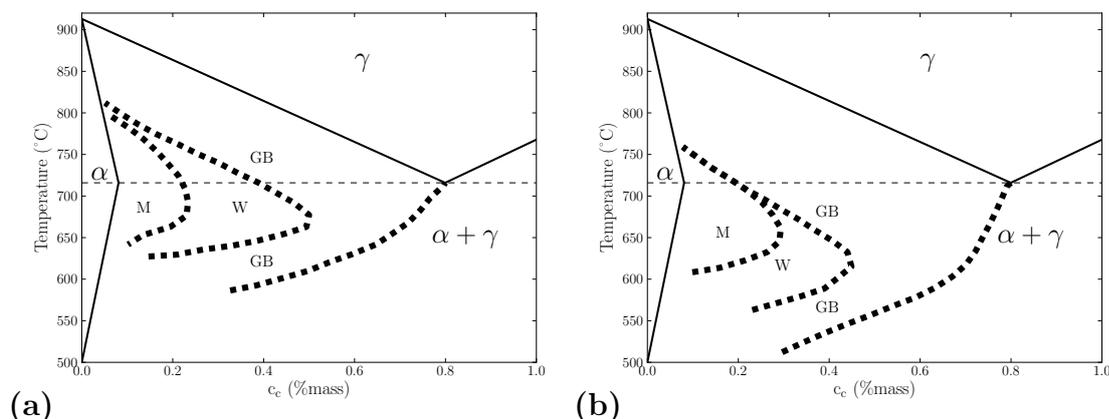


Fig. 1.5 – Domaines d’apparition dans les aciers Fe-C de la ferrite allotriomorphe (GB), de la ferrite de Widmanstätten (W) et de la ferrite massive (M) : (a) pour des grains  $\gamma$  grossiers (ASTM 0-1); (b) pour des grains  $\gamma$  fins (ASTM 7-8).

blant à la ferrite en dents de scie proposée par Dubé (Fig. 1.6e).

Une étude similaire menée par Cheng [8] a confirmé les observations de Kral et Spanos concernant la forme de tétraèdres allongés des précipités de ferrite germant sur les joints de grains.

## 1.2.2 La ferrite allotriomorphe

### 1.2.2.1 Morphologie

Dans les aciers, les précipités de ferrite allotriomorphe germent généralement sur les joints de grain d’austénite. Suivant la température, on observe deux types de morphologie en début de transformation. Aux plus hautes températures, les allotriomorphes se présentent souvent sous la forme d’unités lenticulaires séparées, se répartissant de manière plus ou moins régulière en chapelet le long des joints de grains. Lorsque la température diminue, ils adoptent la forme de films continus délimitant les ex grains  $\gamma$  (Fig. 1.7a).

On explique cette tendance par l’augmentation de l’énergie des joints de grain  $\gamma/\gamma$  lorsque la température diminue. En effet, plus les joints de grain sont énergétiques, plus la germination hétérogène de la ferrite est favorisée d’une part, et plus le mouillage des précipités le long des joints de grain est rapide d’autre part.

Aux plus fortes fractions volumiques de ferrite, le caractère faceté des précipités, déjà présent en début de transformation, apparaît nettement comme le montre la figure 1.7b.



Kurdjumov et Sachs (KS)	$(111)_\gamma \parallel (011)_\alpha$	$[0\bar{1}\bar{1}]_\gamma \parallel [1\bar{1}\bar{1}]_\alpha$
Nishiyama et Wasserman (NW)	$(111)_\gamma \parallel (101)_\alpha$	$[1\bar{2}1]_\gamma \parallel [10\bar{1}]_\alpha$

Tab. 1.1 – Rappel des relations d’orientation cristallographique entre la ferrite et l’austénite.

### 1.2.2.2 Cristallographie

King et Bell [9] ont mené une étude dans un acier Fe-0,47%mass.C sur la cristallographie de la ferrite allotriomorphe formée en condition isotherme. La majorité des cas analysés a révélé que la ferrite est en relation d’orientation de Kurdjumov-Sachs (KS), de manière prépondérante, ou de Nishiyama-Wasserman (NW) en moindre proportion, avec au moins l’un des grains d’austénite adjacents. Ces relations d’orientation sont rappelées dans le tableau 1.1.

Dans leur étude, King et Bell établirent également que la moitié des précipités de ferrite observés possédait une relation d’orientation de type KS/NW avec les deux grains d’austénite adjacents à la fois. Ces auteurs attribuèrent cette forte occurrence à un effet de texture présent dans les échantillons, couramment rencontré dans les aciers produits de manière industrielle. Ces résultats semblent corroborés par des mesures sur des aiguilles de Widmanstätten réparties de part et d’autre des ex-joints de grain  $\gamma$ , si l’on suppose que la ferrite de Widmanstätten croît dans la continuité de la ferrite allotriomorphe [10, 11].

### 1.2.2.3 Germination

La germination étant la première étape de la transformation ferritique, on lui attribue souvent le rôle prédominant lorsqu’il s’agit d’expliquer la répartition spatiale de la nouvelle phase.

Ce processus est très délicat à mettre en évidence expérimentalement en raison de la taille des objets à observer. Les premières mesures dans les aciers reposaient sur l’observation post-mortem par microscopie d’échantillons ayant subi des traitements interrompus à des temps successifs. Ainsi, à partir de la mesure du nombre  $n_s$  de précipités par unité de surface, et si l’on suppose que les germes sont des sphères de rayon  $r$ , une relation stéréographique simple permet de remonter au nombre de germes par unité de volume  $n_v$  :

$$n_v = \frac{n_s}{2r}$$

Puis, connaissant  $n_v$  pour les temps successifs de traitement, on peut estimer la dérivée  $dn_v/dt$  qu’on relie à la densité de flux de germination  $J_s$  de la façon

suivante [11] :

$$J_s = \frac{1}{f_\gamma} \frac{dn_v}{dt} \frac{1}{S_\gamma}$$

où  $f_\gamma$  est la fraction d'austénite non transformée et  $S_\gamma$  la surface spécifique des joints de grain de  $\gamma$ .

Les prédictions théoriques auxquelles confronter les mesures sont tout aussi délicates. Elles reposent en effet, dans la plupart des études en métallurgie, sur la théorie classique de la germination [12, 13], dont les limitations sont bien connues [14]. Nous en présentons néanmoins quelques éléments dans le cas de la germination hétérogène.

Dans la théorie classique, la densité de flux de germination s'exprime de la façon suivante :

$$J_s \propto D_\gamma \exp\left(\frac{-f}{RT\Delta g_v^2}\right)$$

où  $D_\gamma$  est le coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite,  $\Delta g_v$  la force motrice volumique composée dans le cas général d'une contribution chimique et d'une contribution élastique,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température.  $f$  est une fonction des énergies d'interface et de joints de grain qui dépend du modèle géométrique adopté pour le germe.

Ainsi, en supposant que les germes sur un joint de grain peuvent être représentés de manière satisfaisante par la réunion de deux calottes sphériques, Clem et Fisher [15] ont abouti à l'expression de  $f$  suivante :

$$f = \frac{1}{2}(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \sigma_{\alpha\gamma}^3$$

où  $\sigma_{\alpha\gamma}$  est l'énergie de l'interface  $\alpha/\gamma$  supposée incohérente, et  $\theta$  l'angle de mouillage du germe avec le joint de grain (Fig. 1.9).

Néanmoins, une étude expérimentale menée par Lange et coll. [16] a démontré que ce modèle ne reproduit pas correctement les flux mesurés. Ils ont donc proposé un modèle dit de « pillbox » sur la base des formes de germes observées en microscopie électronique en transmission. En supposant que certaines interfaces du germe sont cohérentes et possèdent par conséquent une énergie très faible, de l'ordre de la dizaine de mJ/m<sup>2</sup> (Fig. 1.8), ce modèle conduit à l'expression suivante :

$$f = 4\pi(\sigma_{\alpha\gamma}^s)^2(2\sigma_{\alpha\gamma}^c - \sigma_{\gamma\gamma})$$

où  $\sigma_{\alpha\gamma}^c$  est l'énergie des interfaces cohérentes et  $\sigma_{\alpha\gamma}^s$  celle des interfaces semi-cohérentes (Fig. 1.8).

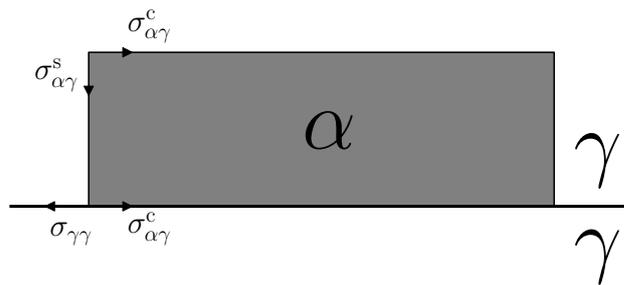


Fig. 1.8 – Modèle dit de « pillbox » pour la germination hétérogène de la ferrite sur un joint de grain  $\gamma$ .

Les flux de germination calculés de cette manière s'accordent alors bien mieux aux mesures expérimentales.

Récemment, Offerman et coll. [17] ont étudié in-situ la germination et la croissance par diffraction des rayons X issus d'un rayonnement synchrotron. Les expériences entreprises sur un acier Fe-0,21%mass.C-0,51%mass.Mn consistaient à analyser les transformations lors de refroidissements lents depuis  $900^\circ\text{C}$  jusqu'à  $600^\circ\text{C}$ . L'analyse des résultats semble montrer que l'énergie de Gibbs critique est deux ordres de grandeur plus petite que celle prédite par la théorie classique avec le modèle de pillbox. Cependant, les limitations de la technique d'une part, et les conditions opératoires (le refroidissement lent conduirait à un recouvrement des champs de diffusion trop important) d'autre part, laissent planer un doute sur les conclusions de cette étude [18].

#### 1.2.2.4 Croissance

L'étape de croissance est tout aussi importante que la germination et joue un grand rôle dans la répartition spatiale finale des précipités, comme nous le montrerons dans les chapitres suivants.

Comme nous l'avons déjà mentionné, la ferrite allotriomorphe adopte souvent une forme lenticulaire : la présence du joint de grain modifie en effet la forme d'équilibre des précipités pour des raisons énergétiques (voir §3.1.2) ; mais également la cinétique de l'interface tangentiellement au joint de grain parce que la diffusion y est accélérée. Dans ce cas, on peut caractériser la cinétique de croissance d'un allotriomorphe par (Fig. 1.9) :

- sa vitesse d'épaississement  $v_e = dl/dt$ , où  $l$  est la dimension du précipité perpendiculairement au joint de grain ;
- sa vitesse d'allongement  $v_a = dL/dt$ , où  $L$  caractérise son étalement le long du joint de grain.

*Épaississement*

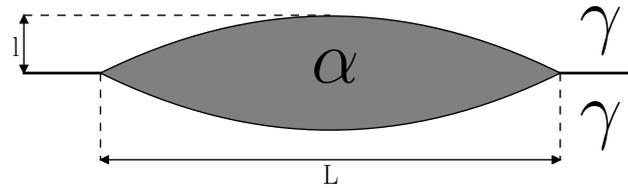


Fig. 1.9 – Représentation schématique d'un allotriomorphe définissant son épaisseur  $l$  et sa longueur  $L$ .

Dans un acier au carbone, on peut estimer la cinétique d'épaississement de la ferrite allotriomorphe en résolvant le problème de diffusion du carbone depuis le joint de grain vers le centre du grain  $\gamma$  (nous détaillerons le système d'équations à résoudre de ce type de problème au chapitre suivant). Si l'on considère les grains d'austénite adjacents comme des milieux semi-infinis, on obtient [11] :

$$v_e = k\sqrt{D_\gamma \Omega/t} \quad (1.1)$$

où la sursaturation adimensionnelle de l'austénite en carbone  $\Omega = (c^{\gamma\alpha} - c^\gamma)/(c^{\gamma\alpha} - c^\alpha)$  s'exprime en fonction de la concentration en carbone dans l'austénite à l'interface  $c^{\gamma\alpha}$ , et celles de la ferrite  $c^\alpha$  et de l'austénite  $c^\gamma$ .  $k$  est une constante qui dépend de la géométrie du précipité et des hypothèses faites sur l'allure du profil de concentration en carbone dans  $\gamma$ .

Zackay et Aaronson ont les premiers déterminé expérimentalement la cinétique d'épaississement de la ferrite allotriomorphe dans des aciers bas carbone [11]. Ils mirent en évidence une évolution en  $\sqrt{t}$  de la fraction de ferrite, caractéristique d'une croissance contrôlée par la diffusion. Par la suite, Bradley et Aaronson [19], lors d'une étude similaire dans différents aciers ternaires Fe-C-X (X = Si, Ni, Mn, Cr) aboutirent également à des cinétiques en  $\sqrt{t}$ .

#### Allongement

Sur la base du modèle de Zener [20], Hillert a proposé l'expression suivante pour calculer la vitesse d'allongement :

$$v_a = \frac{D_\gamma \Omega}{a r' \sin \Phi}$$

où  $r'$  est le rayon de courbure de l'allotriomorphe,  $a$  un coefficient compris entre 1 et 4, et  $\Phi$  l'angle complémentaire à l'angle  $\theta$  de mouillage par rapport à  $\pi$  (Fig. 1.10).

Contrairement à l'épaississement, l'allongement est, d'après ce modèle, un processus à vitesse constante pour une sursaturation donnée. Cependant, Kinsman

et Aaronson [21] ont mesuré des cinétiques d'allongement paraboliques. D'autre part, selon ces auteurs, la cinétique d'allongement est inversement proportionnelle au rapport d'aspect de l'allotriomorphe défini comme  $l/L$ .

Bradley et coll. [22] ont tenté de déterminer théoriquement ce facteur d'aspect. Ils ont obtenu un rapport d'environ  $1/3$ , indépendant du temps et de la température. Malheureusement, les cinétiques expérimentales se sont révélées inférieures à celles prédites par la théorie. Bradley et coll. attribuèrent cette différence à l'évolution de la forme de l'allotriomorphe, qui ne dépendrait pas seulement de l'énergie d'interface contrairement à leur modèle. D'autre part, des reconstructions 3D par la technique des coupes sériées réalisées par Cheng [8] semblent montrer que le facteur d'aspect réel d'un allotriomorphe serait plutôt de  $1/5$ .

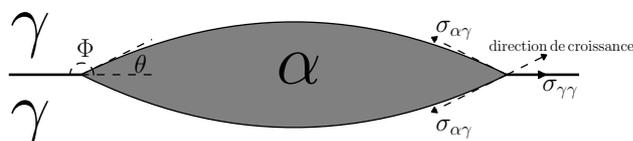


Fig. 1.10 – Angles caractéristiques du mouillage d'un allotriomorphe sur un joint de grain  $\gamma$ .

### 1.2.3 Influence des éléments d'alliage

La croissance de la ferrite dans les alliages Fe-C-X présente des modes de transformation spécifiques engendrés par la différence de nature des éléments d'alliage. En effet, le carbone est un élément interstitiel qui diffuse très vite, et X (X = Cr, Mn, Ni) un élément substitutionnel qui diffuse bien plus lentement. Le rapport des coefficients de diffusion entre C et X qui atteint plusieurs ordres de grandeur est caractéristique des aciers. Il est à l'origine des cinétiques très différentes mesurées dans les aciers ternaires, suivant leurs compositions nominales et les traitements thermiques auxquels ils sont soumis.

Dans cette section, nous présentons les deux modèles introduits très tôt [23, 24] pour rationaliser les mesures des cinétiques de transformation dans les aciers ternaires. Ils constituent des « bornes » à l'intérieur desquelles le comportement réel évolue vraisemblablement. Leur différence réside dans les considérations thermodynamiques décrivant l'interface :

- soit l'interface est supposée rester dans un état d'équilibre local tout au long du processus de croissance (on qualifie souvent cet état d'orthoéquilibre) ;
- soit seul un équilibre partiel est assuré à l'interface. On parle dans ce cas de paraéquilibre.

Même si des modèles plus sophistiqués sont apparus au cours des dernières années, qui reproduisent bien mieux les cinétiques expérimentales [25, 26], il n'en reste pas moins que la connaissance des bornes reste indispensable pour aborder une étude théorique des cinétiques dans ces alliages. Dans la suite, nous présentons les concepts dans le cas des alliages Fe-C-Mn, ce qui n'enlève rien à leur généralité.

### 1.2.3.1 Équilibre local

Dans la lignée des premiers modèles de transformation de phase [20], Kirkaldy a étudié la croissance dans les alliages ternaires en supposant que l'interface reste à l'équilibre thermodynamique [23]. Si tel est le cas, les potentiels chimiques des deux phases de part et d'autre de l'interface sont égaux :

$$\begin{aligned}\mu_{\text{Fe}}^{\alpha} &= \mu_{\text{Fe}}^{\gamma} \\ \mu_{\text{C}}^{\alpha} &= \mu_{\text{C}}^{\gamma} \\ \mu_{\text{Mn}}^{\alpha} &= \mu_{\text{Mn}}^{\gamma}\end{aligned}\tag{1.2}$$

Les compositions à l'interface appartiennent donc aux limites du domaine biphasé  $\alpha + \gamma$ .

Pour visualiser ce qu'impliquent les conditions (1.2), nous avons représenté schématiquement la section isotherme du diagramme Fe-C-Mn dans le coin riche en fer sur la figure 1.11. La droite en pointillés est une conode reliant les compositions des phases  $\alpha$  et  $\gamma$  en équilibre. Il en existe une infinité dans le domaine biphasé, respectant les équations (1.2) et reliant deux à deux les points des limites du domaine biphasé.

Dans le cas d'un système fermé n'échangeant pas de matière avec l'extérieur, l'expression de la conservation des espèces chimiques détermine la conode dite d'équilibre<sup>1</sup> : celle-ci passe par le point représentatif de la composition nominale de l'alliage, appartenant nécessairement au domaine biphasé.

Une interface n'est pas un système fermé : en tant que frontière, elle est le lieu des échanges de solutés entre les phases  $\alpha$  et  $\gamma$ . Ce ne sont plus des bilans globaux qui permettent de sélectionner la conode à l'interface, mais des bilans locaux à l'interface faisant intervenir sa vitesse (nous reviendrons plus en détail sur la formulation mathématique de ce type de modèles dits « sharp interface » au §2.1). La conode alors sélectionnée, donnant les concentrations à l'interface  $c_i^{\alpha/\gamma}$  et  $c_i^{\gamma/\alpha}$ , est qualifiée d'opérative pour la différencier de la conode d'équilibre. En effet, elle ne passe pas par le point représentatif de la composition nominale de l'alliage<sup>2</sup>.

1. Il faudrait plutôt dire d'équilibre final.

2. Dans un système ternaire où les diffusivités des deux éléments d'alliage seraient égales, la conode opérative se confondrait avec celle d'équilibre, et passerait par conséquent par la composition nominale.

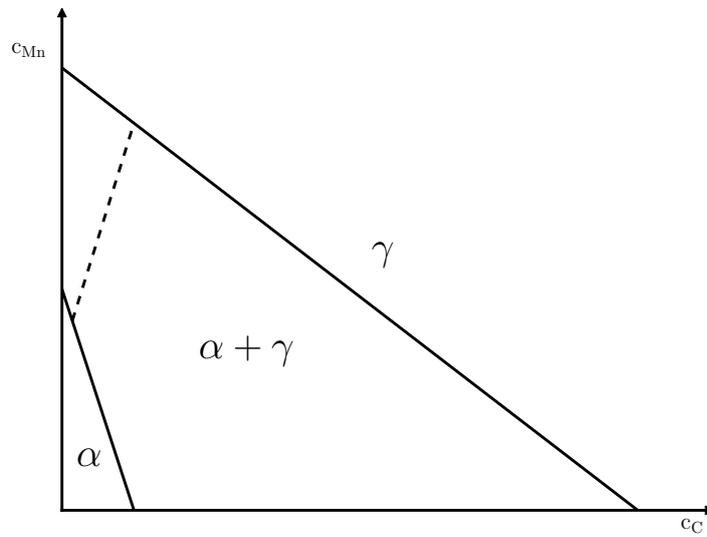


Fig. 1.11 – Conode (pointillés) dans une section isotherme schématique d'un diagramme Fe-C-Mn.

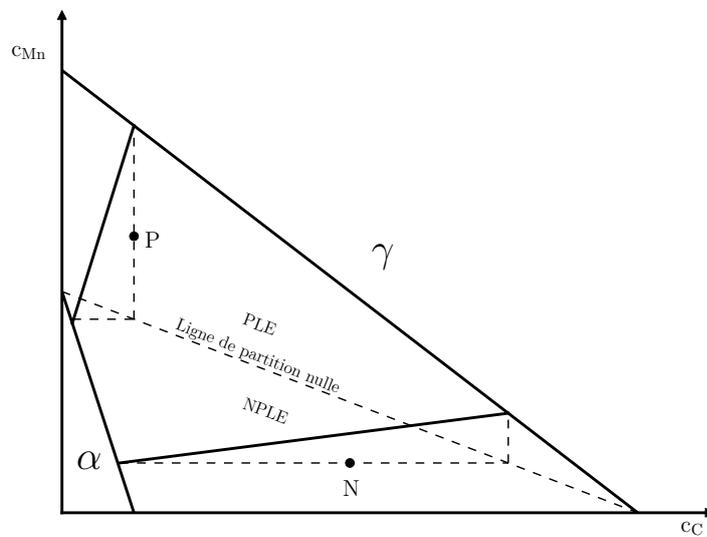


Fig. 1.12 – Section isotherme schématique d'un diagramme Fe-C-Mn : contours IC (pointillés); ligne de partition nulle (pointillés).

Pour une composition de  $\gamma$  donnée (égale à la composition nominale dans le

cas d'une matrice infinie), il est difficile de déterminer explicitement la conode opérative. En revanche, comme l'a montré Coates [27, 28], si l'on suppose que la composition de la ferrite est homogène, il est plus aisé de trouver l'ensemble des compositions de  $\gamma$  pour une conode opérative donnée : cet ensemble, passant par les extrémités de la conode, constitue ce que Coates a appelé l'ICC (Interface Composition Contour). Sa forme dépend du rapport  $r_D = D_C/D_X$ , et de la géométrie des précipités. Plus  $r_D$  est grand, plus la forme de l'ICC tend vers une ligne brisée constituée d'un segment horizontal et d'un segment vertical (Fig. 1.12). C'est le cas dans les aciers Fe-C-Mn.

Si l'on trace les ICC correspondant à toutes les conodes opératives, on peut définir deux régions dans le domaine biphasé, séparées par une ligne dite de partition nulle, regroupant l'ensemble des points de jonction entre les segments horizontaux et verticaux (Fig. 1.12). La croissance de la ferrite à partir d'une austénite dont la composition est au-dessus de cette ligne (point P sur la figure 1.12) sera qualifiée de PLE (Partitioning Local Equilibrium) ou indifféremment de LEP ; la croissance de la ferrite à partir d'une austénite dont la composition est en dessous de cette ligne (point N sur la figure 1.12) sera qualifiée de NPLE (Non Partitioning Local Equilibrium) ou indifféremment de LENP.

#### *Mode PLE*

Le domaine PLE regroupe l'ensemble des segments verticaux des ICC, au-dessus de la ligne de partition nulle. Il est caractérisé par de très faibles sursaturations en carbone associées à de très fortes sursaturations en manganèse. Cette différence de sursaturations, forces motrices pour la croissance, compense la différence de diffusivités entre les deux éléments. La croissance principalement contrôlée par la diffusion du manganèse est très lente.

Sur la figure 1.13, nous avons superposé à la section isotherme montrant une austénite située dans le domaine PLE (point P) les profils de concentration en carbone (en bas) et en manganèse (à droite) correspondants. Les concentrations à l'interface sont données par les extrémités de la conode opérative associée au point P. Il y a bien partition entre la ferrite et l'austénite pour les deux éléments d'alliage (d'où le Partitioning dans PLE). On peut noter que le profil de concentration en carbone est plat dans l'austénite, la diffusion de cet élément étant bien plus rapide que le processus de croissance.

#### *Mode NPLE*

Le domaine NPLE regroupe l'ensemble des segments horizontaux des ICC, en dessous de la ligne de partition nulle. Il est caractérisé par de fortes sursaturations en carbone associées à de fortes sursaturations en manganèse (proche de 1). Dans cette configuration, la croissance est rapide car principalement contrôlée par la diffusion du carbone.

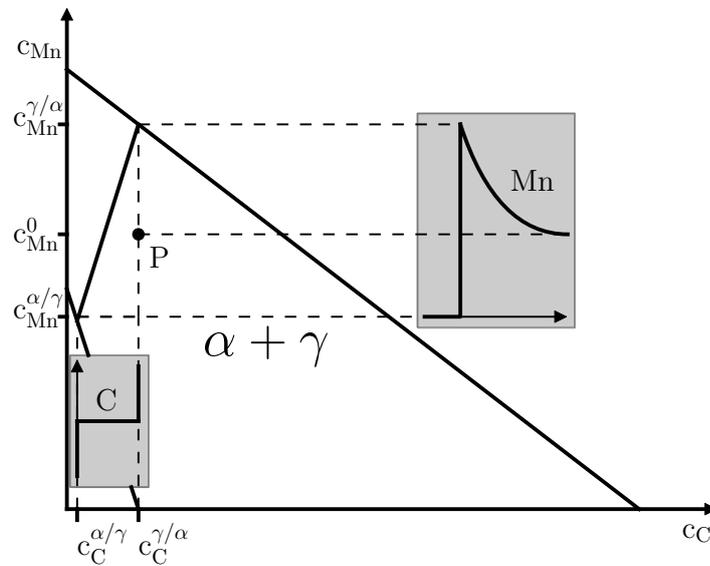


Fig. 1.13 – Section isotherme schématique d'un diagramme Fe-C-Mn. Cas d'une croissance de la ferrite en PLE dans une austénite représentée par P.

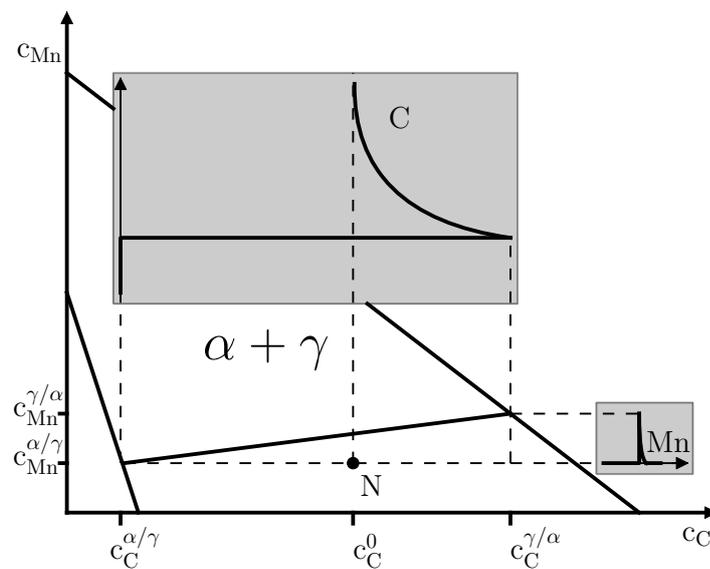


Fig. 1.14 – Section isotherme schématique d'un diagramme Fe-C-Mn. Cas d'une croissance de la ferrite en NPLe dans une austénite représentée par N.

Sur la figure 1.14, nous avons superposé à la section isotherme montrant une austénite située dans le domaine NPLE (point N) les profils de concentration en carbone (en haut) et en manganèse (à droite) correspondants. Les concentrations à l'interface sont données par les extrémités de la conode opérative associée au point N. Contrairement au régime PLE, il n'y a pas de partition en Mn entre la ferrite et l'austénite : la ferrite hérite de la concentration en Mn de l'austénite dans laquelle elle croît (d'où le Non Partitioning dans NPLE). À l'interface, en équilibre local, un pic de concentration en Mn se déplace à la vitesse imposée par le profil de concentration en C dans l'austénite.

### 1.2.3.2 Paraéquilibre

Bien avant que ne soit proposé le concept de croissance en NPLE, Hultgren [24] émit l'hypothèse que la croissance de la ferrite est contrôlée par la diffusion du carbone seule. Le manganèse étant trop lent pour diffuser sur le temps caractéristique de la croissance (associé à la diffusivité du carbone), la ferrite hérite de la concentration en Mn de l'austénite. Cependant, contrairement au NPLE, Hultgren supposa que l'interface n'a pas le temps d'atteindre un équilibre local, et qu'elle conserve également la concentration de l'austénite. Hultgren qualifia cette situation de paraéquilibre (équilibre partiel).

Les conditions thermodynamiques exprimant que l'interface est au paraéquilibre s'écrivent [2, 27, 29] :

$$\mu_C^\alpha = \mu_C^\gamma \quad (1.3)$$

$$c_{\text{Mn}} (\mu_{\text{Mn}}^\gamma - \mu_{\text{Mn}}^\alpha) = -c_{\text{Fe}} (\mu_{\text{Fe}}^\gamma - \mu_{\text{Fe}}^\alpha) \quad (1.4)$$

$$\frac{c_{\text{Mn}}^\alpha}{c_{\text{Fe}}^\alpha} = \frac{c_{\text{Mn}}^\gamma}{c_{\text{Fe}}^\gamma} \quad (1.5)$$

Ainsi, pour une concentration donnée en Mn, la résolution des équations (1.3-1.5) permet de déterminer les concentrations en carbone de part et d'autre de l'interface (Annexe C). Nous avons représenté sur la section isotherme de la figure 1.15 l'ensemble de ces compositions de paraéquilibre, situées à l'intérieur du domaine biphasé  $\alpha + \gamma$ . Elles délimitent la région (en gris) dite de paraéquilibre, qui coupe l'axe des concentrations en Mn à la concentration de la température  $T_0$ , et qui coïncide avec le domaine biphasé sur l'axe des concentrations en C. D'autre part, par définition, les conodes de paraéquilibre sont horizontales ( $c_{\text{Mn}}$  homogène).

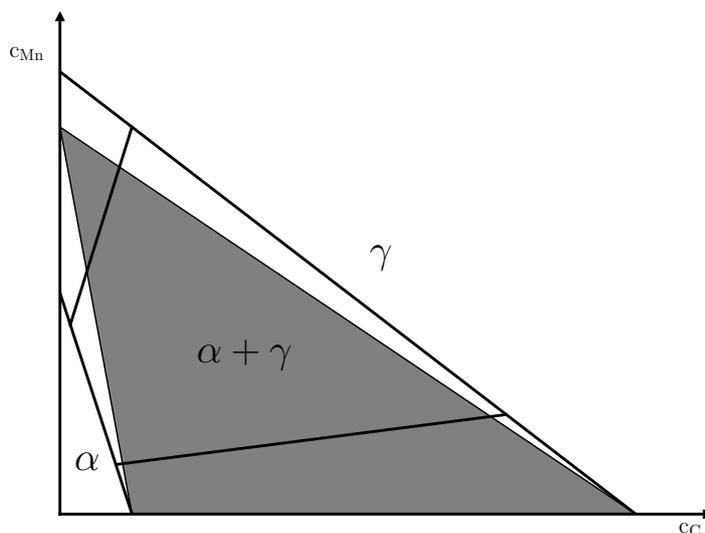


Fig. 1.15 – Section isotherme schématique d'un diagramme Fe-C-Mn : domaine du paraéquilibre en gris.

## Conclusion

Dans de ce premier chapitre, nous avons présenté les diagrammes de phase des alliages à base de Fe, C et Mn qui nous serviront dans l'élaboration de notre modèle. Nous avons également rappelé la diversité des morphologies que peut adopter la ferrite proeutectoïde. En particulier, nous avons détaillé les caractéristiques de la ferrite allotriomorphe que nous étudierons dans le chapitre 4. Enfin, nous avons souligné la spécificité des aciers ternaires Fe-C-X d'un point de vue cinétique, qui présentent une grande richesse de comportement.

Ainsi, nous devons prendre en compte les éléments suivants pour la construction d'un modèle réaliste de la formation de la ferrite allotriomorphe dans les aciers Fe-C-Mn (chapitre 2) :

- en premier lieu, le mouillage de la ferrite allotriomorphe le long des joints de grains d'austénite, pour reproduire les morphologies observées.
- En second lieu, notre modèle devra être capable de prédire les cinétiques de croissance complexes observées dans les alliages Fe-C-Mn. Notamment, il devra reproduire les différents modes de croissance, ainsi que les transitions possibles d'un mode à l'autre



## 2 Modèle de champ de phase

---

Dans ce chapitre, après un bref panorama des stratégies les plus courantes employées pour modéliser les évolutions microstructurales associées aux transformations de phases, nous exposons le modèle développé pour décrire la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  dans les aciers contenant du carbone et du manganèse. Il doit être capable de reproduire les conditions thermocinétiques imposées par l'un ou l'autre des éléments d'alliages. D'autre part, contrairement aux modèles présentés au chapitre précédent qui reposent sur des simplifications morphologiques fortes, il doit pouvoir prédire les évolutions morphologiques des phases dont dépendent les propriétés mécaniques de l'acier obtenu en fin de traitement.

## 2.1 Modèles à interface abrupte

Les premiers modèles permettant de prédire l'évolution des microstructures lors des transformations de phase sont basés sur une formulation de type problème de Stefan, proposée par Stefan vers 1880 pour décrire la formation de la glace [30]. Ces modèles qualifiés de « sharp interface » reposent sur l'assimilation de l'interface hétérophase à une surface de discontinuité entre deux phases adjacentes, dotée de propriétés intrinsèques. En imposant que l'interface reste à l'équilibre thermodynamique, la résolution des équations de transport dans les phases et du bilan correspondant à l'interface permet de calculer l'évolution temporelle de l'interface. Dans le cas d'un acier au carbone, la description mathématique de la croissance de la ferrite est similaire à celle de la croissance d'un solide dans un liquide surfondu chimiquement pur. Les équations sur lesquelles repose ce type de modèle sont les suivantes :

$$\partial_t c^\phi = \nabla \cdot (D^\phi \nabla c^\phi) \quad x \in \Omega_\phi(t) \quad (2.1)$$

$$[c] \nu_n = - \left[ D \frac{\partial c}{\partial n} \right] \quad x \in \partial\Omega(t) \quad (2.2)$$

$$c^\gamma = c_{eq}^\gamma - \Gamma' \kappa \quad x \in \partial\Omega(t) \quad (2.3)$$

$$c^\alpha = k_{eq} c^\gamma \quad x \in \partial\Omega(t) \quad (2.4)$$

où  $\Omega_\phi$  désigne le volume de la phase  $\phi$  ( $\alpha$  ou  $\gamma$ ) et  $\partial\Omega(t)$  l'interface entre  $\alpha$  et  $\gamma$ ;  $c^\phi$  est la concentration en carbone dans la phase  $\phi$ ;  $D^\phi$  la diffusivité chimique du carbone dans  $\phi$ ;  $\nu_n$  est la vitesse normale de l'interface;  $n$  la distance normale à l'interface dans le sens de la croissance;  $c_{eq}^\gamma$  la concentration d'équilibre de  $\gamma$  avec  $\alpha$ ; et  $k_{eq}$  le coefficient de partage défini par  $k_{eq} = c_{eq}^\alpha / c_{eq}^\gamma$ .

La première équation est l'équation de Fick décrivant la diffusion du carbone dans chacune des phases  $\alpha$  et  $\gamma$ . La seconde correspond à la conservation du carbone à l'interface mobile, où  $[\psi] = \psi^\gamma - \psi^\alpha$ . La troisième équation est la relation dite de Gibbs-Thomson, exprimant que l'équilibre est modifié par la courbure  $\kappa$  de l'interface par l'intermédiaire d'une constante  $\Gamma'$ , proportionnelle à l'énergie d'interface  $\sigma_{\alpha\gamma}$ . Enfin la quatrième équation donne la concentration à l'interface dans la ferrite en fonction de celle dans l'austénite en introduisant le coefficient de partage  $k_{eq}$ .

Les modèles « sharp interface » sont capables de décrire des processus non seulement contrôlés par la diffusion d'éléments d'alliage dans le volume des phases, mais également par des phénomènes interfaciaux : la cinétique interfaciale relative à l'incorporation des atomes dans la phase qui croît ; la diffusion « trans-interface » des éléments d'alliage.

Les équations (2.3-2.4) exprimant l'équilibre local de l'interface sont alors remplacées de manière appropriée :

$$\begin{aligned} c^\gamma &= c_{eq}^\gamma - \Gamma' \kappa + \beta \nu_n \\ c^\alpha &= k(\nu_n) c^\gamma \end{aligned}$$

où  $\beta$  est un coefficient dit de cinétique interfaciale, et  $k(\nu_n)$  est le coefficient de partage qui dépend maintenant de la vitesse normale  $\nu_n$  de l'interface.

Les solutions analytiques des équations (2.1) à (2.4) sont peu nombreuses et relatives à des morphologies simples isolées dans des milieux infinis. Il est possible de tenir compte des interactions en reformulant le problème de manière intégrodifférentielle à l'aide de la fonction de Green de l'équation de diffusion (2.1) comme l'a proposé Kolodner [31]. Suivant cette méthode, Enomoto [32] et Gamsjäger et coll. [33] ont réussi à résoudre le problème de Stefan dans des systèmes confinés pour rendre compte des interactions des champs de diffusion entre précipités voisins. Néanmoins, cette approche n'est réalisable que pour des morphologies simples, où le problème de diffusion se réduit à une unique dimension spatiale (généralement celle normale à l'interface).

Ainsi, pour des morphologies complexes, le recours aux méthodes numériques est indispensable. Cependant, la possibilité de résoudre les équations (2.1-2.4) nécessite une localisation explicite de l'interface. En effet comme le montrent les équations (2.2-2.3), la position et la forme de l'interface entrent en jeu dans le calcul de la vitesse normale  $\nu_n$  par le biais des gradients normaux et de la courbure  $\kappa$ . Les premiers travaux numériques [34] mettaient en œuvre des suivis explicites de l'interface par le biais de marqueurs dont la gestion algorithmique reste très délicate, notamment lors de sévères variations topologiques (rencontre de deux interfaces par exemple). De nombreuses méthodes dites de « capture de front » ont ensuite vu le jour qui permettent de s'affranchir de la gestion problématique des marqueurs des approches précédentes. C'est le cas des méthodes VOF [35] et level-set [36] qui reposent sur la convection d'une grandeur discriminant les différentes phases, comme une densité ou une grandeur arbitraire supplétive. Si ces méthodes donnent des résultats très satisfaisants dans de nombreux problèmes à frontière mobile, la conception des schémas numériques qu'elles requièrent reste relativement complexe. D'autre part, l'incorporation des phénomènes interfaciaux demande soit des techniques d'interpolation sophistiquées, soit des astuces ad hoc.

## 2.2 Modèles de champ de phase

Ces dix dernières années ont vu le développement de modèles dits à interface diffuse (ou de champ de phase) qui ne reposent plus sur la formulation du problème de Stefan (Éqs. 2.1- 2.4). Les interfaces y sont en effet décrites par l'intermédiaire d'un champ, appelé souvent paramètre d'ordre, prenant des valeurs constantes mais distinctes dans les différentes phases des matériaux. L'interface est simplement localisée dans les régions où le gradient du champ prend une valeur proche de l'inverse d'une épaisseur caractéristique. D'un point de vue mathématique, les modèles de champ de phase correspondent à une régularisation physique de la singularité que constitue l'interface dans la formulation de Stefan. L'avantage de la méthode par champ de phase est triple : éviter une localisation explicite de l'interface ; permettre une plus grande simplicité de résolution des équations d'évolution ; prendre en compte de manière implicite les propriétés de l'interface. Cette méthode s'avère ainsi très intéressante pour les évolutions microstructurales issues des changements de phase.

### 2.2.1 Principe

Le préalable à la construction d'un modèle de champ de phase est l'identification du « paramètre d'ordre ». Si dans certains cas le choix est clair (pour une décomposition spinodale on prendra ainsi la concentration de l'élément d'alliage et pour une mise en ordre le paramètre d'ordre), il n'est pas toujours aisé d'en trouver un à partir des champs physiques. Dans cette étude, suivant en cela un certain nombre de travaux sur la solidification [37–39] le champ de phase a pour seule vocation de repérer la phase en présence en prenant comme valeur arbitraire 1 dans la ferrite et 0 dans l'austénite. Nous négligeons ainsi dans notre étude les relations cristallographiques entre les réseaux de la ferrite et de l'austénite. Si en toute rigueur, nous devons les prendre en compte, l'apparition de la ferrite allotriomorphe aux joints de grain de l'austénite rend l'entreprise très compliquée. D'où notre choix de simplification. La construction du modèle peut ensuite se faire de plusieurs façons :

- Partir d'une description du matériau à l'échelle atomique et opérer ensuite un changement d'échelle par « coarse-graining » [40, 41]
- Proposer une fonctionnelle d'énergie libre de manière phénoménologique, comportant les ingrédients nécessaires à la description des phénomènes que l'on veut reproduire, et dériver les équations d'évolution à partir des principes de la thermodynamique « macroscopique ». C'est la voie la plus suivie et celle que nous avons choisie (par exemple [42])
- Elaborer directement les équations d'évolution guidé par le modèle « sharp interface » dont on doit retrouver le comportement [43].

## 2.2.2 La fonctionnelle d'énergie libre

Afin de pouvoir décrire la coexistence de deux phases, séparées par des interfaces stables dans le temps, la densité d'énergie libre  $f$  sur laquelle est bâtie la fonctionnelle  $\mathcal{F}$  caractéristique du système doit comporter deux minima locaux correspondant chacun aux phases considérées. Plutôt que de réaliser un développement polynomial à la Landau [44], nous avons choisi la formulation proposée par [42] que nous exposerons plus en détail à la section 2.2.4. D'autre part, de la même manière que Van Der Waals pour la transition liquide  $\rightarrow$  gaz, Ginzburg et Landau pour la supraconductivité, et Cahn et Hilliard [45] pour la décomposition spinodale, on fait dépendre la densité d'énergie libre du champ de phase, mais également de ses dérivées spatiales. En développant cette densité d'énergie libre autour d'un état homogène caractérisé par une densité  $f_0(c, T, \phi)$ , on obtient dans le cas d'un alliage binaire :

$$f(T, c, \phi, \nabla\phi, \nabla^2\phi, \dots) = f_0(T, c, \phi) + \sum_i \frac{\partial f}{\partial(\partial_{x_i}\phi)} \Big|_{\phi} \partial_{x_i}\phi + \sum_{i,j} \frac{\partial f}{\partial(\partial_{x_i x_j}\phi)} \Big|_{\phi} \partial_{x_i x_j}\phi + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 f}{\partial(\partial_{x_i}\phi)\partial(\partial_{x_j}\phi)} \Big|_{\phi} \partial_{x_i}\phi \partial_{x_j}\phi + \dots \quad (2.5)$$

où  $\partial_u$  indique une dérivation partielle par rapport à  $u$  en maintenant toutes les autres variables indépendantes constantes.

En supposant que l'énergie libre  $f$  est invariante par rotation et réflexion pour un milieu isotrope, le développement précédent se simplifie :

$$f(T, c, \phi, \nabla\phi, \nabla^2\phi, \dots) = f_0(T, c, \phi) + K_1 \nabla^2\phi + K_2 |\nabla\phi|^2 \quad (2.6)$$

Une intégration sur tout le système de cette densité d'énergie libre conduit à l'énergie libre totale de ce système :

$$\mathcal{F} = \int_{\Omega} \left( f_0(T, c, \phi) + \frac{\epsilon^2}{2} |\nabla\phi|^2 \right) d\Omega \quad (2.7)$$

où  $\epsilon = -d_{\phi}\kappa_1 + \kappa_2$

### 2.2.3 Les équations d'évolution

En postulant qu'il existe une relation linéaire entre flux et forces thermodynamiques et en supposant que les équations d'évolution s'écrivent en fonction des dérivées variationnelles de  $\mathcal{F}$  :

$$\partial_t \phi = -M_\phi \left( \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi} \right) \quad (2.8)$$

$$\partial_t c = \nabla \cdot \left( L \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta c} \right) \quad (2.9)$$

où  $M_\phi$  est la mobilité du champ de phase et  $L$  celle de l'élément d'alliage. Les dérivées variationnelles de  $\mathcal{F}$  s'écrivent en fonction des dérivées partielles de la façon suivante :

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi} = \partial_\phi f_0 - \epsilon^2 \nabla^2 \phi \quad (2.10)$$

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta c} = \partial_c f_0 \quad (2.11)$$

### 2.2.4 Le modèle de Kim, Kim et Suzuki

L'expression de la densité d'énergie libre homogène  $f_0(c, \phi)$  est ce qui différencie les nombreuses formulations proposées dans la littérature. Nous avons choisi celle proposée par Kim et coll. [42], dans la mesure où elle permet d'utiliser les modèles de l'approche CalPhaD décrivant la dépendance vis-à-vis de la composition. Si ces modèles sont discutables dans les régions métastables loin des équilibres, ils permettent de décrire de façon satisfaisante les phénomènes de croissance et de coalescence dans des alliages multiconstitués industriels [46]. Ainsi, pour un alliage biphasé  $\alpha + \gamma$  comprenant  $n$  espèces chimiques  $i$ ,  $n$  désignant l'élément majoritaire, c'est-à-dire le fer dans notre cas, on définit :

$$f_0(c_1, \dots, c_{n-1}) = h(\phi) f_\alpha(c_1^\alpha, \dots, c_{n-1}^\alpha) + [1 - h(\phi)] f_\gamma(c_1^\gamma, \dots, c_{n-1}^\gamma) + W g(\phi) \quad (2.12)$$

où  $f_\alpha$  et  $f_\gamma$  sont les densités d'énergie libre respectivement de la ferrite et de l'austénite qui dépendent de champs de concentration auxiliaires  $c_i^\alpha$  et  $c_i^\gamma$  dont nous discuterons la fonction plus bas.

$h(\phi)$  est une fonction de  $\phi$  monotone croissante telle que  $h(0) = 0$ ,  $h(1) = 1$  et  $h'(0) = h'(1) = 0$  permettant d'interpoler  $f_\alpha$  et  $f_\gamma$  pour les valeurs intermédiaires de  $\phi$ .

$g(\phi)$  est une fonction de type double puits telle que  $\phi = 0$  et  $\phi = 1$  correspondent à deux minima ( $g(0) = g(1) = g'(0) = g'(1) = 0$ ), et  $\phi = 1/2$  à un maximum local

( $g'(1/2) = 0$  et  $g''(1/2) < 0$ ). Cette fonction est associée à l'excès d'énergie libre de l'interface dont l'amplitude est proportionnelle à la constante  $W$  dans l'équation (2.10).

Dans notre étude, nous avons choisi les fonctions suivantes couramment employées :

$$h(\phi) = \phi^3(6\phi^2 - 15\phi + 10) \quad (2.13)$$

$$g(\phi) = \phi^2(1 - \phi^2) \quad (2.14)$$

Une représentation graphique de  $f_0$  pour un alliage binaire reposant sur les fonctions 2.13 et 2.14 pour des énergies libres  $f_\alpha$  et  $f_\gamma$  quadratiques en concentration est donnée sur la figure 2.1.

Dans la suite, pour alléger les notations, nous désignerons les fonctions de  $\phi$  simplement par  $h$  et  $g$  à la place de  $h(\phi)$  et  $g(\phi)$ , et leurs dérivées respectives par  $h'$ ,  $g'$ ,  $h''$  et  $g''$ .

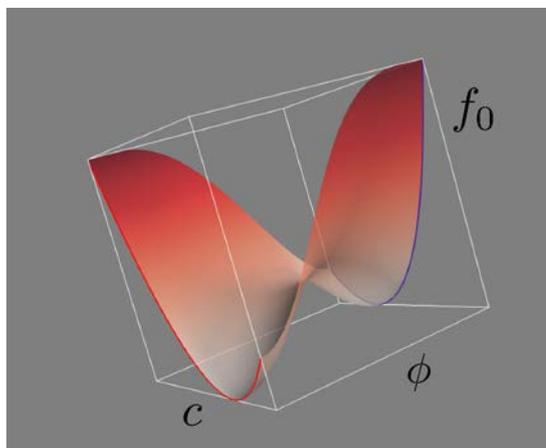


Fig. 2.1 – Représentation de la densité d'énergie libre homogène  $f_0$  en fonction du champ de phase  $\phi$  et de la concentration en élément d'alliage  $c$ .

Le second avantage du modèle de Kim et coll. réside dans la définition particulière de l'interface en terme de concentration grâce à l'introduction de champs de concentration auxiliaires  $c_i^\alpha$  et  $c_i^\gamma$ . En effet, ces auteurs ont identifié le problème générique que rencontrent les premières formulations de ce type de modèles [47, 48] : si l'on impose l'égalité des concentrations  $c_i^\alpha$  et  $c_i^\gamma$  en chaque point du système pour définir un unique champ de concentration  $c_i$ , alors la variation de concentration dans l'interface contribue à la valeur de l'énergie d'interface prédite par le modèle, de façon d'autant plus importante que l'épaisseur d'interface est grande. La calibration des paramètres du modèle devient ainsi délicate car elle dépend de

manière aigüe des conditions particulières de transformation. Un examen critique du modèle initial de Steinbach et coll. [49] a conduit Kim et coll. à proposer un remède à ce défaut, en reliant les concentrations  $c_i^\alpha$  et  $c_i^\gamma$  de la manière suivante :

$$c_i = h c_i^\alpha + (1 - h) c_i^\gamma \quad (2.15)$$

et

$$\partial_{c_i^\alpha} f_\psi = \partial_{c_i^\gamma} f_\psi \quad (2.16)$$

où  $\partial_{c_i^\psi} f_\psi$  est la dérivée partielle de  $f_\psi$  par rapport à  $c_i^\psi$ .

Cette seconde équation (2.16), appelée récemment quasi-équilibre par Eiken et coll. [50], revient à imposer l'égalité des potentiels de diffusion des différentes espèces chimiques en chaque point du système (ce qui n'implique pas forcément que les potentiels de diffusion sont homogènes dans tout le système). À l'équilibre, la contribution de la variation de concentration dans l'interface à l'excès de grand potentiel disparaît grâce à cette condition particulière. Si le modèle de Kim et coll. est très général, et peut s'appliquer potentiellement à tous les alliages dont on connaît les densités d'énergie libre, il peut être difficile à mettre en œuvre numériquement. En effet, le système d'équations (2.15-2.16) est fortement non-linéaire et sa résolution peut prendre une part non négligeable du temps de calcul. Ceci nous a conduit à utiliser une simplification du diagramme de phases réel permettant de réduire les équations (2.15-2.16) à des relations simples entre les concentrations  $c_i^\alpha$  et  $c_i^\gamma$ . Ainsi, dans le cas d'un alliage biphasé ayant des limites de solubilité linéaires dans chaque diagramme binaire limite, on a :

$$c_i^\alpha = k_i c_i^\gamma \quad (2.17)$$

où  $k_i$  est le coefficient de partage de l'espèce  $i$ , supposé indépendant des autres espèces, constant et égal à sa valeur d'équilibre. Cette dernière relation (2.17) en conjonction avec l'équation (2.15) permettent de réécrire les équations d'évolution (2.8-2.9) sous la forme suivante :

$$\frac{1}{M_\phi} \partial_t \phi = \epsilon^2 \Delta \phi + h' \Delta F - W g' \quad (2.18)$$

$$[1 - (1 - k_i)h] \partial_t c_i^\gamma = \nabla \cdot \{D_i' \nabla c_i^\gamma\} + (1 - k_i) c_i^\gamma h' \partial_t \phi \quad (2.19)$$

avec

$$\Delta F = RT/V_m \sum_i (c_i^\gamma - c_i^{\gamma e} - c_i^{\alpha e} - c_i^\gamma) \quad (2.20)$$

où  $V_m$  est le volume molaire de l'alliage supposé constant et où  $e$  désigne les concentrations d'équilibre des phases en co-existence. Dans l'équation (2.19),  $D_i'$  est le coefficient de diffusion des solutés  $i$  dans l'alliage défini à partir des diffusivités dans

chacune des phases  $D_i^\alpha$  et  $D_i^\gamma$ . La forme particulière qu'il prend dépend d'un choix discuté à l'annexe C. Dans la suite de ce travail, nous avons adopté l'interpolation proposée dans [50] qui conduit à :

$$D'_i = hk_i D_i^\alpha + (1 - h) D_i^\gamma \quad (2.21)$$

On remarquera la forme non conservative de l'équation (2.19), faisant apparaître comme variables principales les concentrations  $c_i^\gamma$ , fictives dans la ferrite mais néanmoins reliées aux concentrations pertinentes par les coefficients de partage. Comme souligné par Tiaden et coll. [51]. Cette formulation particulière possède un avantage numérique non négligeable car elle substitue une dérivée temporelle indépendante de la finesse du maillage spatial aux dérivées spatiales dans le terme  $\nabla \cdot (M_{c_i} \cdot \partial_{c_i \phi} f \nabla \phi)$  issue de (2.9). En revanche, il faut s'assurer que le schéma de discrétisation temporel et le pas de temps choisi n'engendrent pas de variation substantielle de la masse des solutés  $i$ .

## 2.2.5 Détermination des paramètres

Le modèle par champ de phase fait apparaître des paramètres dont la signification physique n'est pas évidente de prime abord. Néanmoins une analyse détaillée des équations permet de faire le lien avec l'épaisseur de l'interface  $\delta$ , l'énergie d'interface  $\gamma$  et le coefficient de cinétique interfaciale  $\beta$ . Dans un premier temps, nous examinerons le comportement du modèle dans le cas d'un équilibre entre deux phases d'extension infinie, séparée par une interface plane pour déterminer  $\epsilon$  et  $W$ . Puis nous exposerons la relation entre  $M_\phi$  et le coefficient de cinétique interfaciale  $\beta$ , qu'une analyse asymptotique esquissée à l'annexe A permet d'obtenir. Dans le cas d'un équilibre entre deux phases séparées par une interface plane  $\Delta F = 0$ . L'équation (2.8) devient donc :

$$\epsilon^2 \partial_{xx} - W g' = 0$$

avec comme conditions aux limites  $\phi = 1$  lorsque  $x \rightarrow -\infty$ , et  $\phi = 0$  lorsque  $x \rightarrow +\infty$ . La forme explicite de  $g$  (Éq. 2.14) étant suffisamment simple, il est possible d'intégrer analytiquement l'équation pour obtenir :

$$\phi(x) = \frac{1}{2} (1 - \tanh(x/\delta)) \quad (2.22)$$

où :

$$\delta = \frac{\epsilon}{\sqrt{2W}} \quad (2.23)$$

$\delta$  est la longueur sur laquelle  $\phi$  varie de manière significative : elle définit ainsi naturellement l'épaisseur de l'interface, et son expression constitue la première

relation entre les paramètres du champ de phase  $\epsilon$  et  $W$ , et une grandeur physique. La seconde relation nous est donnée par le calcul de l'énergie d'interface, définie comme l'excès de grand potentiel  $w = -\sum_i \delta c_i f_0 c_i$  par rapport à la réunion de deux sous-systèmes semi-infinis constitués des phases seules. Soit :

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{\epsilon^2}{2} |\partial_x \phi|^2 + Wg \right) dx \quad (2.24)$$

Combinant (2.22) et (2.24), on obtient :

$$W = \frac{3\sigma}{\delta} \quad (2.25)$$

D'où en réintroduisant (2.25) dans (2.23) :

$$\epsilon^2 = 6\sigma\delta \quad (2.26)$$

La seconde étape qui permet de déterminer le troisième paramètre du modèle, à savoir la mobilité  $M_\phi$ , consiste en une analyse asymptotique raccordée des équations d'évolution (2.8) et (2.9) avec pour paramètre infinitésimal l'épaisseur de l'interface  $\delta$ . L'analyse asymptotique standard [47] (annexe A) aboutit à la relation suivante entre l'écart à l'équilibre à l'interface  $\Delta F$  et la mobilité du champ de phase  $M_\phi$  :

$$\frac{\nu_n}{\delta} = M_\phi \Delta F$$

L'écart  $\Delta F$  peut être exprimé en fonction d'un paramètre mesurable, le coefficient de cinétique interfaciale  $\beta$  de la manière suivante :  $\beta\nu_n = \Delta E$ . On en déduit l'expression de  $M_\phi$  en fonction de  $\beta$  :

$$M_\phi = \frac{1}{\beta\delta}$$

Cette analyse montre qu'il est impossible, à priori, d'étudier des transformations telles que l'équilibre thermodynamique local soit atteint à l'interface. En effet, dans ce cas, on aurait  $\beta \rightarrow 0$  et donc  $M_\phi \rightarrow +\infty$  ce qui est inenvisageable d'un point de vue numérique. La stratégie pour éliminer la cinétique interfaciale repose sur un développement jusqu'au deuxième ordre en  $\delta$  comme l'a montré Almgren [52] à partir de l'analyse de Karma et Rappel [53] au premier ordre en  $Pe$ , le nombre de Péclet associé à l'épaisseur de l'interface défini par  $Pe = \delta\nu_n/D$ . Nous ne reproduisons pas cette analyse. Néanmoins, le modèle de Kim, Kim et Suzuki utilisé pour notre travail s'appuie sur une analyse asymptotique similaire (quoique moins

rigoureuse) qui permet de fixer une mobilité  $M_\phi$  tel que  $\beta = 0$ . Par rapport à [54], l'expression de la mobilité  $M_\phi$  est modifiée par la présence de plusieurs éléments d'alliage. Ainsi, en suivant Ode et coll. [55] on aurait pour la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  :

$$\frac{1}{M_\phi} = \frac{\epsilon^3}{\sigma\sqrt{2W}} \sum_{j=1}^{n-1} \frac{1}{D_i^\gamma} \zeta_i(c_i^{\alpha e}, c_i^{\gamma e}) \quad (2.27)$$

où la somme concerne tous les éléments d'alliage (mais exclut l'élément majoritaire), et où les  $\zeta_i$  sont des intégrales, fonctions de  $\phi$  et des concentrations d'équilibre en élément  $i$  dans les deux phases  $\alpha$  et  $\gamma$  :

$$\zeta_i = \frac{RT}{V_m} \frac{c_i^{\gamma e} - c_i^{\alpha e}}{c_i^{\gamma e}} \int_0^1 \frac{h[1-h]}{[1-h]k_i + h\phi(1-\phi)} \frac{d\phi}{\phi} \quad (2.28)$$

Dans l'équation (2.27) apparaissent les diffusivités  $D_i^\gamma$  dans l'austénite, plutôt que les diffusivités effectives  $D_i'$  (Éq. 2.21). En toute rigueur, à partir de l'analyse de Kim et coll. [42], nous devrions faire apparaître les  $D_i'$  dans les intégrales de  $\zeta_i$ . Néanmoins, l'analyse de Kim et coll. n'étant pas totalement rigoureuse, le bénéfice de cette entreprise reste sujet à caution, d'autant plus que les études plus complètes ont montré que des variations de  $D_i'$  dans l'interface engendrent des effets parasites difficiles à supprimer [52, 56, 57].

D'autre part, comme nous le verrons dans le prochain chapitre, la particularité du système Fe-C-Mn qui est l'objet de notre étude nous a conduit à modifier l'expression (2.27) de la mobilité.

## 2.2.6 Énergie de joint de grain

Il est bien établi que la ferrite allotriomorphe apparaît aux joints des grains d'austénite, et que sa morphologie est influencée par leur présence. Pour simuler la croissance de cette morphologie de ferrite, il est donc indispensable d'en tenir compte. Deux stratégies ont été proposées dans la littérature pour cela. La première, et la plus commune, consiste à introduire autant de paramètres d'ordre qu'il y a de grains. Si cette méthode reproduit bien les angles d'équilibre aux joints triples entre grains ainsi que les cinétiques de croissance de grain [58, 59], elle a deux inconvénients majeurs. Le premier est théorique : la densité d'énergie libre dépend de l'orientation du système. Le second est d'ordre numérique : plus il y a de grains et plus le nombre d'équations à résoudre est important augmentant par là même le temps de calcul.

Pour pallier ces inconvénients, Warren, Kobayashi et Carter ont proposé une seconde formulation [60] qui fait intervenir un seul champ supplémentaire  $\psi$  pour

représenter l'orientation des grains en deux dimensions. Ils introduisent dans l'expression de l'énergie libre un terme fonction du gradient d'orientation représentant l'énergie des joints de grain, régions dans lesquelles  $\nabla\psi \neq 0$ . Suivant leur exemple, nous avons proposé de modifier l'énergie libre totale du système de la façon suivante :

$$\mathcal{F} = \int_{\Omega} \left( f_0(\phi, T) + \frac{\epsilon^2}{2} |\nabla\phi|^2 + \chi |\nabla\psi|^2 (1-h) \right) d\Omega \quad (2.29)$$

où  $\chi$  est une énergie par unité de volume liée à l'énergie des joints de grain. Enfin le terme  $(1-h)$  localise la contribution de  $\nabla\psi$  dans l'austénite.

Ainsi en supposant que le champ d'orientation  $\psi$  ne change pas au cours du temps (on néglige alors les phénomènes de recristallisation qui peuvent opérer conjointement aux transformations de phases), l'équation d'évolution du champ de phase (Éq. 2.18) devient :

$$\frac{1}{M_\phi} \partial_t \phi = \epsilon^2 \Delta \phi - W g'(\phi) + h'(\phi) (\Delta F + \chi |\nabla\psi|^2) \quad (2.30)$$

en ayant considéré une énergie d'interface isotrope.

La « calibration » du terme  $\chi$  en fonction d'une énergie de joint de grain dépend bien évidemment du profil de  $\psi$  normal au joint de grain. En effet, on a comme pour l'interface  $\alpha/\gamma$  :

$$\sigma_{\gamma\gamma} = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi |\partial_x \psi| dx \quad (2.31)$$

Dans la mesure où la construction du champ  $\psi$  est numérique, nous avons préféré déterminer les paramètres  $\chi$  en fonction de  $\sigma_{\gamma\gamma}$  par des calculs de mouillage (§3.1.2).

## 2.3 Données

### Données thermodynamiques

La simplification des diagrammes de phases des alliages étudiés, suppose d'une part que les concentrations en éléments d'alliage sont suffisamment faibles pour considérer des alliages dilués ; d'autre part que les concentrations d'équilibre varient linéairement avec la température. Cela revient à décrire les frontières du domaine biphasé  $\alpha + \gamma$  par des hyperplans d'équations :

$$\begin{aligned} T_\gamma &= T_a + \sum_i m_i c_i \\ T_\alpha &= T_a + \sum_i m_i k_i c_i \end{aligned} \quad (2.32)$$

où  $T_\psi$  correspond à la limite de solubilité de la phase  $\psi$ , et  $T_a$  est la température de la transformation allotropique de l'élément majoritaire pur (dans notre cas le fer, soit  $T_a = 910^\circ\text{C}$ ).

Pour obtenir les valeurs des  $m_i$  et  $k_i$  relatives aux éléments d'alliage  $i$ , nous avons calculé les concentrations d'équilibre à différentes températures avec THERMO-CALC [61] et la banque de données FEDAT, en rejetant toutes les phases autres que  $\alpha$  et  $\gamma$ . Nous avons reporté les valeurs ainsi obtenues concernant les alliages Fe-C, Fe-Mn, Fe-C-Mn et Fe-C-Ni à l'annexe E. Enfin, nous nous sommes assuré que la linéarisation donnait une représentation des équilibres relativement fidèle au diagramme de phases calculé avec THERMO-CALC.

## Données cinétiques

Afin de limiter l'incidence de notre description thermodynamique simplifiée sur les résultats, nous avons préféré travailler avec des coefficients de diffusion issus de la littérature plutôt qu'avec les mobilités  $M_{C_i}$  :

$$D_i^\psi = D_i^{\psi^0} \exp\left(-\frac{Q_i^\psi}{RT}\right) \quad (2.33)$$

où  $D_i^{\psi^0}$  est le facteur pré-exponentiel de l'élément  $i$  dans la phase  $\psi$  ( $=\alpha, \gamma$ ) et  $Q_i^\psi$  l'énergie d'activation correspondante. Nous avons négligé toute dépendance de ces coefficients vis-à-vis des concentrations en éléments d'alliage. Les valeurs de  $D_i^{\psi^0}$  et  $Q_i^\psi$  pour les éléments C, Ni, Mn dans les phases  $\alpha$  et  $\gamma$  sont données à l'annexe E.

## 2.4 Méthodes numériques

Pour résoudre les équations aux dérivées partielles décrivant l'évolution des champs caractéristiques de la microstructure, on emploie l'une des approches couramment proposées : une méthode spectrale [62–64] (résolution dans l'espace de fourier par exemple) ; la méthode des éléments finis [65, 66] ; la méthode des différences finies [67–69] ; ou la méthode des volumes finis [70–72]. Les avantages de chacune sont différentes ainsi que leurs inconvénients.

Les méthodes spectrales surpassent en efficacité les autres méthodes si les domaines d'études sont rectangulaires/parallélépipédiques, discrétisés de manière régulière, et surtout lorsque les coefficients des opérateurs différentiels sont constants. Dans les cas où les transformations de phase génèrent des interactions à longue portée élastiques, comme c'est souvent le cas à l'état solide, ces méthodes s'avèrent presque incontournables pour peu que les contrastes entre propriété des phases

restent modérées et que les conditions aux frontières sont homogènes.

Lorsque les domaines étudiés possèdent des frontières aux formes complexes, la méthode des éléments finis apparaît la mieux adaptée. Elle s'applique en effet très bien à des maillages libres, c'est-à-dire non structurés, épousant sans problème des contours complexes. Et contrairement aux méthodes spectrales, elles s'accommodent très bien de conditions aux frontières hétérogènes (Dirichlet et Von Neumann par morceaux par exemple). D'un point de vue algorithmique, elles sont bien plus complexes à mettre en œuvre que les autres méthodes si l'on ne se contente pas de maillages réguliers.

La méthode des différences finies est la plus simple à comprendre et à implémenter. Elle possède néanmoins certains inconvénients : il est notamment difficile de l'étendre à des domaines aux formes et aux maillages complexes. Ce n'est pas le cas de la méthode des volumes finis qui combine la simplicité des différences finies et la flexibilité des éléments finis. C'est pour cette raison que nous l'avons choisie pour résoudre les équations (2.18-2.19). Une description de l'application de cette méthode à notre problème est détaillée à l'annexe D. L'algorithme général du code de calcul  $\mu$  au développement duquel cette thèse a grandement contribué est aussi présenté à l'annexe D.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit la méthode de champ de phase ainsi que ses possibilités et avantages par rapport aux modèles à interface abrupte. Nous avons aussi exposé la formulation d'un modèle adapté à la modélisation de la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  dans les aciers multiconstitués. Nous y avons par ailleurs inclus la présence de joints de grain statiques d'austénite qui se révélera primordiale pour proposer quelques pistes permettant d'éviter la formation des structures en bande.

# 3 Modélisation de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$

---

Avant d'aborder l'évolution morphologique de la ferrite allotriomorphe lors de l'établissement de la structure en bandes, nous devons vérifier que notre modèle est capable de prédire quantitativement d'une part l'équilibre entre ferrite et austénite quelle que soit la forme de l'interface, et d'autre part les cinétiques de la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  dans les aciers Fe-C-X, notamment Fe-C-Mn, qui présentent des particularités encore difficiles à décrire de manière unifiée [26, 73, 74].

Dans ce chapitre, nous aborderons dans un premier temps les problèmes d'équilibre entre la ferrite et l'austénite au travers d'une interface courbe, puis en présence d'un joint de grain d'austénite rectiligne. Dans un second temps, nous étudierons les cinétiques de transformation de différents alliages. Nous commencerons par le cas simple des alliages binaires Fe-C et Fe-Mn afin de vérifier que le modèle est bien quantitatif pour des transformations où l'équilibre à l'interface est atteint. Puis nous examinerons le cas des alliages ternaires Fe-C-Mn et Fe-C-Ni où la richesse des régimes cinétiques tient à la compétition entre l'élément interstitiel rapide et l'élément substitutionnel lent.

## 3.1 Calculs à l'équilibre

Dans le cas d'une interface plane, le modèle constitué par les équations (2.18-2.21) tend naturellement vers les champs stationnaires suivants :

$$\left. \begin{aligned} \phi_0(x) &= \frac{1}{2} [1 - \tanh(x/\delta)] \\ c_i^\alpha(x) &= c_i^{\alpha e} \\ c_i^\gamma(x) &= c_i^{\gamma e} \end{aligned} \right\} \quad (3.1)$$

où  $x$  est la distance à l'interface définie par  $\phi = 0, 5$ .

On retrouve ainsi l'équilibre thermodynamique du diagramme de phase. La conservation des espèces chimique conduit par ailleurs aux fractions de phases données par la règle des bras de levier.

Lorsque l'interface est courbe, ce qui est généralement le cas quand une phase est dispersée dans une autre pour des raisons topologiques, ou lorsque la présence d'un joint de grain dans la phase mère introduit un joint triple avec la phase fille, l'équilibre global est modifié. Nous devons donc nous assurer que dans ces situations plus complexes notre modèle reproduit bien les résultats escomptés.

### 3.1.1 Effet Gibbs-Thomson

Nous avons simulé la croissance/dissolution de précipités ferritiques de géométrie sphérique dans une matrice austénitique. Théoriquement, la température en dessous de laquelle la ferrite peut apparaître dans une austénite de composition moyenne  $c_i$  dépend de la courbure  $\kappa$  du précipité suivant la relation dite de Gibbs-Thomson (Éq. 3.1) :

$$T_\gamma(\kappa) = T_\gamma - \Gamma \kappa \quad (3.2)$$

où  $T_\gamma$  la température d'équilibre d'un précipité plan, est donnée par (2.32) et  $\Gamma$  est une constante proportionnelle à l'énergie d'interface  $\alpha/\gamma$  qu'on peut exprimer théoriquement en fonction des coefficients de partage et des pentes de transus  $m_i$ .

Pour cela, nous avons simulé la croissance/dissolution de précipités ferritiques de géométrie sphérique dans une matrice austénitique de taille finie, suffisamment grande pour éviter que les frontières n'influencent trop la forme des précipités. Nous avons réalisé le même type de calcul pour trois alliages différents : deux alliages binaires Fe-0,46% mol.C et Fe-1.5%mol.Mn ; et un alliage ternaire Fe-0.46 %mol.C-1.5%mol Mn. Les conclusions étant les mêmes pour tous les alliages, nous ne présentons ici que les calculs relatifs à l'alliage Fe-C.

Afin d'éclairer la procédure que nous avons adoptée pour déterminer  $T_\gamma(\kappa)$ , nous avons schématisé sur la figure 3.2 les domaines de croissance et de dissolution dans un diagramme rayon-concentration en regard du diagramme de phase binaire linéarisé. Deux courbes permettent de déterminer ces domaines.

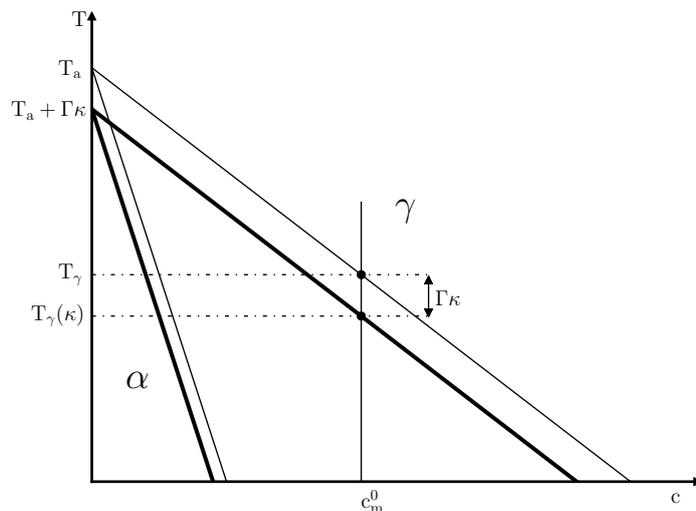


Fig. 3.1 – Diagramme de phase linéarisé faisant apparaître la diminution du transus  $T_\gamma$  pour une courbure  $\kappa$  donnée.

- La première représente la concentration à l'interface du précipité sphérique, du côté de l'austénite, donnée par les équations (2.32) et (3.2) :

$$c^{\gamma*} = c_{\max}^\gamma + \frac{\Gamma}{m} \frac{1}{R} \quad (3.3)$$

où  $c_{\max}^\gamma = (T - T_a)/m$  est simplement la concentration d'équilibre d'un front plan à la température  $T$ .

On remarquera que lorsque le rayon tend vers l'infini,  $\kappa \rightarrow 0$ , et  $c^\gamma$  tend vers  $c_{\max}^\gamma$ .

- La seconde courbe correspond à la concentration  $c^\gamma$  dans la matrice  $\gamma$ , loin de l'interface. En effet, lorsque  $c^{\gamma*} > c^\gamma$  le précipité de ferrite est en situation de croissance ; lorsque  $c^{\gamma*} < c^\gamma$  il se dissout. Quand  $c^{\gamma*} = c^\gamma$ , le précipité est en équilibre avec la matrice. Pour estimer  $c^\gamma$ , on a supposé que l'écart  $c^{\gamma*} - c^\gamma$  est suffisamment faible pour considérer la matrice comme homogène, de concentration moyenne  $c_\gamma$ . Ainsi, un bilan sur l'ensemble du système de taille  $L^2$  (en 2D) conduit à :

$$c^\gamma = \frac{c_0}{1 - (1 - k)\pi R^2/L^2} \quad (3.4)$$

où  $c_0$  est la concentration nominale de l'alliage.

La courbe correspondante part donc de  $c_0$  en  $R = 0$  et croît de façon monotone jusqu'à l'asymptote verticale en  $R_{\max} = L/\sqrt{(1 - k)\pi}$ .

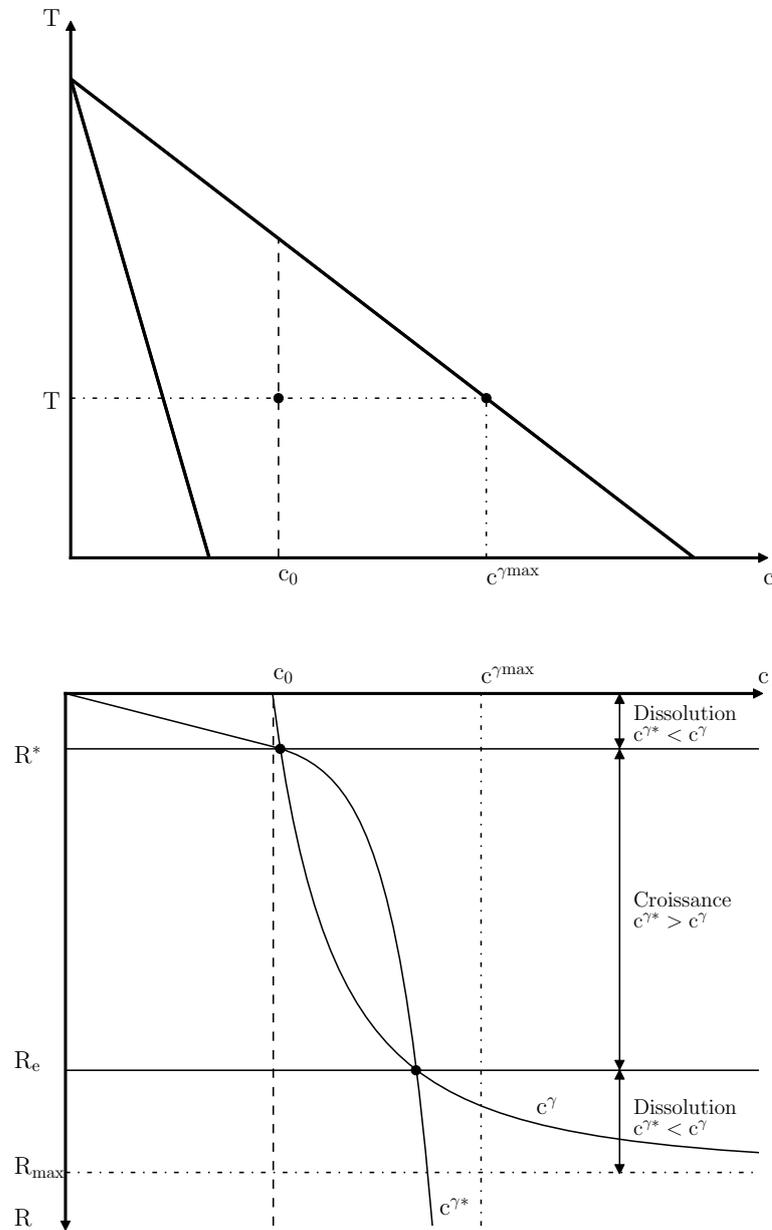


Fig. 3.2 – (a) Diagramme de phase binaire schématique et (b) concentrations dans  $\gamma$  à l'interface  $c^{\gamma*}$ , et en moyenne  $c^{\gamma}$  en fonction du rayon d'un précipité circulaire.

$t_{\max}$	(s)	$10^{-5}$
$\Delta t$	(s)	$10^{-8}$
L	( $\mu\text{m}$ )	[0, 4756 ; 3, 963]
noeuds		$256 \times 256$
$\Delta x$	(nm)	[1, 875 ; 15, 625]
$\delta$	(nm)	[11, 25 ; 93, 75]

Tab. 3.1 – Paramètres utilisés pour les calculs vérifiant la relation de Gibbs-Thomson.

Si à la température  $T$ , l’alliage est dans le domaine biphasé, alors  $c_{\max}^{\gamma} > c_0$  et les deux courbes définies par les équations (3.3) et (3.4) se croisent en deux points.

- Le premier point correspond au rayon du germe critique  $R^*$  pour lequel le précipité est en équilibre instable : il se dissout quand  $R < R^*$  et croît pour  $R > R^*$ .
- Le second point d’intersection situé en  $R_e$  détermine l’équilibre stable du précipité avec la matrice : tout écart en rayon autour de ce point y ramène le système.

C’est ce deuxième point que nous devons retrouver avec le modèle de champ de phase, pour une composition nominale  $c_0$  et une température  $T$  donnée.

Pour cela, nous aurions pu choisir un précipité de taille initiale  $R_0$  au-dessus de  $R^*$  et calculer son évolution vers le point d’équilibre stable. Cependant, même en choisissant  $R_0$  proche de  $R_e$  qu’on peut déterminer analytiquement en résolvant une équation du troisième degré issue de la combinaison des équations (3.3) et (3.4), les calculs sont souvent longs pour s’assurer qu’on atteint bien l’équilibre.

Nous avons préféré procéder de la manière suivante : pour une taille initiale donnée  $R_0$ , nous détectons sur des temps courts de l’ordre de  $10^{-5}$  s (supérieurs à l’instauration du régime transitoire durant lequel l’interface se met à l’équilibre) si le précipité se dissout ou s’il croît. Suivant le résultat, nous augmentons ou diminuons la température  $T$  et recommençons le calcul. Nous réitérons cette opération jusqu’à atteindre la température pour laquelle le précipité de rayon  $R_0$  est stable. Nous avons répété ce procédé pour différents rayons  $R_0$  variant entre 0,12 et 1  $\mu\text{m}$  avec les paramètres numériques du tableau 3.1, afin de construire la courbe en trait plein de la figure 3.3. Pour éviter les effets de bord, nous avons en outre fixé la fraction volumique à 20%, modifiant la taille  $L$  du système en fonction du rayon  $R_0$ . La discrétisation du système ainsi que le nombre de noeuds dévolu à l’interface diffuse restant les mêmes pour tous les calculs, l’épaisseur  $\delta$  de l’interface change d’un calcul à l’autre. Nous avons donc normalisé le rayon de courbure par  $\delta$  pour tracer la figure 3.3, sur laquelle nous avons également reporté la solution

analytique (3.2). Il faut noter qu'il est plus précis de travailler avec la température  $T_\gamma(\kappa)$  qu'avec les concentrations d'équilibre  $c^{\gamma^*}(\kappa)$  et  $c^{\alpha^*}(\kappa)$ . En effet, les pentes de transus sont comprises entre  $10^3$  et  $10^4$  °C (Annexe C) pour les alliages étudiés : une variation d'un degré conduit à des variations de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  des concentrations.

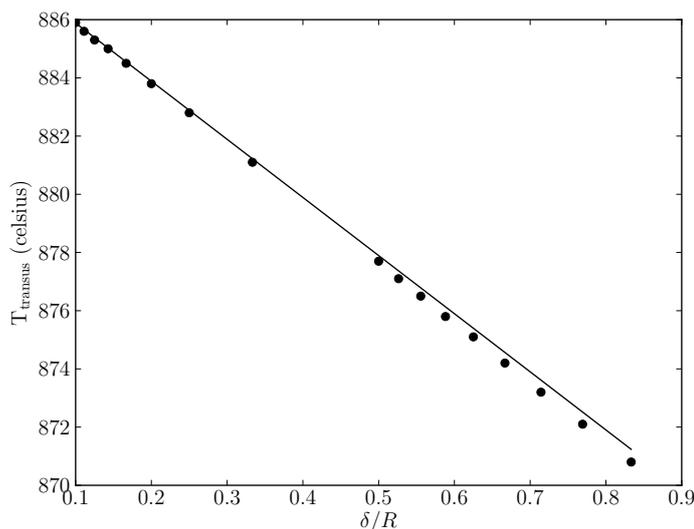


Fig. 3.3 – Température d'équilibre en fonction de la courbure normalisée  $\delta/R$  dans un acier Fe-0,46%mol.C.

L'accord entre nos calculs et la relation théorique (3.2) est très bon pour les plus gros précipités ( $R_0 \geq 500$  nm), c'est-à-dire pour des courbures normalisées inférieures à 0,3.

Pour les plus petits précipités, les rayons s'approchent de l'épaisseur d'interface, à maillage constant. Les conditions à l'interface sont modifiées par les interactions entre les différentes positions de l'interface : on trouve notamment que le profil de  $\phi$  perpendiculairement à l'interface peut s'écarter substantiellement de la solution (3.2) qui permet de retrouver la condition de Gibbs-Thomson. Ainsi pour un rapport  $\delta/R = 0,8$ , on observe une différence de 3% sur la température  $T_\gamma(\kappa)$ , ce qui reste cependant satisfaisant.

### 3.1.2 Mouillage aux joints de grains

Comme nous l'avons relevé au chapitre 1, les observations micrographiques montrent que la ferrite allotriomorphe apparaît aux joints des grains d'austénite. La présence de cette structure polycristalline a deux implications importantes pour la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  : (i) d'une part, les directions des facettes associées aux relations d'orientation changent suivant le grain d'austénite dans lequel l'interface progresse. (ii) D'autre part, la présence des joints de grain contribue à la morphologie, et sûrement à la cinétique de croissance, des allotriomorphes. En effet ces derniers s'étendent le plus souvent le long des joints de grain par un processus de mouillage qui dépend de l'énergie de ces joints.

Nous avons étudié ce processus dans le cas simple d'un précipité initialement circulaire, « coupé » suivant son diamètre par un joint de grain rectiligne. Pour limiter les difficultés, nous avons travaillé dans le cas simple d'un alliage binaire Fe-C subissant un traitement isotherme (Tab. 3.2). Le domaine d'étude carré,  $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$  est discrétisé en  $300 \times 300$  nœuds, ce qui conduit à une taille d'interface de 30 nm. Par symétrie, nous avons réduit notre étude à un quart de précipité placé dans un coin, le joint de grain étant disposé le long d'un côté du système.

Les contours des allotriomorphes obtenus pour différentes valeurs de  $\chi$  sont représentés sur la figure 3.4. L'influence de cette valeur est nette : plus elle est grande et plus le précipité s'allonge le long du joint de grain. L'angle de mouillage diminue donc lorsque l'énergie de joint de grain augmente, en accord avec la loi de Young-Laplace.

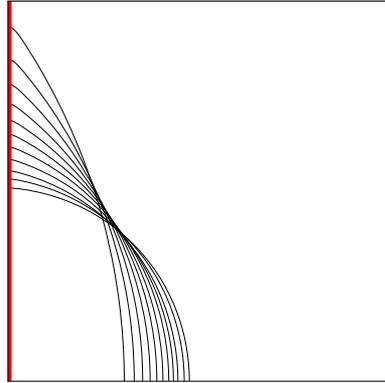
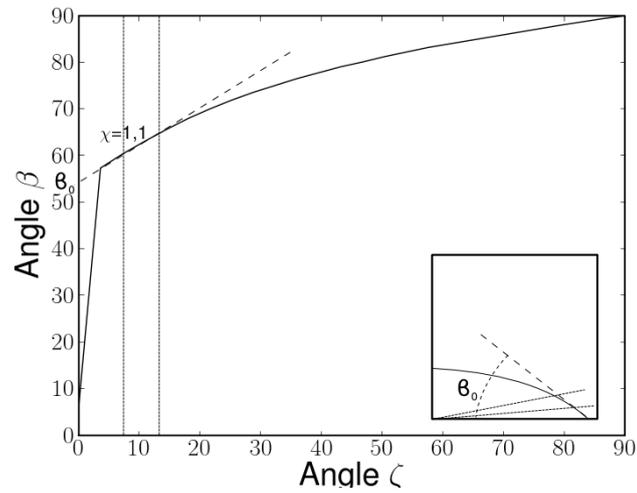
Pour chacune des valeurs de  $\chi$ , nous avons déterminé l'angle  $\theta$  que fait l'interface avec le joint de grain  $\gamma$ , en prenant soin de nous affranchir de l'influence de la nature diffuse de l'interface (Fig. 3.5). Pour cela, nous avons tracé l'angle  $\beta$  que fait le vecteur normal à l'interface avec l'axe du joint de grain en fonction de l'angle  $\zeta$  du repère polaire centré sur le précipité (c'est-à-dire dont le centre coïncide avec celui du précipité initial).

De  $\zeta = 0^\circ$  à environ  $5^\circ$  dans le repère polaire,  $\beta$  augmente rapidement. Cet accroissement rapide correspond à la courbure finie engendrée par la nature diffuse de l'interface. En faisant tendre l'épaisseur de l'interface vers 0 (limite « sharp-interface »), la courbure du précipité présenterait une discontinuité en  $\zeta = 0$  associée à l'angle de mouillage. Nous avons estimé la valeur  $\beta_0$  correspondante en prolongeant la courbe de  $\beta$  pour  $\zeta > 5^\circ$  jusqu'à  $\zeta = 0^\circ$ . On en déduit par la suite l'angle de mouillage  $\theta = \phi/2 - \beta_0$ , puis l'énergie de joint de grain à l'aide de l'équation de Young-Laplace :

$$\sigma_{\gamma\gamma} = 2 \sigma_{\alpha\gamma} \cos \theta \quad (3.5)$$

C (%mol)	T (°C)	$t_{\max}$ (s)	$\Delta t$ (s)
0,822	700	10	$10^{-3}$

Tab. 3.2 – Paramètres de calcul pour l'étude du mouillage.

Fig. 3.4 – Formes d'équilibre d'allotriomorphes (iso  $\phi = 0,5$ ) le long d'un joint de grain vertical (rouge) pour différentes valeurs de  $\chi$ .Fig. 3.5 – Angle de la normale à l'interface en fonction de l'angle du point d'application de cette normale dans le repère polaire associé au centre du précipité initial ( $\chi = 1,1$ ).

## 3.2 Croissance dans le système Fe-C

La diffusion du carbone joue un rôle fondamental dans la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  dans les alliages Fe-C-X comme l'atteste le cas du paraéquilibre où les conditions de transformation sont quasiment similaires à celles observées dans un alliage Fe-C. Il est donc important de s'assurer que le modèle de champ de phase est capable de reproduire des résultats classiques sur le système binaire Fe-C, dans lequel l'interface de la ferrite allotriomorphe est indubitablement à l'équilibre.

Nous avons pour cela simulé la croissance de la ferrite dans un alliage Fe-0,822%mol.C pour différentes températures de traitement isotherme : 650, 700, 750 et 800 °C. Nous avons considéré un précipité plan dans un système fermé de 2  $\mu\text{m}$ . Un germe de ferrite de 100 nm est placé à l'une des extrémités du système (à gauche sur les figures). Cette taille correspond à une fraction initiale de ferrite  $f_\alpha^0 = 5 \cdot 10^{-3}$ . Nous avons imposé une concentration initiale  $c_0^\gamma$  dans la matrice austénitique proche de la composition nominale  $c_0$  de l'alliage, et une composition  $k c_0^\gamma$  dans le germe. Soit, en utilisant le bilan de soluté :

$$c_0^\gamma = \frac{c_0}{1 - (1 - k) f_\alpha^0}$$

Pour la taille de système considérée, les cinétiques de transformation sont très rapides et des maintiens isothermes de 2 s sont suffisants. Les paramètres de calculs sont reportés dans le tableau 3.4.

Pour chacun des maintiens isothermes, nous avons représenté l'évolution de la fraction de ferrite sur les figures 3.6a-d. En encart, nous avons reporté l'évolution corrélative des concentrations interfaciales obtenues, soit en choisissant la concentration maximale (points noirs), soit par extrapolation du profil dans  $\gamma$  proche de l'interface jusqu'à la position de l'iso-valeur  $\phi = 0,5$  (points blancs). Sur les mêmes figures, nous avons tracé les cinétiques prédites par le modèle analytique « sharp interface » dans un système semi-infini [77] (traits fins) d'une part ; par le logiciel DICTRA (traits pointillés) d'autre part, utilisé avec les banques de données FEDAT pour la description thermodynamique, et MOB2 pour les mobilités. Nous avons reporté les évolutions correspondantes des profils en carbone sur les figures G.1-G.2 (annexe G).

On observe dans tous les cas que notre modèle prédit une augmentation de la concentration interfaciale apparente en carbone du côté de l'austénite (points blancs). Ce phénomène est d'autant plus marqué que la température est basse, comme le montrent les encarts des figures 3.6a-d. Il correspond à l'établissement de l'équilibre local à l'interface. Le régime transitoire est plus long aux basses températures pour deux raisons : d'une part, la diffusivité du carbone diminue avec

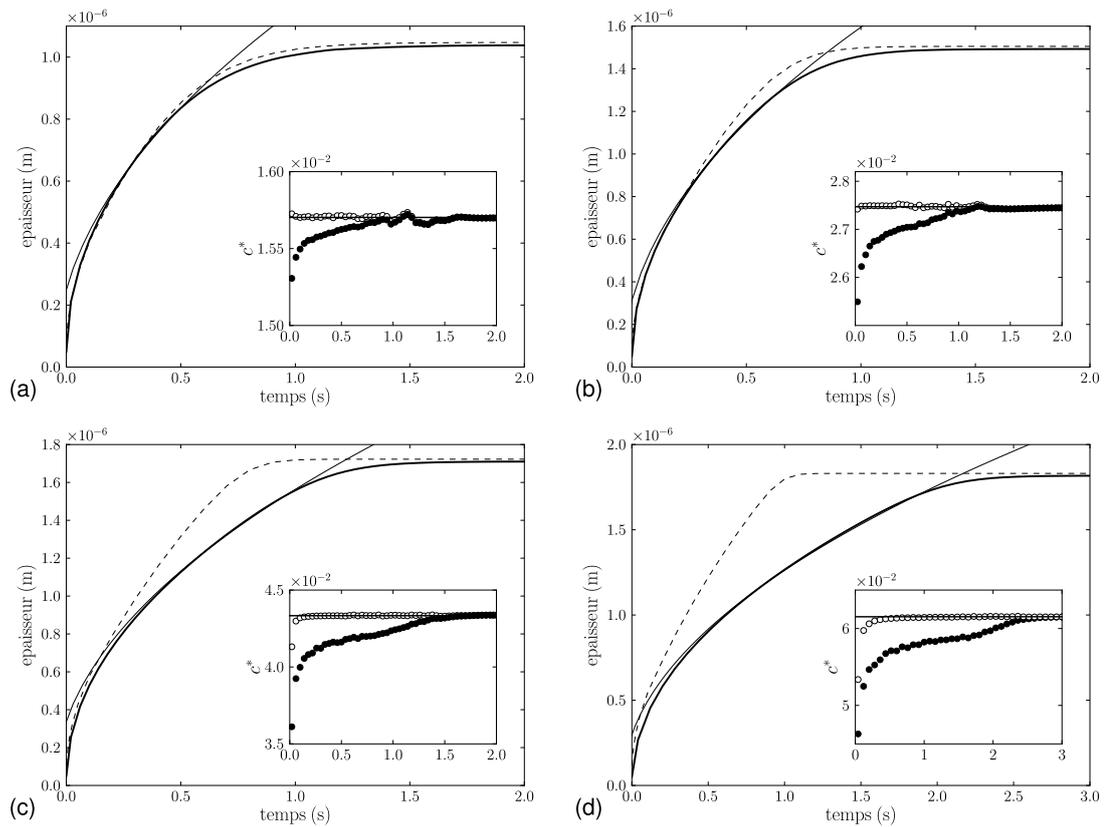


Fig. 3.6 – Évolution de la taille du précipité de ferrite dans le système Fe-C : champ de phase (trait gras), solution analytique (trait fin) et DICTRA (pointillés). Evolutions de la concentration dans  $\gamma$  à l'interface (encarts) : concentrations maximales (points noirs); concentrations dans  $\gamma$  extrapolées à  $\phi = 0,5$ . Alliages *a*, *b*, *c* et *d* (Tab. 3.4) maintenus respectivement à (a) 800, (b) 750, (c) 700 et (d) 650 °C.

$L$ ( $\mu\text{m}$ )	2	2
noeuds	512	2048
$\Delta x$ (nm)	3,9	0,97
$\delta$ (nm)	23,43	5,85

Tab. 3.3 – Paramètres géométriques utilisés pour le système Fe-C.

Alliage	$a$	$b$	$c$	$d$
$c$ (%mol.)	0,822	0,822	0,822	0,822
$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	650	700	750	800
$t_{\text{max}}$ (s)	3	2	2	2
$\Delta t$ (s)	$10^{-7}$	$10^{-7}$	$10^{-7}$	$10^{-7}$

Tab. 3.4 – Concentrations nominales, temps de traitement  $t_{\text{max}}$ , pas de temps  $\Delta t$  et températures utilisées pour nos simulations dans le système Fe-C.

la température ; d'autre part, la concentration initiale dans la matrice  $\gamma$  s'éloigne de la concentration d'équilibre lorsqu'on baisse la température. En outre, en réitérant les mêmes calculs avec une interface quatre fois plus petite ( $\delta = 5,85$  nm), nous avons observé que le régime transitoire est plus court.

Il faut enfin noter que la concentration apparente en carbone à l'interface du côté  $\gamma$  (correspondant au maximum sur le profil de concentration) s'écarte d'autant plus de la concentration correspondant au modèle « sharp interface » (lignes horizontales dans les encarts) que la température est basse, ce qui conduit à surévaluer artificiellement l'importance du régime transitoire. En effet, pour les mêmes raisons que celles invoquées pour expliquer la durée du régime transitoire, les gradients de concentration sont plus forts dans l'austénite aux plus basses températures. Ainsi, même une variation de l'ordre d'une demi-épaisseur  $\delta/2$  peut conduire à des différences de concentration substantielles. C'est pour cette raison que nous avons tracé les extrapolations à  $\phi = 0,5$  des profils de concentration sur les mêmes figures (points noirs).

Pour toutes les températures étudiées, l'accord est très satisfaisant entre le modèle de champs de phase et la solution analytique en milieu infini, hormis aux temps les plus longs pour lesquels l'interaction avec la frontière du domaine  $\gamma$  devient prépondérante. On observe également un petit décalage entre les cinétiques aux premiers instants de la transformation. Ce décalage peut être attribué non

seulement au régime transitoire de départ discuté plus haut, mais aussi à la présence du germe initial. Nous en avons tenu compte en décalant artificiellement la courbe analytique afin de la superposer sur la cinétique calculée par champ de phase aux temps intermédiaires, sur la durée la plus longue possible.

Enfin, la comparaison entre le modèle de champ de phase et DICTRA est beaucoup moins satisfaisante. Notamment, les cinétiques prédites par DICTRA sont plus rapides aux basses températures. La cause de ces différences revient d'une part à la différence de description thermodynamique du système, d'autre part au coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite.

En effet, en premier lieu, DICTRA utilise l'approche CalPhaD pour formuler les énergies de Gibbs des phases, comme THERMO-CALC. Ainsi, à la différence de notre description (§2.3), les frontières du domaine biphasé  $\alpha + \gamma$  ne sont pas linéaires. La non-linéarité est d'autant plus marquée qu'on s'éloigne de la température de transformation allotropique du fer pur.

En second lieu, contrairement au choix que nous avons fait (§2.3), DICTRA tient compte de la variation du coefficient de diffusion avec la concentration en carbone, constatée expérimentalement. Les variations de concentration étant plus grandes dans l'austénite à basse température, l'influence de la dépendance du coefficient de diffusion vis-à-vis de la concentration y est beaucoup plus forte. Nous aurions pu prendre en compte cette dépendance dans notre modèle. Nous avons cependant préféré limiter les phénomènes en jeu pour interpréter nos résultats, en raison notamment de la complexité des situations dans les alliages ternaires Fe-C-X comme nous le verrons au paragraphe 3.4. Nous garderons néanmoins à l'esprit ce résultat quand nous comparerons les cinétiques prédites avec des résultats expérimentaux.

### 3.3 Croissance dans le système Fe-Mn

L'élément Mn étant substitutionnel dans les alliages Fe-C-Mn, il peut conduire à un ralentissement de la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$ . Nous avons donc réalisé une étude de la cinétique dans les alliages Fe-Mn, similaire à celle entreprise pour le système Fe-C. Nous avons entrepris des calculs pour différents alliages subissant des traitements isothermes (Tab. 3.6). Nous avons considéré un système dix fois plus petit que pour les alliages Fe-C, c'est-à-dire de  $0,2 \mu\text{m}$ , car les cinétiques sont beaucoup plus lentes, comme nous l'avons déjà mentionné. C'est également pour cette raison que les temps de maintien  $t_{\text{max}}$  sont bien plus grands que précédemment. La taille du système étudié est de  $0,2 \mu\text{m}$ , et celle du maillage de 512 noeuds (l'épaisseur d'interface est donc  $\delta = 2,34 \text{ nm}$ ). Les paramètres géométriques sont collectés dans le tableau 3.5. Nous avons suivi la même procédure que dans le cas du Fe-C pour initialiser le champ de concentration (avec néanmoins une taille de germe initial de  $10 \text{ nm}$ ).

Pour les deux alliages du tableau 3.6, nous avons reporté sur les figures 3.7a-b l'évolution de l'épaisseur de ferrite, et en encart, l'évolution des concentrations interfaciales du côté  $\gamma$ , déterminées à partir des maxima des profils. Les évolutions associées des profils de concentration en manganèse sont représentées sur les figures G.3 à l'annexe G.

Comme pour le système Fe-C, quelle que soit la température, l'accord entre les prédictions du modèle de champ de phase et la solution analytique en milieu infini est très bon, pour peu qu'on tienne compte du régime transitoire et de la présence du germe initial.

L'accord est également relativement bon avec DICTRA, la diffusivité du manganèse dans l'austénite ne variant que faiblement avec la concentration de cet élément, contrairement au carbone. En revanche, on peut noter des différences sur les taux de phase d'équilibre qui sont corrélées aux écarts observés entre les concentrations d'équilibre, correspondant aux concentrations interfaciales dans les encarts des figures 3.7a-b. Ces différences dont nous n'avons malheureusement pas trouvé la cause sont plus importantes à  $700^\circ \text{C}$ , mais restent néanmoins modérées : de l'ordre du dixième de pourcent pour les concentrations, et du pourcent pour la taille.

$L$ ( $\mu\text{m}$ )	0,2
noeuds	512
$\Delta x$ (nm)	0,39
$\delta$ (nm)	2,34

Tab. 3.5 – Paramètres géométriques utilisés pour le système Fe-Mn.

Alliage	$a$	$b$
Mn (%mol)	5	5
$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	650	700
$t_{\text{max}}$ (s)	$4,5 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^5$
$\Delta t$ (s)	10	10

Tab. 3.6 – Concentrations nominales, temps de traitement  $t_{\text{max}}$ , pas de temps  $\Delta t$  et températures utilisées pour nos simulations dans le système Fe-Mn.

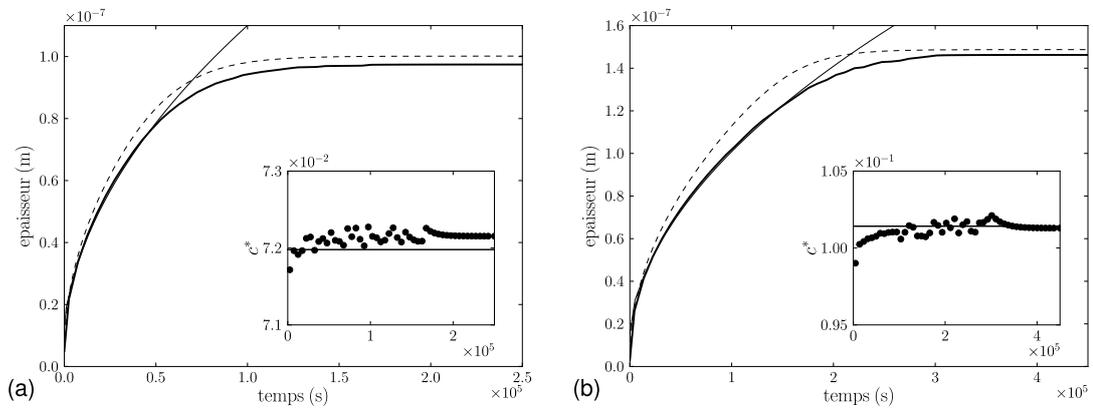


Fig. 3.7 – Évolution de la taille du précipité de ferrite dans le système Fe-Mn : champ de phase (trait gras), solution analytique (trait fin) et DICTRA (pointillés). Evolutions de la concentration dans  $\gamma$  à l'interface (encarts) : concentrations maximales (points noirs) ; concentrations d'équilibre (trait continu). Alliages  $a$  et  $b$  (Tab. 3.6) maintenus respectivement à (a) 700 et (b) 650  $^{\circ}\text{C}$ .

## 3.4 Croissance dans le système Fe-C-X

Nous avons discuté dans le chapitre 1 des différents régimes de croissance de la ferrite dans l'austénite, mis en évidence dans les alliages Fe-C-X où X est un élément substitutionnel diffusant bien plus lentement que le carbone. Dans de nombreuses situations, il est possible d'observer des transitions entre les différents régimes : Guo et coll. [78] et Hillert [79] ont ainsi proposé un scénario plausible de transition d'un régime de paraéquilibre vers celui de NPLE, suivi aux temps longs du PLE. Le scénario repose sur une évolution particulière des différents régimes de croissance avec la température et la composition. Dans ce paragraphe, nous commencerons par présenter des calculs qui illustrent le comportement générique du modèle pour tous les alliages Fe-C-X, en accord avec les prédictions classiques de Guo et coll. [78] et Hillert [79]. Par la suite, nous confronterons notre modèle à des résultats expérimentaux de la littérature qui présentent une transition entre deux régimes, dans les systèmes Fe-C-Ni [80, 81] et Fe-C-Mn [73, 82]. Dans ce dernier cas, nous n'avons entrepris des simulations qu'à la seule température de 700 °C correspondant aux conditions étudiées par Thuillier [82, 83], malgré l'existence d'un ensemble de résultats récents présentés dans [26, 73]. Nous discuterons cependant nos résultats de manière critique à la lumière de ces derniers travaux en avançant quelques pistes pour améliorer notre modèle.

### 3.4.1 Comportement générique du modèle

Afin d'illustrer le type de prédiction que notre modèle est capable de générer, nous avons simulé la croissance d'un précipité plan de ferrite dans trois alliages Fe-C-Mn soumis à trois maintiens isothermes (Tab. 3.8). Sur les sections isothermes des figures 3.9, 3.14, 3.17 correspondant aux températures des traitements, nous avons reporté les lignes de partition nulle en pointillés séparant les domaines PLE et NPLE, les domaines du paraéquilibre en grisé, ainsi que les concentrations nominales de ces alliages symbolisées par des points blancs.

L'alliage *a* se situe dans le domaine LEP, au-dessus du domaine paraéquilibre. La croissance de la ferrite doit y être contrôlée par la diffusion du manganèse, et être par conséquent très lente. À 750 °C, l'alliage *b* est en dessous de la ligne de partition nulle dans le domaine LENP ainsi que dans celui du paraéquilibre. À 700 °C, l'alliage *c* est très proche de la limite du domaine monophasé  $\alpha$ , toujours sous la ligne de partition nulle et dans le domaine du paraéquilibre. Pour ces deux derniers alliages, la croissance de la ferrite doit être contrôlée par la diffusion rapide du carbone.

Nous avons considéré, pour les trois alliages, des précipités ferritiques d'épaisseur initiale de 30 nm dans un système de 20  $\mu\text{m}$  de longueur discrétisé en 512 volumes de contrôle, ce qui conduit à une épaisseur d'interface de 234 nm (Tab. 3.7). Les

$L$ ( $\mu\text{m}$ )	20
noeuds	512
$\Delta x$ (nm)	3,9
$\delta$ (nm)	23,43

Tab. 3.7 – Paramètres géométriques utilisés pour le système Fe-C-Mn.

Alliage	$a$	$b$	$c$
C (%mol)	0,46	0,9	0,46
Mn (%mol)	2,2	0,59	0,1
$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	810	750	700
$t_{\text{max}}$ (s)	$10^6$	150	150
$\Delta t$ (s)	1	$10^{-4}$	$10^{-4}$

Tab. 3.8 – Concentrations nominales des alliages, temps de traitements  $t_{\text{max}}$ , pas de temps  $\Delta t$ , et températures utilisées pour nos simulations concernant le système Fe-C-Mn.

valeurs des pas de temps utilisés et des températures de maintien isotherme suivant l'alliage considéré sont reportées dans le tableau 3.8.

Des calculs préliminaires ont montré que les cinétiques prédites par le modèle formulé au chapitre précédent sont bien trop lentes pour les alliages  $b$  et  $c$ . Le désaccord provient de l'expression de la mobilité (2.27) proposée dans sa version originale par Ode et coll. [55], à savoir :

$$\frac{1}{M_\phi} = \frac{\epsilon^3}{\sigma\sqrt{2W}} \left\{ \frac{1}{D_C^\gamma} \zeta_C(c_C^{\alpha e}, c_C^{\gamma e}) + \frac{1}{D_{\text{Mn}}^\gamma} \zeta_{\text{Mn}}(c_{\text{Mn}}^{\alpha e}, c_{\text{Mn}}^{\gamma e}) \right\}$$

Or  $D_{\text{Mn}}^\gamma \ll D_C^\gamma$ . L'expression ci-dessus conduit naturellement à  $M_\phi \propto D_{\text{Mn}}^\gamma \ll D_C^\gamma$ . Ainsi, en choisissant l'équation (2.27) pour la mobilité du champ de phase, le temps caractéristique de déplacement de l'interface est plus proche de celui de la diffusion du manganèse dans l'austénite que celui du carbone dans cette même phase. La croissance de la ferrite ne peut donc jamais être contrôlée par le carbone, contrairement à ce que prédisent les modèles « sharp-interface » lorsque l'alliage se situe dans les domaines LENP ou PE.

La solution à ce problème est de supprimer le terme relatif au manganèse dans l'expression de  $M_\phi$ , ce qui donne une mobilité dépendant uniquement du carbone :

$$M_\phi = D_C^\gamma \frac{\sigma\sqrt{2W}}{\epsilon^3 \zeta_C(c_C^{\alpha e}, c_C^{\gamma e})} \quad (3.6)$$

Évidemment, lorsque la croissance est réellement contrôlée par la diffusion du manganèse (mode LEP), la mobilité ainsi calculée est largement surestimée par rapport à l'expression initiale (Éq. 2.27). Si cela n'a pas d'incidence sur les résultats obtenus, cette surestimation contraint à utiliser des pas de temps très petits et empêche ainsi d'atteindre des temps de croissance pertinents, suffisamment longs.

La démarche idéale serait de modifier la mobilité suivant la vitesse de l'interface. Cependant, sans étude extensive ni analyse théorique, nous avons préféré adopter l'une ou l'autre des expressions (Éq. 2.27) ou (Éq. 3.6) en fonction du régime considéré. Lorsque nous avons rencontré des transitions entre mode de croissance, nous avons simplement choisi la mobilité donnée par l'équation (3.6).

Enfin il faut noter que cette approximation ne considérant que le carbone dans les alliages Fe-C-Mn est appliquée de manière encore plus drastique dans [84–86]. En effet, dans ces travaux, il est supposé que la diffusion du manganèse dans  $\gamma$  et  $\alpha$  est négligeable, et seule l'équation de diffusion en carbone est résolue. Ceci est parfaitement justifié dans des cas de croissance en paraéquilibre. En revanche, un tel procédé ne permet pas de décrire des changements de régime de croissance, ni de rendre compte de l'influence des hétérogénéités spatiales de concentration en manganèse sur la croissance ferritique (voir chapitre 4).

### 3.4.1.1 Alliage $\alpha$

Nous avons reporté sur la figure 3.8, en traits gras, la courbe cinétique obtenue avec le modèle de champ de phase, ainsi que l'évolution corrélative de la vitesse de croissance dans l'encart. L'alliage  $\alpha$  étant situé dans le domaine PLE (Fig. 3.9) la croissance est lente car contrôlée par la diffusion du manganèse, comme l'attestent les profils de concentration en carbone et manganèse des figures G.4 de l'annexe G. Nous avons également reporté l'évolution de la composition à l'interface du côté austénite sur la section isotherme de la figure 3.9.

Pour déterminer cette composition, nous avons extrapolé le profil dans l'austénite proche de la valeur  $\phi = 0,05$  jusqu'à la position médiane  $\phi = 0,5$  comme le montre la figure 3.11. Il faut noter que les extrapolations (points noirs) surestiment légèrement la concentration d'équilibre en Mn prédite par la solution analytique (Fig. 3.9), notamment lorsque les gradients dans  $\gamma$  sont forts au début du processus de croissance, alors que les maxima des profils (points blancs) les sous-estiment dans le même temps (Fig. 3.12). C'est ce qui apparaît également dans l'encart de la figure 3.9 où les triangles blancs correspondent aux concentrations extrapolées et les triangles rouges aux maxima. Malgré tout, on peut estimer que l'interface atteint très vite l'équilibre (tout du moins sur des temps bien plus courts que le temps total du maintien isotherme), comme le confirme l'accord entre la cinétique prédite par le champ de phase et celle donnée par la solution analytique du modèle « sharp-interface » correspondant (ligne pointillée sur la figure 3.8). Le léger écart entre les résultats du champ de phase et la solution analytique observé aux temps longs provient d'une faible perte de masse totale de carbone engendrée par l'utilisation d'un pas de temps grossier ( $\Delta t = 1\text{s}$ ).

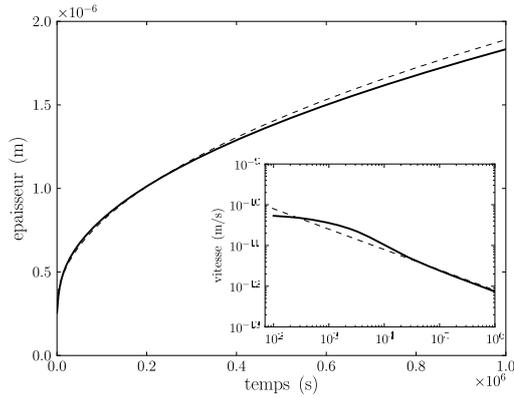


Fig. 3.8 – Taille du précipité de ferrite et vitesse de croissance (encart) en fonction du temps : champ de phase (ligne épaisse), solutions analytiques en milieu infini pour le LEP (pointillés) et pour le paraéquilibre (traits fins).

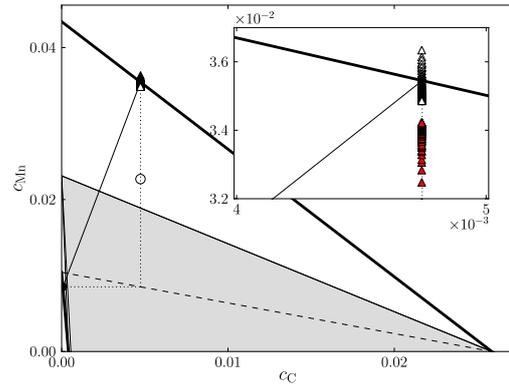


Fig. 3.9 – Section isotherme à 810 ° C du diagramme Fe-C-Mn : concentration de l'austénite (point blanc), ligne de partition nulle (pointillés) et conode opérative (trait plein). Les concentrations à l'interface extrapolées et les maxima apparaissent avec des triangles respectivement blancs et rouges.

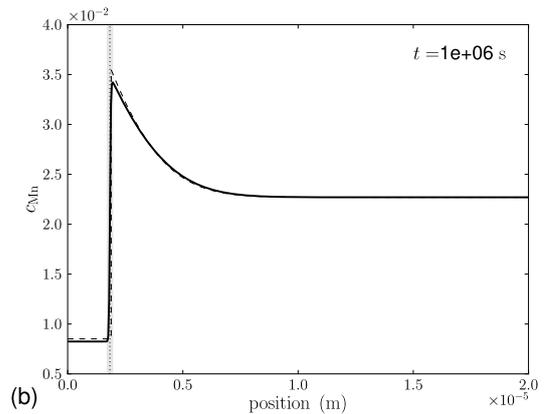
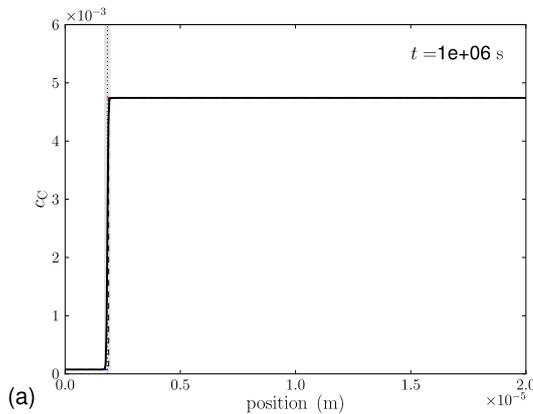


Fig. 3.10 – Profils en carbone (a) et en manganèse (b) au temps  $t = 10^6$  s, calculés par champ de phase (trait épais) et analytiquement (traits pointillés).

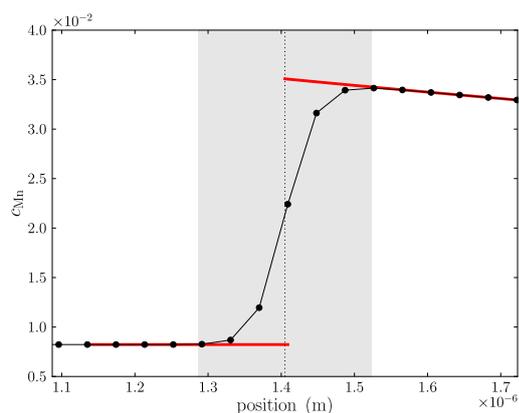


Fig. 3.11 – Profil de concentration proche de l'interface diffuse repérée par la zone grisée. Les extrapolations jusqu'à l'isovaleur  $\phi = 0,5$  sont indiquées en rouge.

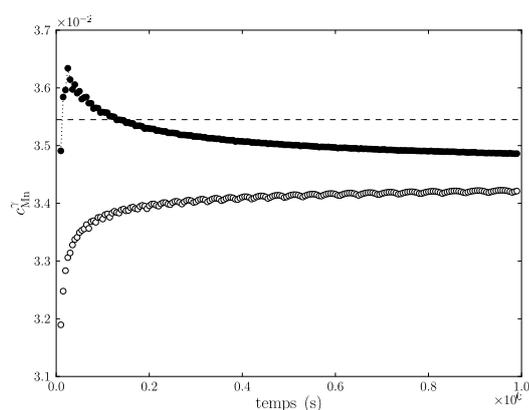


Fig. 3.12 – Concentrations maximales (blanc) et interpolations du côté de l'austénite (noir) en fonction du temps.

### 3.4.1.2 Alliage *b*

Contrairement au cas précédent, le processus de transformation est bien plus complexe pour l'alliage *b*, situé dans le domaine LENP et en dessous de la limite du paraéquilibre (Fig. 3.14). On observe en effet sur la courbe cinétique (Fig. 3.13) trois étapes principales : une première jusqu'à environ 50 s, rapide ; suivie d'une étape de transition vers la dernière, très lente correspondant à un plateau proche des tailles d'équilibre et de paraéquilibre (lignes horizontales en pointillés sur la figure 3.13).

Cette fois-ci, nous avons reporté sur la section isotherme du diagramme ternaire les compositions  $c_i^{\gamma}$  (triangles blancs) correspondant aux concentrations extrapolées pour le carbone, et aux maxima pour le manganèse. En effet, les profils en manganèse ne permettent pas de déterminer de concentrations interfaciales par extrapolation des valeurs en volume car les gradients sont confinés dans l'interface diffuse (Fig. 3.15). Sans surprise, le comportement des compositions  $c_i^{\gamma}$  est différent du cas précédent : elles sont initialement proches de la composition en paraéquilibre (carré blanc) ; elles s'en éloignent progressivement et se dirigent vers l'extrémité en  $\gamma$  de la conode LENP, prédite par la solution analytique en milieu infini (carré noir) ; puis elles bifurquent verticalement vers une conode LEP (carré rouge) correspondant à la concentration en carbone de l'austénite (rond rouge), après interaction du champ de diffusion de cet élément avec la frontière du système (Figs. 3.15a et G.5).

Durant la première étape rapide, le profil en manganèse est pratiquement plat, hormis dans la région du germe initial, et à l'interface où une légère protubérance

peut être observée (Fig. 3.15b et Figs. G.5 de l'annexe G). La seconde étape, lente, correspond à des profils plats en carbone dans l'austénite et au développement de la discontinuité entre ferrite et austénite (Figs. 3.15b et G.5). La transition entre ces deux étapes (entre 40 s et 70 s) correspond à la bifurcation des compositions  $c_i^\gamma$  due à l'évolution de la concentration en carbone dans l'austénite depuis le rond blanc jusqu'au rond rouge, sur la figure 3.14.

Nous avons comparé nos résultats aux solutions analytiques en LENP et en paraéquilibre sur la figure 3.13, ainsi que sur les figures G.5. Comme nous l'avons déjà remarqué en suivant l'évolution de la composition  $c_i^\gamma$  sur la section isotherme de la figure 3.14, la transformation est très proche de la transformation en paraéquilibre durant les 40 premières secondes. Par la suite, aucune des solutions analytiques n'est à même de rendre compte correctement du processus complexe, déclenché par l'interaction avec la frontière extérieure du système. D'une part, il faut noter que l'évolution du système sur le plateau est loin d'être triviale. En effet, on aurait pu s'attendre à ce que le plateau commence à la fraction de paraéquilibre (ligne pointillée horizontale inférieure, Fig. 3.14). Or, si la vitesse chute rapidement dès le début du plateau (encart, Fig. 3.14) et atteint des valeurs négatives, traduisant une dissolution infinitésimale de la ferrite, cette régression de la ferrite intervient en dessous de la fraction d'équilibre finale. On peut attribuer ce comportement particulier à l'enrichissement progressif de la région pauvre en Mn correspondant au germe initial de ferrite.

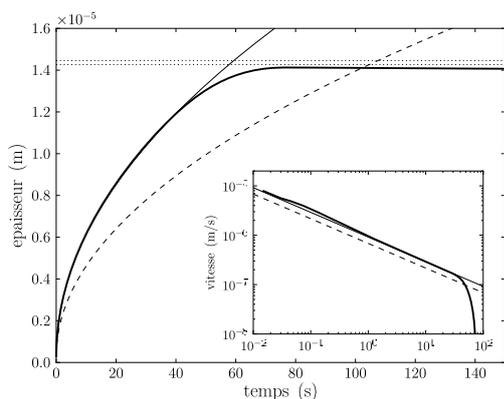


Fig. 3.13 – Taille du précipité de ferrite et vitesse de croissance (encart) en fonction du temps : champ de phase (ligne épaisse), solutions analytiques en milieu infini pour le LERP (pointillés) et pour le paraéquilibre (traits fins).

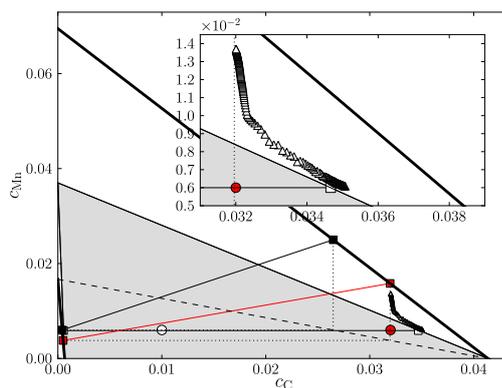


Fig. 3.14 – Section isotherme à  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  du diagramme Fe-C-Mn : composition de l'austénite au début de la transformation (point blanc), et à la fin du calcul (point rouge). Les conodes opératives correspondant à ces compositions sont repérées par leurs extrémités (carrés blancs et rouges), et les lignes associées de partition nulle apparaissent en pointillés.

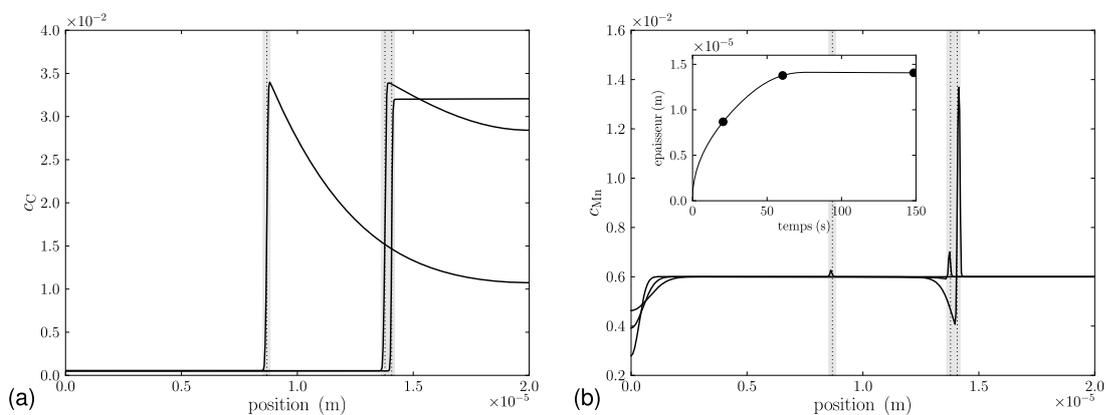


Fig. 3.15 – Profils en carbone (a) et en manganèse (b) aux temps suivants : 20,5 s, 60,5 s, 198,5 s, indiqués également par des ronds noirs dans l'encart reproduisant l'évolution de la taille de la figure 3.13. L'interface diffuse est repérée par une zone grisée, centrée en  $\phi = 0,5$  (pointillés).

### 3.4.1.3 Alliage c

Les calculs entrepris à  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour l'alliage c donnent des résultats relativement proches de ceux obtenus pour l'alliage b à  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En effet, comme le montre la

figure 3.16, la cinétique présente une première étape rapide en racine carrée du temps sur 35 s, suivie d'une étape de transition vers un plateau coïncidant avec les fractions d'équilibre et de paraéquilibre (lignes pointillés horizontales, Fig. 3.16). Corrélativement sur la figure 3.17, on peut encore observer que la composition  $c_i^\gamma$  est proche du paraéquilibre durant la première étape, s'en éloigne progressivement, puis bifurque vers l'extrémité de la conode LEP (carré rouge). L'étape de transition est néanmoins beaucoup plus courte que pour l'alliage  $b$ . Cela s'explique aisément en analysant l'évolution des profils de concentration en carbone (Fig. 3.18) : le profil dans l'austénite et la frontière du système interagissent sur un temps plus court car le gradient de concentration en carbone est plus grand que dans le cas de l'alliage  $b$ .

Comme pour l'alliage  $b$ , les résultats du champ de phase sont en accord avec la solution analytique en mode paraéquilibre durant la première étape, parabolique en temps, comme le montrent les figures G.6. En revanche, dès que le champ de diffusion en carbone interagit avec la frontière, la transformation ralentit et s'arrête pratiquement à la fraction de paraéquilibre. L'incidence du germe initial pauvre en manganèse est beaucoup plus faible que pour l'alliage  $b$  à 750 °C, car la diffusion est plus lente à 700 °C.

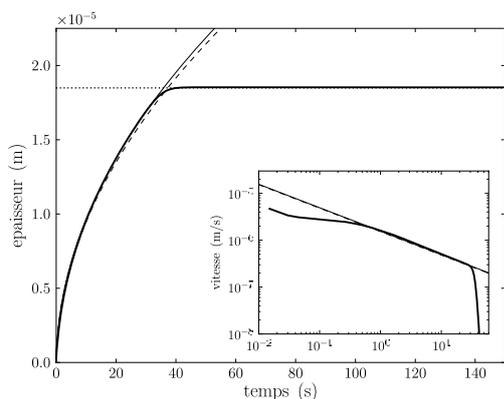


Fig. 3.16 – Taille du précipité de ferrite et vitesse de croissance (encart) en fonction du temps : champ de phase (ligne épaisse), et solutions analytiques en milieu infini pour le LEPN (pointillés) et pour le paraéquilibre (traits fins).

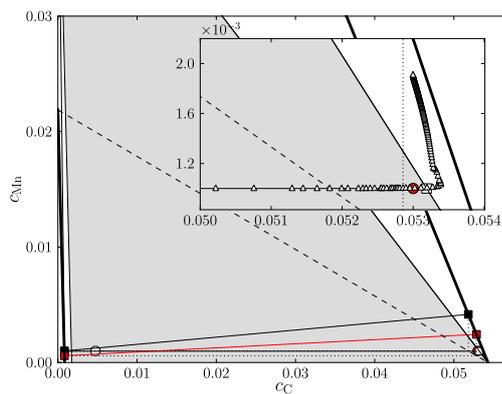
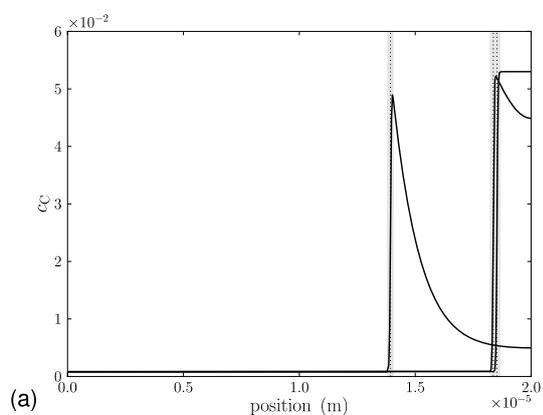
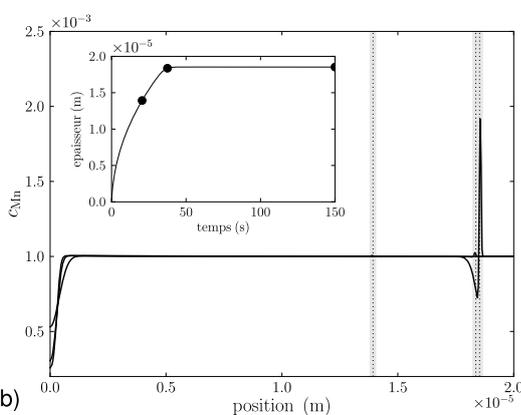


Fig. 3.17 – Section isotherme à 700 ° C du diagramme Fe-C-Mn. La composition de l'austénite est repérée par un point blanc au début de la transformation, et par un point rouge à la fin du calcul. Les conodes opératives correspondant à ces compositions sont repérées par leurs extrémités (carrés blancs et rouges), et les lignes associées de partition nulle apparaissent en pointillés.



(a)



(b)

Fig. 3.18 – Profils en carbone (a) et en manganèse (b) aux temps suivants : 20,5 s, 37,5 s, 150 s, indiqués également par des ronds noirs dans l'encart reproduisant l'évolution de la taille de la figure 3.16. L'interface diffuse est repérée par une zone grisée centrés en  $\phi = 0,5$  (pointillés).

### 3.4.1.4 Un comportement générique ?

Les résultats précédents ne sont génériques que jusqu'à un certain point. Ils sont en effet partiellement dépendants de la taille d'interface, particulièrement grande dans les calculs précédents ( $\delta = 234$  nm), c'est-à-dire bien supérieure à la taille physique de quelques nanomètres. Cette dépendance n'est que partielle car elle n'apparaît qu'en dessous d'une taille critique d'interface  $\delta_c$ , dont nous reparlerons en détail dans les sections qui suivent.

Pour comprendre ce qui se cache derrière cette taille critique, il est nécessaire d'étudier au préalable le pic de manganèse observé durant les étapes proches du paraéquilibre (alliages  $b$  et  $c$ ). Nous avons pour cela résolu le problème de sa migration stationnaire à l'annexe C, de manière analogue à Kim et coll. [87] dans leur étude du piégeage de soluté en solidification rapide. Ainsi, dans le repère associé à l'interface centrée sur la ligne de niveau  $\phi = 0,5$ , et normalisé par la demi-épaisseur  $\delta/2$ , la concentration en manganèse s'écrit<sup>1</sup> :

$$c(r) = k'c^{\alpha*} \exp[-A(r)] \times \left[ \frac{1}{k} \exp[A(-\infty)] + \int_{-\infty}^r \text{Pe} B(u) \exp[A(u)] du \right] \quad (3.7)$$

où  $k' = 1 - (1 - k)h$ ,  $c^{\alpha*}$  est la concentration en manganèse à l'interface du côté ferrite,  $\text{Pe} = v\delta/(2D^\alpha)$  est le nombre de Péclet associé à la vitesse  $v$  de l'interface, supposée stationnaire, et à la diffusivité  $D^\alpha$  de Mn dans  $\alpha$ .

On a également :

$$A(r) = \int_0^r \text{Pe} B(u) k' du$$

$$B(r) = \frac{D^\alpha}{L \partial_{\gamma\gamma} f_\gamma}$$

où  $L$  est la mobilité du manganèse, fonction de  $\phi$  et donc de la position  $r$ .

Dans le cas de l'interpolation d'Eiken et coll. [50] que nous avons choisie (Éq. C.13) :

$$B(r) = \frac{1 + \Delta}{1 + [(1 + \Delta)k - 1]h} \quad (3.8)$$

où  $\Delta = (D^\alpha - D^\gamma)/D^\gamma$ .

Si nous avons choisi une interpolation plus classique (Éq. C.22) [42, 88] :

$$B(r) = \frac{1 + \Delta}{(1 + \Delta h)k'} \quad (3.9)$$

---

1. Nous avons omis les indices précisant que les grandeurs sont relatives au manganèse pour alléger les notations.

Sur les figures 3.19a-c, nous avons comparé les profils calculés à différents instants à la solution stationnaire (Éq. 3.7) dans le cas du maintien à 700 ° C. Dans les encarts, nous avons également comparé les profils de champ de phase à la solution analytique d'équilibre en  $\tanh$  (Éq. 2.22). L'accord pour le champ de phase est excellent comme on pouvait s'y attendre suite à l'analyse asymptotique de l'annexe A.

La solution stationnaire approche assez bien les profils calculés, d'autant mieux qu'on se situe au début de la transformation. Pour illustrer l'incidence du type d'interpolation de la mobilité sur le profil stationnaire (et donc sur les profils calculés avec le modèle de champ de phase) nous avons également tracé en traits fins la solution analytique avec l'expression (3.9). Les pics en Mn sont plus élevés pour cette dernière interpolation car la diffusivité en Mn est plus forte dans l'interface comparée à l'interpolation d'Eiken (Fig. C.1). Cette constatation permet d'envisager de modifier l'interpolation de  $D_{\text{Mn}}$  dans l'interface pour contrôler les prédictions du modèles relatives au paraéquilibre, comme nous le proposons plus loin.

Sur la figure 3.20, nous avons tracé l'évolution en fonction du temps de  $1/Pe$  caractérisant l'importance du terme transitoire négligé pour obtenir l'équation (F.1) de l'annexe F. Ce terme transitoire est négligeable au début de la transformation, augmente progressivement pendant l'étape de croissance en paraéquilibre avant d'augmenter brusquement vers l'unité lorsqu'on atteint le palier de pseudo-équilibre (Fig. 3.21). Cette évolution permet d'expliquer le désaccord croissant entre les calculs en champ de phase et la solution stationnaire (3.7).

Nous avons synthétisé cette comparaison sur la figure 3.21 en traçant le coefficient de partage effectif  $k$  du Mn en fonction du nombre de Péclet  $Pe$ . Le coefficient  $k$  est déterminé en extrapolant les profils de concentration de part et d'autre de l'interface (c'est-à-dire pour  $\phi \geq 0,95$  et  $\phi \leq 0,05$ ) jusqu'à l'isovaleur  $\phi = 0,5$ , quand cela est possible. Lorsque le pic en Mn est confiné dans l'interface diffuse, comme sur les figures 3.19a-c, nous avons défini  $k$  comme le rapport entre la valeur maximale de la concentration et la concentration constante de l'austénite, loin devant l'interface. La solution analytique (3.7) est représentée par des lignes continues sur la figure 3.21 : épaisse dans le cas de l'interpolation d'Eiken [50]; fine dans celui de l'interpolation de Kim et coll. [42].

La cinétique calculée se décompose à nouveau en deux étapes : une première étape rapide, correspondant au régime de paraéquilibre, s'accordant parfaitement avec la solution analytique en milieu infini (traits fin). On peut noter que la croissance en mode NPLE (traits pointillés) est bien trop lente pour rendre compte des mesures. La seconde étape est constituée du plateau de pseudo-équilibre, qu'aucun des modes de croissance n'est capable de prédire.

L'évolution de  $k$  issue du modèle de champ de phase, correspondant à celle de la

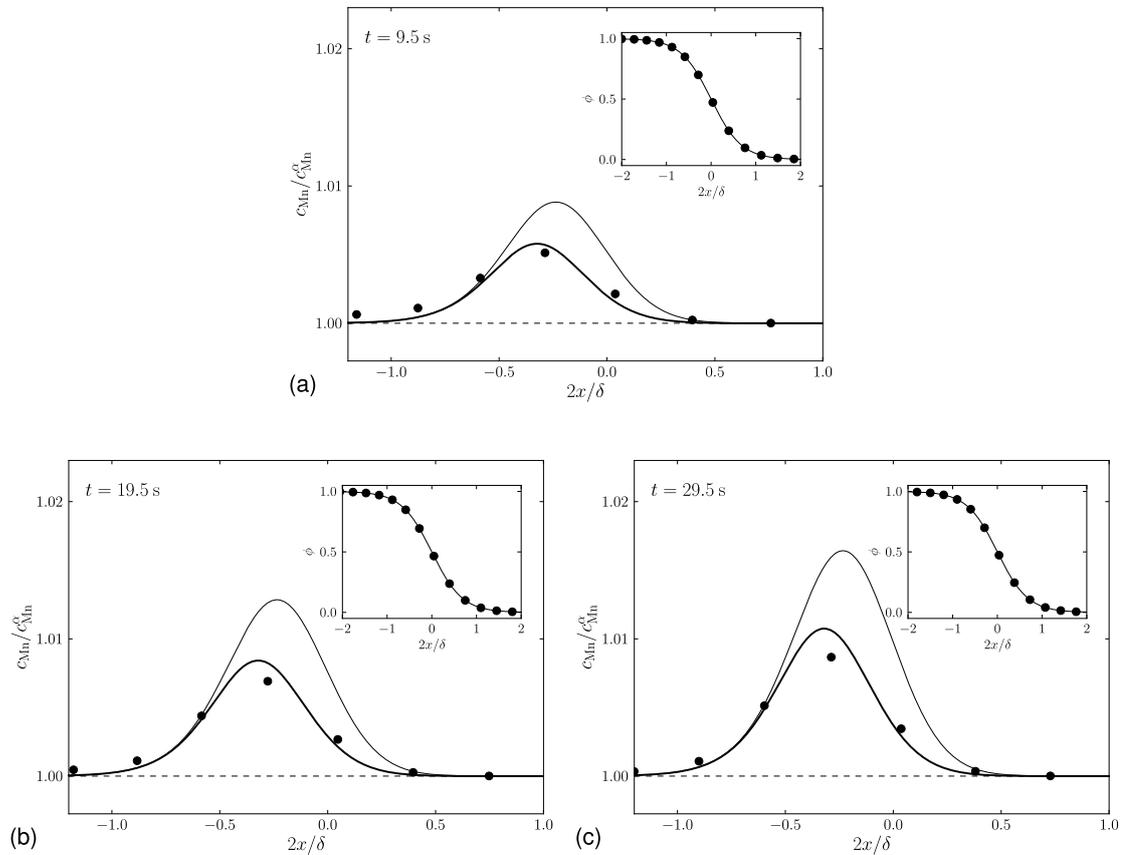


Fig. 3.19 – Profils de concentration en Mn dans l'interface lors de la croissance plane de la ferrite dans l'alliage *a* à 700 ° C à différents instants : champ de phase (points) ; solutions stationnaires avec l'interpolation d'Eiken (lignes épaisses), avec celle de Kim (traits fins), et pour une diffusivité constante égale à  $D^\alpha$  (pointillés).

taille du précipité reportée sur la même figure, est représentée quant à elle par des points. Nous avons identifié trois étapes à partir de l'évolution temporelle de la taille, numérotées de 1 à 3.

- Durant la première, la croissance suit une loi parabolique en accord avec la solution analytique en paraéquilibre et le coefficient de partage reste très proche de 1, indiquant qu'il n'y a pratiquement pas de partition du manganèse.
- La transition de la croissance parabolique vers le pseudo-équilibre constitue la seconde étape :  $k$  diminue légèrement et commence à s'écarter de la prédiction de la solution stationnaire. Cette seconde étape s'étend de  $Pe \sim 4$  à  $Pe \sim 55$ .
- Enfin, la troisième étape définie par le pseudo-plateau sur la courbe de croissance se caractérise par une diminution plus lente avec le nombre de

Péclet, dans la continuité de l'étape précédente. La valeur de  $k$  vers laquelle le système semble tendre sur le plateau est très éloignée du coefficient de partage d'équilibre, et de la solution stationnaire.

Nous avons réitéré cette analyse sur la figure 3.22 pour l'alliage  $b$  ayant subi un maintien à 750 °C. Les mêmes tendances se dégagent des résultats obtenus, bien que l'étape de transition soit plus étendue dans le temps et la diminution de  $k$  plus conséquente qu'à 700 °C.

Ainsi, à l'issue de ces analyses, la transition entre l'étape de croissance en para-équilibre et le plateau de pseudo-équilibre n'apparaît pas corrélée aux propriétés intrinsèques de l'interface (au travers du nombre de Péclet  $Pe$ ) mais est imposée par l'interaction avec la frontière du système, comme nous l'avons noté précédemment. Lorsque  $Pe$  tend vers 0 (c'est-à-dire  $v \ll D/\delta$ ),  $k$  tend vers le coefficient de partage d'équilibre (pour Mn,  $k \sim 0,24$ ). Au contraire, lorsque  $Pe$  tend vers  $\infty$  (c'est-à-dire  $v \gg D/\delta$ ),  $k$  tend vers 1 et il n'y a plus de partition : le régime de para-équilibre n'est atteint en toute rigueur que pour une vitesse infinie. Pour des valeurs de  $Pe$  intermédiaires, typiquement entre 0,1 et 10, le coefficient de partage varie fortement. À titre illustratif, nous avons également reporté en pointillés sur les figures 3.21 et 3.22 la solution stationnaire en considérant la diffusivité constante et égale à  $D^\alpha$  dans l'interface. La transition vers le para-équilibre est décalée vers les faibles nombres de Péclet. Il apparaît clairement que les propriétés cinétiques de l'interface jouent un rôle prépondérant dans le processus de sélection des modes de croissance.

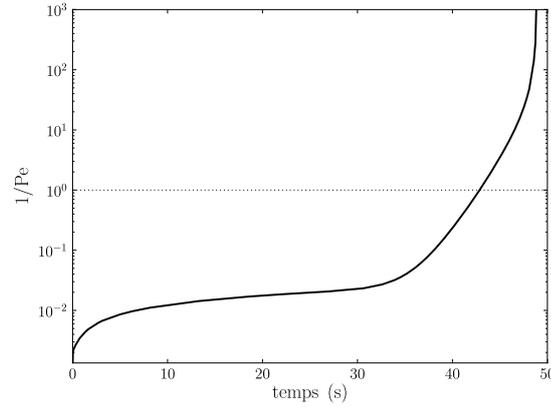


Fig. 3.20 –  $\tau/Pe$  en fonction du temps :  $\tau/Pe \ll 1$  correspond au régime stationnaire.

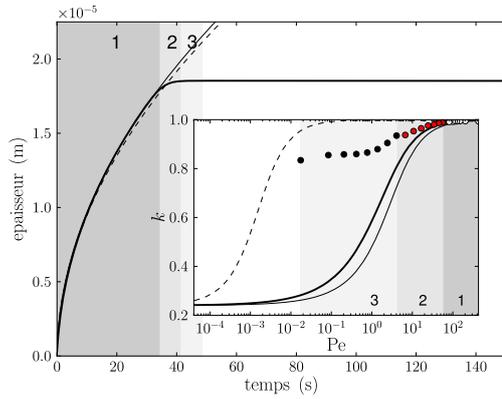


Fig. 3.21 – Épaisseur en fonction du temps, et coefficient de partage  $k$  en fonction du nombre de Péclet  $Pe$ , pour l'alliage  $a$  subissant un traitement à  $700^\circ\text{C}$ .

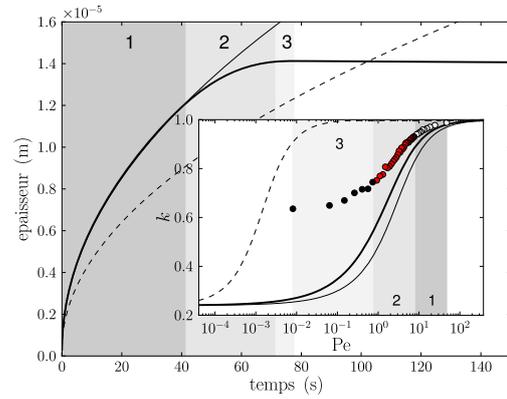


Fig. 3.22 – Épaisseur en fonction du temps, et coefficient de partage  $k$  en fonction du nombre de Péclet  $Pe$ , pour l'alliage  $b$  subissant un traitement à  $750^\circ\text{C}$ .

### 3.4.2 Comparaison avec des résultats expérimentaux

Comme nous l'avons déjà mentionné, les résultats présentés aux paragraphes précédents ne sont génériques (notamment indépendants de l'élément substitutionnel considéré pour peu que sa diffusivité soit bien inférieure à celle du carbone) que pour des épaisseurs d'interface au-dessus d'une taille critique. Ce comportement pourrait constituer un inconvénient majeur, la taille du maillage imposant une limite inférieure aux épaisseurs d'interface réalisables. Cependant, en confrontant notre modèle à des résultats expérimentaux de la littérature sur les systèmes Fe-C-Ni et Fe-C-Mn, nous allons montrer qu'il est possible d'utiliser cette épaisseur comme degré de liberté du comportement particulier de l'interface.

#### 3.4.2.1 Système Fe-C-Ni

Nous avons tout d'abord confronté notre modèle aux mesures réalisées par Hutchinson et coll. [80] sur le système Fe-C-Ni. Celui-ci est suffisamment proche du système Fe-C-Mn pour qu'on puisse y appliquer notre modèle sans aucune modification, mais présente des cinétiques de transformation expérimentales plus faciles à interpréter que Fe-C-Mn [74].

Hutchinson et coll. [80] ont suivi la cinétique de transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  à 700 °C dans différents alliages Fe-C-Ni dont les deux apparaissant dans le tableau 3.9 que nous avons sélectionnés pour nos calculs. Dans les deux cas, ils ont observé un plateau de paraéquilibre après une première étape de croissance rapide.

Alliage	C (%.mass)	Ni (%.mass)
<i>a</i>	0,1	2,8
<i>b</i>	0,1	3,4

Tab. 3.9 – Composition des alliages étudiés [80].

Nous avons simulé la croissance de la ferrite dans ces alliages à 700 °C, pendant 350 s avec un pas de temps de  $10^{-5}$  s. Bien que la taille moyenne expérimentale des grains austénitiques soit probablement de 100  $\mu\text{m}$  comme dans [81], nous avons choisi de travailler avec des systèmes plus petit de 20  $\mu\text{m}$ , pour limiter les temps de calcul. Des calculs préliminaires avec la même épaisseur d'interface que pour les calculs des sections précédentes ont montré que malgré une bonne description de la première étape de croissance en paraéquilibre, on n'obtenait pas les fractions de pseudo-équilibre mesurées.

Suite à l'analyse de la section 3.4.1.4, nous avons fait varier l'épaisseur d'interface, toute chose égale par ailleurs. Au dessus d'une valeur critique  $\delta_c \approx 50$

nm, la fraction de pseudo-équilibre est indépendante de l'épaisseur. D'autre part, la transition du régime du paraéquilibre au palier est relativement « douce ». En revanche, en dessous de  $\delta_c$ , nous avons obtenu autant de paliers, issus de la branche du paraéquilibre par des transitions brutales, que d'épaisseur  $\delta$ , comme le montre la figure 3.23. Dans l'encart de cette figure, nous avons tracé la position du palier  $z_\alpha$  en fonction de l'épaisseur d'interface. On peut remarquer que  $z_\alpha$  varie fortement avec  $\delta$  en dessous de  $\delta_c$ . Cette dépendance est la manifestation que ce sont des propriétés (en particulier de transport) intrinsèques à l'interface qui sont l'origine de la transition brutale vers le palier de pseudo-équilibre.

Par ailleurs, l'accord le meilleur pour les deux alliages entre les mesures de Hutchinson et coll. [80] et nos calculs correspond à l'épaisseur utilisée la plus faible, à savoir  $\delta = 12,3$  nm (Figs. 3.24a-b). Il faut noter que pour l'alliage  $a$  (2,8% Ni), le palier de pseudo-équilibre est compris entre les deux dernières mesures. Ce résultat est similaire à celui donné par le modèle de Hutchinson et coll. [81] pour un alliage très proche. En revanche, contrairement à ces auteurs, notre modèle ne prédit pas une deuxième étape de croissance en mode NPLE atteignant le dernier point de mesure. Il est très probable que cette différence provienne de la taille de grain austénitique de  $20 \mu\text{m}$ , cinq fois plus faible que celle mesurée et employée par Hutchinson et coll. [81]. En effet, pour cette taille de grain, le champ de diffusion du carbone interagit fortement avec la frontière du système, comme nous l'avons vu précédemment pour le système Fe-C-Mn. Le point représentatif de l'austénite s'approche donc du domaine monophasé  $\gamma$  et le système passe en régime PLE pour lequel la croissance, contrôlée par la diffusion du manganèse, est bien plus lente qu'en mode NPLE.

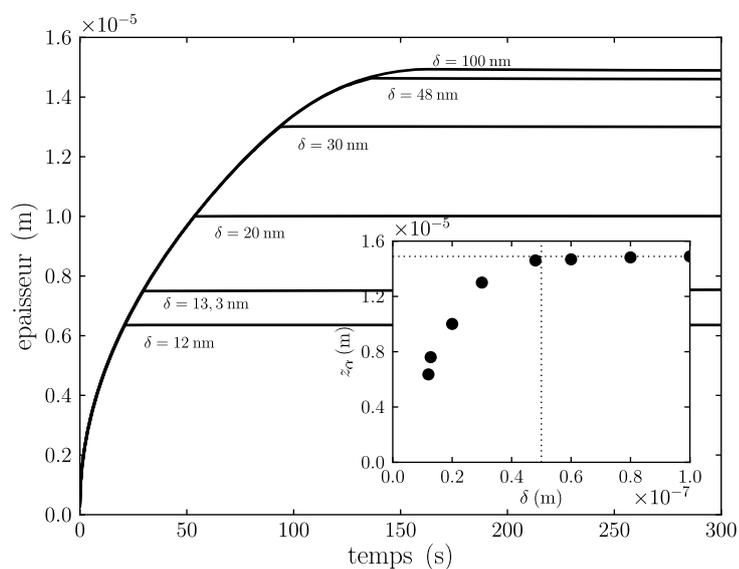


Fig. 3.23 – Cinétiques de croissance de la ferrite pour différentes épaisseurs d'interface  $\delta$  dans un alliage Fe-C-Ni à 700 °C, avec une taille de grain de 20  $\mu\text{m}$ , et évolution du plateau  $z_\alpha$  avec le Péclet (encart).

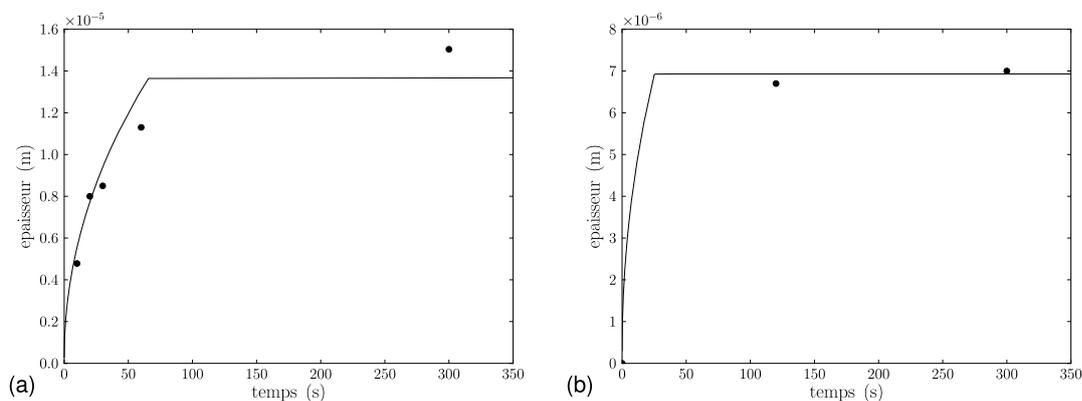


Fig. 3.24 – Cinétiques de croissance de la ferrite dans des alliages (a) Fe-0,1%C-2,8%Ni et (b) Fe-0,1%C-3,4%Ni à 700 °C, avec une taille de grain de 20  $\mu\text{m}$  : mesures de Hutchinson et coll. [80] ; champ de phase (lignes continues).

### 3.4.2.2 Système Fe-C-Mn

Les sections précédentes ont montré que s'il est possible de prédire le passage à une croissance où l'interface est à l'équilibre, il était nécessaire d'ajuster l'épaisseur de l'interface en fonction du palier de pseudo-équilibre observé expérimentalement. Dans ce paragraphe, nous allons entreprendre l'étude nécessaire de l'influence de l'épaisseur d'interface sur les prédictions de notre modèle dans le cas du système Fe-C-Mn à 700 °C, en les confrontant aux résultats expérimentaux de Thuillier [82,83]. Cette comparaison nous permettra ainsi de calibrer notre modèle pour les simulations de la formation des structures en bande au chapitre suivant.

Composition	C	Mn	Al	P	S	Cr	Ni
% massique	0,178	1,72	$\leq 0,005$	0,003	0,003	$\leq 0,005$	0,007
% molaire	0,822	1,74	$\leq 0,010$	0,003	0,005	$\leq 0,005$	0,007

Tab. 3.10 – Composition de l'alliage étudié par Thuillier [82,83].

Thuillier [82,83] a étudié l'acier dont la composition est donnée dans le tableau 3.10 en réalisant des traitements thermiques à l'aide d'une machine Gleeble 1500 sur une série d'échantillons. Ceux-ci ont été portés à une température de 910°C pendant 2 minutes afin d'obtenir une taille de grain moyenne de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$ . Après un refroidissement à 50 °C/s les échantillons ont été maintenus à 700 °C afin, d'une part d'avoir une force motrice importante pour faire apparaître la ferrite allotriomorphe, d'autre part pour obtenir des écarts notables entre la fraction de ferrite obtenue au paraéquilibre et celle obtenue à l'équilibre complet. Les échantillons ont été trempés après différents temps de maintien pour suivre la cinétique. Après attaque chimique, des mesures surfaciques de taux de phase à l'aide d'un logiciel de traitement d'images ont permis d'établir l'évolution temporelle de la fraction de ferrite au cours du traitement isotherme.

Nous avons réalisé des calculs de croissance 1D sur l'alliage du tableau 3.10, en ne considérant que C et Mn, dans les mêmes conditions que les expériences menées par Thuillier : le système de 20  $\mu\text{m}$  dans lequel on a disposé un germe de ferrite d'épaisseur initiale égale à  $2\delta$  subit un maintien à 700 °C pendant 150 s. Le pas de temps employé dans nos calculs varie de  $10^{-5}$  s à  $10^{-4}$  s suivant la finesse du maillage (déterminée par l'épaisseur d'interface choisie égale à 6 noeuds). Comme pour le système Fe-C-Ni de la section précédente, la position du palier de pseudo-équilibre dépend de l'épaisseur d'interface  $\delta$  en dessous d'une valeur critique  $\delta_c = 100$  nm (Fig. 3.25).

En comparant les cinétiques obtenues pour différentes épaisseurs aux résultats expérimentaux de Thuillier (Fig. 3.26), l'accord le meilleur correspond à  $\delta = 44$

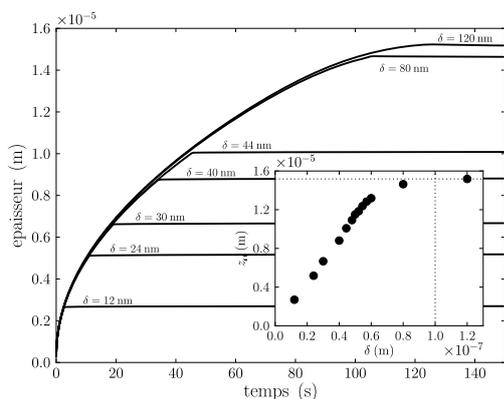


Fig. 3.25 – Cinétiques de croissance de la ferrite pour différentes épaisseurs d’interface  $\delta$  dans l’alliage Fe-C-Mn étudié par Thuillier [82], et évolution du plateau  $z_\alpha$  avec le Péclet (encart).

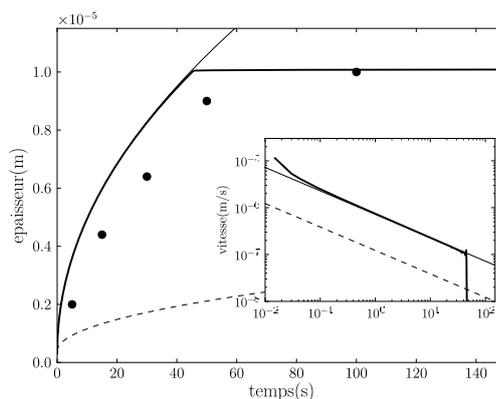


Fig. 3.26 – Cinétique de croissance de la ferrite (vitesse en encart) dans l’alliage étudié par Thuillier [82] : expériences (points) ; champ de phase avec  $\delta = 44$  nm (ligne épaisse) ; solutions analytiques en paraéquilibre (trait fin) et en mode NPLE (pointillés).

nm. Nous avons reporté l’évolution temporelle de la composition  $c_i^{\gamma}$  à l’interface du côté austénite sur la section isotherme du diagramme Fe-C-Mn de la figure 3.27. Cette évolution est similaire à celle que nous avons relevée à la section 3.4.1. La croissance commence en paraéquilibre, tout du moins très proche du paraéquilibre comme l’atteste l’encart de la figure 3.27. L’interpolation des profils de manganèse pour obtenir  $c_i^{\gamma}$  étant délicate aux premiers instants, nous avons reporté dans l’encart à la fois les compositions issues de l’interpolation avec des triangles blancs, et les compositions en prenant les maxima des profils en manganèse avec des points noirs. Comme attendu, les deux ensembles de points se rejoignent à mesure que la transformation progresse et que le pic en manganèse s’établit. La transition brutale entre le régime de paraéquilibre et le plateau de pseudoéquilibre, observée sur la figure 3.26 à 45 s, correspond au changement rapide de conode opérative qui migre vers la conode LEMP (carrés noirs).

Cependant, l’interaction du champ de diffusion du carbone avec la frontière du système (Fig. 3.28a) déplace la composition de l’austénite, loin de l’interface, du point blanc au point rouge. La conode LEMP se déplace corrélativement des carrés noirs aux carrés rouges. Durant cette étape, le pic de manganèse se développe fortement à l’interface (Fig. 3.28b). Bien que nos résultats soient en bon accord avec les expériences de Thuillier, il apparaît que la taille d’interface de 44 nm est bien trop petite pour entreprendre des calculs 2D sur des systèmes présentant

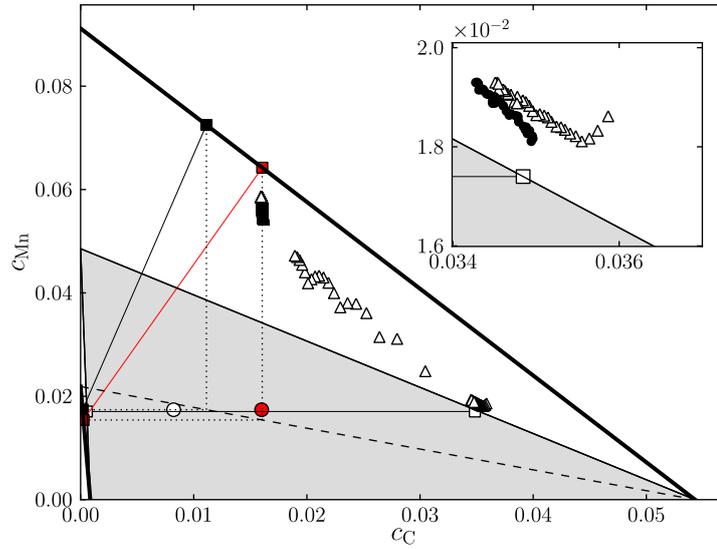


Fig. 3.27 – Section isotherme à 700 ° C du diagramme Fe-C-Mn : La composition de l'austénite est repérée par un point blanc au début de la transformation, et par un point rouge à la fin du calcul. Les conodes opératives correspondant à ces compositions sont repérées par leurs extrémités (carrés blancs et rouges), et les lignes associées de partition nulle apparaissent en pointillés.

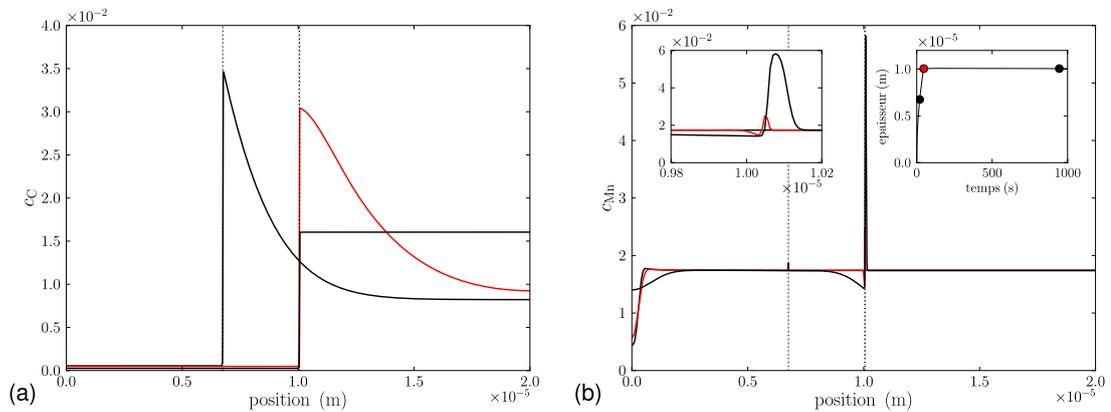


Fig. 3.28 – Profils en carbone (a) et en manganèse (b) aux temps suivants : 19,5 s, 46,5 s, 945 s, indiqués également par des ronds noirs dans l'encart reproduisant l'évolution de la taille de la figure 3.26. L'interface diffuse est repérée par une zone grisée centrés en  $\phi = 0,5$  (pointillés).

plusieurs grains d'austénite, comme nous le ferons au chapitre suivant. Nous avons donc analysé la transition entre paraéquilibre et plateau de pseudo-équilibre en suivant la démarche proposée plus haut pour les différentes épaisseurs étudiées (Fig. 3.25). Nous avons suivi l'évolution du coefficient de partage  $k$  en fonction du nombre de Péclet interfacial au cours de la transformation.

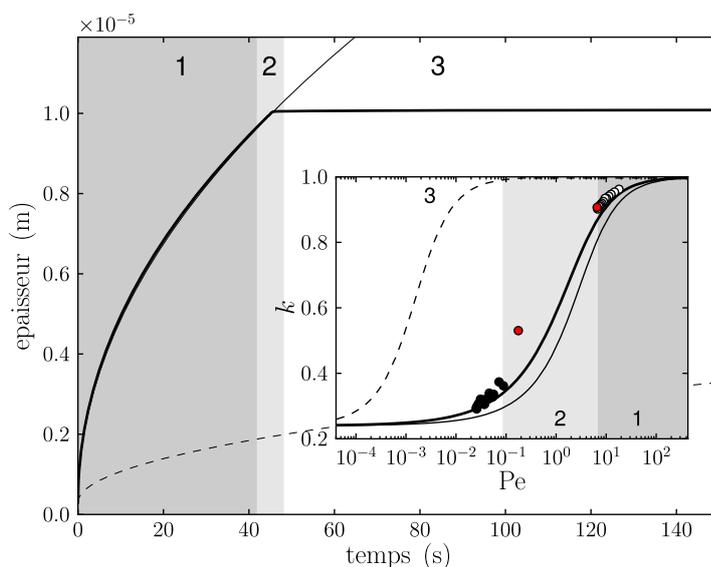


Fig. 3.29 – Épaisseur en fonction du temps, et coefficient de partage  $k$  en fonction du nombre de Péclet  $Pe$ .

La figure 3.29 présente à titre illustratif l'évolution de  $k$  pour  $\delta = 44$  nm, ainsi que la solution du problème stationnaire (annexe F). Pour toutes les épaisseurs  $\delta < \delta_c$ , la transition brutale du régime de paraéquilibre survient pour des valeurs de Péclet comprises entre 5 et 10. En effet, au dessus d'une valeur que nous désignerons par  $Pe_t$ , la croissance se déroule sans partition du manganèse ( $k \sim 1$ ), c'est-à-dire en paraéquilibre. Pour  $Pe < Pe_t$ , l'interface évolue rapidement vers l'équilibre ( $k \sim k_{eq}$ ). La dispersion des valeurs de  $Pe_t$  avec  $\delta$  provient de la difficulté de déterminer une concentration en manganèse à l'interface du côté ferrite lorsque la transition a lieu. En effet, comme le montre la figure 3.30, on voit apparaître des oscillations de concentration sur le profil de concentration en manganèse, en amont de l'interface, d'autant plus prononcées que celle-ci est épaisse.

Ainsi, pour  $\delta < \delta_c$ , la position du plateau est déterminée par les propriétés intrinsèques de l'interface au travers du nombre de Péclet critique  $Pe_t$ . La signification de ce nombre adimensionnel, déjà utilisé par Hutchinson et coll. [81] dans un modèle « sharp interface » est claire : il s'agit du rapport entre le temps car-

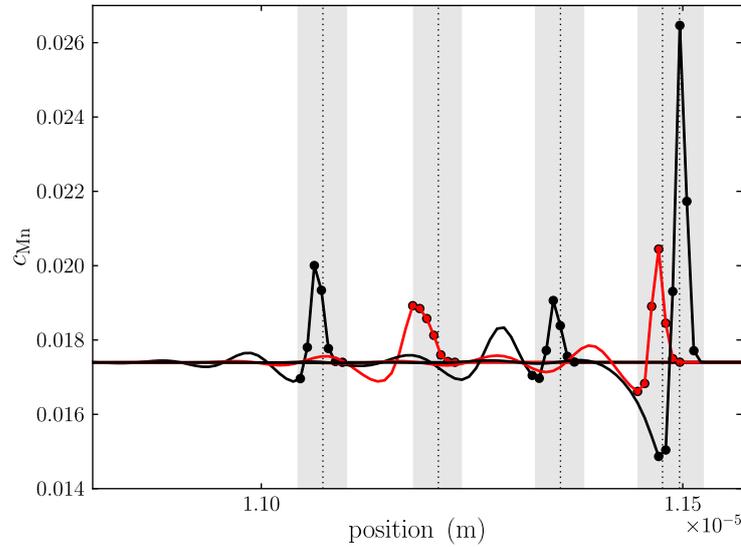


Fig. 3.30 – Profils de concentration en Mn autour de l'interface (zone grisée) lorsque celle-ci s'approche de  $z_\alpha$ .

actéristique relatif à la diffusion du manganèse à travers l'interface, et celui associé au mouvement de l'interface  $\delta/v$ . Lorsque  $Pe > Pe_t$ , l'interface est trop rapide pour que la diffusion du manganèse puisse s'opérer et conduire à l'établissement d'un équilibre local entre les deux côtés de l'interface. Au contraire, lorsque  $Pe < Pe_t$ , l'interface se déplace suffisamment lentement pour que l'équilibre s'y instaure. En régime de paraéquilibre, la croissance suit une loi parabolique du type :

$$z = K\sqrt{t}$$

où  $z$  est l'épaisseur de la ferrite et  $K$  une constante, fonction de la concentration de l'austénite et de la diffusivité.

On peut donc aisément relier la vitesse de l'interface à l'épaisseur du précipité :

$$v = \frac{K^2}{2z}$$

Le nombre de Péclet devient donc :

$$Pe = \frac{K^2 \delta}{4D z}$$

Lorsqu'il existe une valeur critique du Péclet  $Pe_t$ , c'est-à-dire pour  $\delta < \delta_c$ , la position  $z_\alpha$  du palier de pseudo-équilibre varie linéairement avec l'épaisseur de

l'interface :

$$z_\alpha = \frac{K^2 \delta}{4D \text{Pe}_t} \quad (3.10)$$

C'est ce qu'on observe dans l'encart de la figure 3.25 et qu'on devine pour le système Fe-C-Ni dans l'encart de la figure 3.23.

La raison pour laquelle les propriétés intrinsèques de l'interface ne sélectionnent plus le plateau de pseudo-équilibre lorsque  $\delta > \delta_c$  apparaît maintenant clairement : la taille du système impose la transition vers le plateau, très proche du paraéquilibre, avant que le Péclet critique  $\text{Pe}_t$  ne soit atteint. Dans ce cas, comme nous l'avons vu avec les calculs préliminaires sur le système Fe-C-Mn à la section 3.4.1, la transition s'opère plus progressivement, pilotée par l'interaction du champ de diffusion du carbone avec la frontière du système.

Fort de cette analyse, nous avons entrepris de modifier la diffusivité du manganèse dans l'interface de telle sorte que le plateau de pseudo-équilibre reste à la même valeur  $z_\alpha$  quelle que soit la valeur de  $\delta < \delta_c$ . Pour cela, il suffit que la transition s'opère pour une vitesse de croissance donnée  $v = 2\text{Pe}_t D^\alpha / \delta$ . Le rapport  $\text{Pe}_t D^\alpha / \delta$  doit donc rester constant. Il est évidemment difficile d'envisager de modifier  $D^\alpha$  sans que cela n'influence la cinétique de la transformation, notamment lorsqu'il existe des gradients de concentration en Mn dans la ferrite. Nous avons donc modifié la diffusivité du manganèse uniquement dans l'interface en localisant la correction de la façon suivante :

$$D^* = D (1 + D_w g) \quad (3.11)$$

où  $D$  est la diffusivité exprimée par l'une des interpolations du tableau C.1,  $g$  est la même fonction « double puits » que celle entrant dans l'énergie libre Éq. (2.12), et  $D_w$  est l'amplitude relative de l'accélération.

Nous avons réalisé une série de calculs faisant varier l'épaisseur d'interface  $\delta$  et  $D_w$  afin de trouver tous les couples permettant d'obtenir la même épaisseur  $z_\alpha$  de pseudo-équilibre. Ces couples sont reportés sur la figure 3.31.  $D_w$  augmente avec  $\delta$  : en effet, lorsqu'on augmente l'épaisseur d'interface, la distance à franchir pour les atomes de Mn s'accroît. Pour conserver les mêmes temps caractéristiques, il faut accélérer conjointement la diffusion dans l'interface. Si nous avions changé  $D^\alpha$  et tracé  $D^\alpha$  en fonction de  $\delta$ , nous aurions obtenu une droite de pente  $K^2 / (4z_\alpha \text{Pe}_t)$ , conformément à l'équation 3.10. Le comportement de  $D_w$  est cependant moins trivial en raison de la localisation de la correction et de sa non-linéarité avec  $\phi$ .

Enfin, il faut noter que nous n'avons recherché que des valeurs de  $D_w$  supérieures à 0, notre objectif étant d'épaissir l'interface afin de pouvoir réaliser des calculs 2D. Cependant, il pourrait être instructif d'entreprendre des calculs pour des tailles inférieures à  $\delta = 44$  nm. En effet, pour une épaisseur physique d'au plus quelques nanomètres, la correction  $D_w$  qu'il faudrait ajouter pour reproduire les résultats

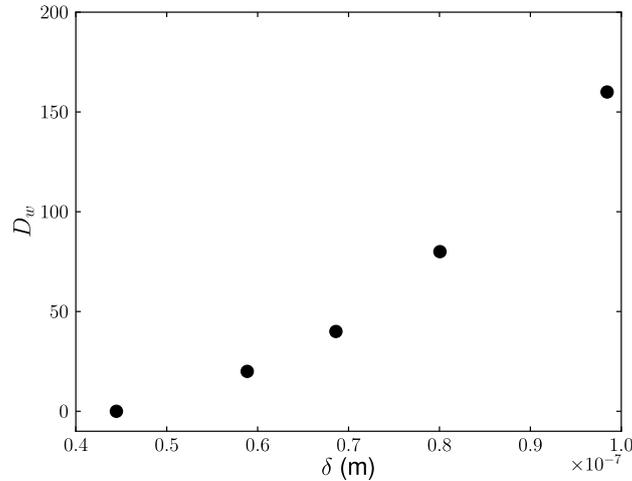


Fig. 3.31 – Correction  $D_w$  de la diffusivité du Mn dans l'interface en fonction de l'épaisseur  $\delta$  de l'interface.

de Thuillier serait négative d'après la tendance dégagée par la figure 3.31. La diffusivité réelle du manganèse dans l'interface  $\alpha/\gamma$  serait bien plus faible qu'en volume. Cette conclusion est cohérente avec les travaux très récents de Zurob et coll. [26] qui mettent en évidence un comportement particulier du manganèse dans l'interface. Alors que dans le système Fe-C-Ni on observe le paraéquilibre aux plus basses températures et le mode NPLE aux plus hautes, ces auteurs ont relevé le comportement inverse dans le système Fe-C-Mn. Ils attribuent cette inversion à un effet de ségrégation de Mn dans l'interface. Nos analyses semblent en accord avec ces résultats. En effet, contrairement au système Fe-C-Ni pour lequel une correction très faible de la diffusivité du Ni devrait être introduite (§3.4.2.1), le système Fe-C-Mn nécessite une correction non négligeable. Afin de pouvoir reproduire les cinétiques mesurées par Zurob et coll. [73], l'étude que nous venons de mener suggère qu'il faudrait soit introduire une diminution de  $D_w$  avec la température, soit étudier l'influence des termes non diagonaux dans la matrice des mobilités (faisant ainsi dépendre le transport du manganèse de la teneur en carbone).

---

## Conclusion

Nous avons tout d'abord étudié le comportement de notre modèle dans des situations d'équilibre, où celui-ci est affecté par la courbure des précipités et par la présence de joints de grain de la phase parente. Des expériences numériques nous ont permis de nous assurer que le modèle retrouve bien les relations classiques de la littérature (relation de Gibbs-Thomson et relation de Young-Laplace).

Par la suite, nous avons montré que notre modèle reproduit de manière satisfaisante les cinétiques prédites par les modèles « sharp interface » dans les systèmes binaires Fe-C et Fe-Mn.

Dans le cas des alliages ternaires Fe-C-X, alors que ces modèles « sharp interface » sont incapables de rendre compte des cinétiques mesurées, notre modèle s'est révélé suffisamment riche pour prédire les transitions entre différents régimes de croissance, observées expérimentalement dans la littérature. Notamment, une analyse poussée de la transition paraéquilibre/NPLE nous a permis de mettre en évidence le rôle particulier de l'épaisseur d'interface dans notre modèle. Alors qu'au-dessus d'une épaisseur critique, la transition est relativement douce et contrôlée par la taille de grain austénitique, en dessous la transition est brutale et contrôlée par les propriétés intrinsèques de transport de l'interface. Suite à ces observations, nous avons déterminé les épaisseurs d'interface qui reproduisent le mieux les transitions expérimentales dans les systèmes Fe-C-Ni et Fe-C-Mn. Nous avons alors proposé de modifier la diffusivité du manganèse dans l'interface pour pouvoir réaliser des calculs avec des épaisseurs d'interface différentes, en préparation de calculs 2D.

Enfin, les tendances dégagées par nos calculs sont cohérentes avec les interprétations très récentes de Zurob et coll. [26] des cinétiques expérimentales : le manganèse interagirait avec l'interface  $\alpha/\gamma$ , bien plus que le nickel.



## 4 Structures en bandes

---

Dans ce chapitre, nous appliquons notre modèle à la croissance de la ferrite allotriomorphe dans des polycristaux d'austénite présentant des ségrégations périodiques en manganèse, afin de mieux comprendre la formation de bandes de martensite dans les aciers Dual-Phase.

Nous allons donc en premier lieu résumer les travaux antérieurs proposant des pistes pour comprendre comment se forment les structures en bandes dans ces aciers. Nous rappellerons également certains résultats très récents obtenus lors d'une étude expérimentale qui s'est déroulée parallèlement au Laboratoire d'Étude des Textures et Application aux Matériaux (LETAM, Université de Metz).

Enfin, nous présenterons une investigation par champ de phase d'un certain nombre de paramètres susceptibles d'influencer la formation de bandes de ferrite.

## 4.1 Structure en bandes

La microstructure des aciers Dual-Phase est généralement constituée de ferrite et de martensite. Ces deux phases sont formées de manière séquentielle, avec tout d'abord la formation de ferrite lors du refroidissement, puis la formation de martensite à partir de l'austénite restante. La répartition et la morphologie de la ferrite peuvent varier en fonction des paramètres du procédé et de la composition chimique de l'acier. L'apparition des structures en bandes est principalement liée aux microstructures de solidification, et notamment aux microségrégations qui y sont associées. En effet, au cours de la solidification de la ferrite  $\delta$ , la partition de l'élément d'alliage est telle que les concentrations en manganèse, silicium sont plus élevées dans la phase liquide. Ainsi, dans le cas des structures de solidification dendritiques, le liquide interdendritique sera enrichi par ces éléments d'addition.

Dans le cas d'une structure de solidification colonnaire, cette partition conduit à des zones ségréguées en forme de bandes qui sont retenues lors de la transformation solide/solide  $\delta \rightarrow \gamma$ . Ces ségrégations vont influencer le processus de formation de la ferrite lors de la transformation  $\alpha/\gamma$ , tant au niveau de la germination que de la croissance de la ferrite. Ainsi, dans le cas du système Fe-C-Mn, on retrouve des films continus d'îlots de martensite dans les bandes riches en manganèse car ce dernier est un élément qui stabilise l'austénite. La compréhension du mécanisme de formation de ces bandes est d'un grand intérêt car il apparaît que cet arrangement est néfaste aux propriétés d'endommagement de l'acier.

L'observation de structures en bandes est dépendante des conditions de traitement thermique. En effet, des refroidissements lents conduisent à une microstructure en bandes marquées alors que des refroidissements rapides tendent à effacer les bandes sans affecter les ségrégations initiales en manganèse. L'une des explications avancées par Rivera et coll. [89] est liée au processus de germination de la ferrite. En effet, lors de refroidissements rapides, les forces motrices de germination sont telles que la ferrite est susceptible de germer aussi bien dans les zones pauvres que riches en manganèse. Dans le cas de refroidissements lents, la ferrite se formera plus tôt et plus rapidement dans les régions plus pauvres en éléments gammagènes car la force motrice y est beaucoup plus élevée. Ces observations montrent que la différence relative des taux de germination de la ferrite dans les zones riches et pauvres en manganèse est un paramètre important.

Il est possible de diminuer voire d'effacer la structure en bandes par des maintiens à haute température précédant le refroidissement lent. À titre d'exemple, l'étude de Grange [90] montre que la structure en bandes peut être effacée si l'on effectue un recuit durant 600 s entre 1315 et 1345 °C. Un recuit dans cette gamme de températures a pour effet d'homogénéiser le manganèse.

La taille de grain austénitique semble jouer un rôle important dans le processus de formation des bandes. Si les grains d'austénite sont petits par rapport à la période

de ségrégation, le nombre de sites de germination est important ce qui conduit à une germination de la ferrite dans les régions de faible concentration en manganèse. À contrario, dans le cas d'une taille de grain austénitique supérieure à la période de ségrégation, la densité de sites de germination s'en trouve fortement réduite ce qui rend difficile la formation des bandes [91].

Les arguments énumérés précédemment pour expliquer le mécanisme de formation des bandes reposent essentiellement sur le processus de germination de la ferrite.

Cependant, s'il apparaît clairement que la germination de la ferrite est un processus important dans la formation de la structure en bandes, on peut se demander quel est le rôle joué par la croissance de la ferrite. À ce sujet, les travaux de B. Krebs sont instructifs [92]. Ils montrent que la structure en bandes s'intensifie au cours de la formation de la ferrite allotriomorphe à 650 °C, la ferrite croît alors préférentiellement dans les zones pauvres en manganèse. Le refroidissement antérieur au maintien à 650 °C étant lent, on peut alors envisager que la force motrice de germination de la ferrite est faible à 650 °C et donc que seule la croissance de la ferrite peut être considérée. De plus, il a été observé que dans les îlots de grandes tailles, la ferrite n'est pas allotriomorphe mais aciculaire. Cette dernière croît en relation d'orientation avec l'austénite et traverse les bandes en manganèse, diminuant ainsi fortement la structure en bandes. Cette dernière observation montre que le mécanisme de formation de la ferrite (allotriomorphe ou aciculaire) joue un rôle non négligeable dans l'établissement de la structure en bandes.

## Étude expérimentale de Krebs [92]

En parallèle à notre travail de modélisation par champ de phase sur l'influence des bandes ségréguées en manganèse sur la transformation ferritique, une étude expérimentale a été menée au Laboratoire d'Étude des Textures et Application aux Matériaux (LETAM, Université de Metz). Elle a porté sur l'effet de la température de maintien et de la vitesse de refroidissement sur la formation de bandes martensitiques. La figure 4.1 présente à titre illustratif trois microstructures obtenues durant cette étude après différents refroidissements. La ferrite y apparaît en couleurs claires.

On peut clairement constater à la vue des figures 4.1a-b que plus la vitesse de refroidissement est rapide, moins il y a tendance à la formation de bandes. Sur la figure 4.1c, l'homogénéisation réalisée à haute température permet d'effacer les zones ségréguées en manganèse et conduit à une quasi disparition de la répartition en bandes de la martensite. La figure 4.2 obtenue par Krebs montre que la fraction linéique de martensite est plus élevée dans les zones riches en manganèse.

Dans son travail de thèse, Krebs a noté la présence de deux types de ferrite. Sur la figure 4.3a, la croissance de la ferrite a suivi la ségrégation en manganèse.

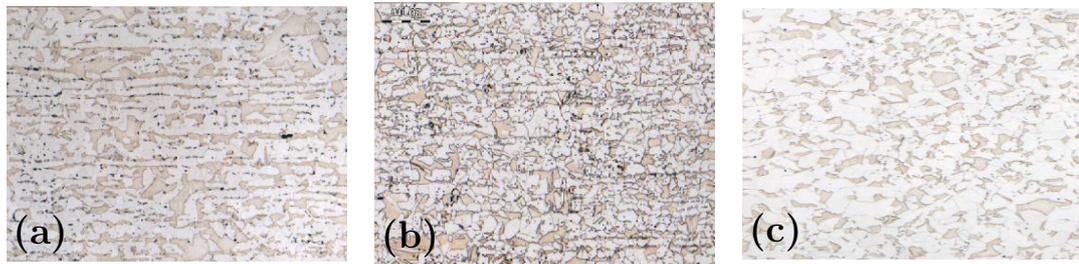


Fig. 4.1 – Répartition de la ferrite obtenue avec les traitements suivants : (a)  $870^{\circ}\text{C} - 10^{\circ}\text{C/s} - 650^{\circ}\text{C} - 20\text{ s}$ ; (b)  $870^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C/s} - 650^{\circ}\text{C} - 20\text{ s}$ ; (c)  $1200^{\circ}\text{C} - 1\text{h} + 870^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C/s} - 650^{\circ}\text{C} - 20\text{ s}$  [92].

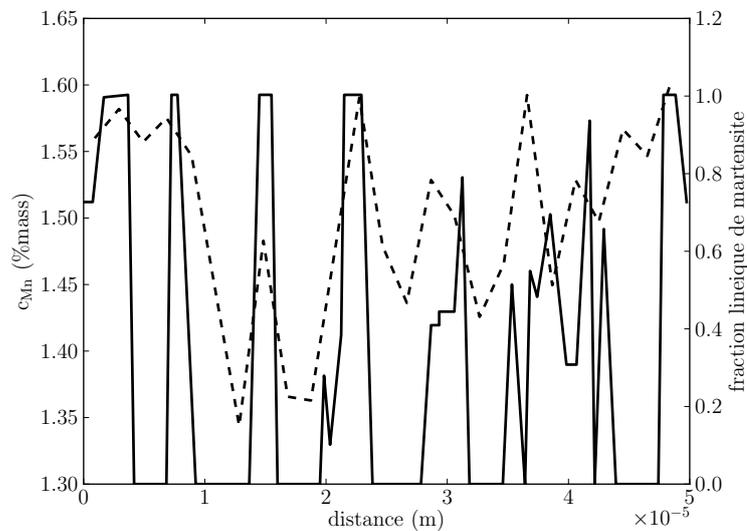


Fig. 4.2 – Profils de concentration en manganèse (pointillés) et fraction linéique de martensite (ligne continue) mesurés par [92].

Le contour noir repère le grain d'austenite sous-jacent. On remarque la périodicité de la structure ferritique qui pendant la croissance a traversé le grain et suit la périodicité de la ségrégation en manganèse. On n'observe pas de relations d'orientation particulières entre la ferrite et les grains d'austénite. À l'inverse, sur les figures 4.3b-c, en dépit de la présence de ferrite répartie en bandes, il n'y a pas eu à l'intérieur du grain austénitique considéré (en sombre sur la figure) de croissance de la ferrite suivant la ségrégation en manganèse.

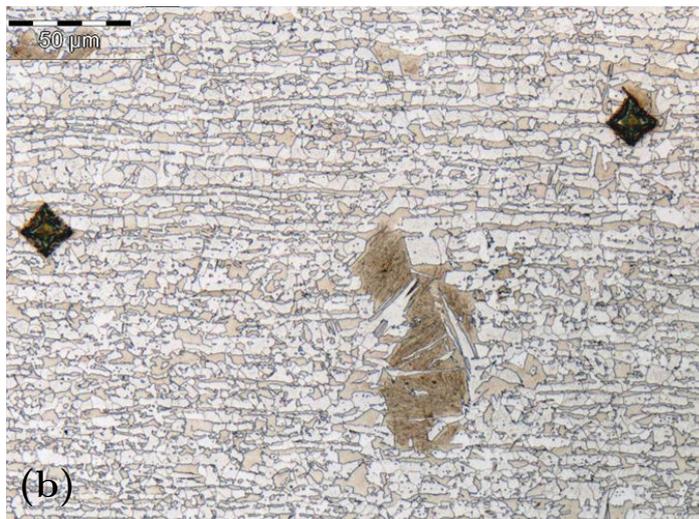


Fig. 4.3 – Micrographies (ferrite en clair) illustrant les deux types de morphologie observés dans [92].

## 4.2 Modes de transformations et hétérogénéités de concentration

La répartition de la ferrite étant fortement influencée par la présence de bandes ségréguées en manganèse, nous avons donc simulé la croissance de la ferrite dans un milieu présentant des hétérogénéités de concentration en manganèse. La composition de l'alliage correspond à celle de l'alliage étudié dans la section précédente concernant les expérimentations de Thuillier. Cette composition est proche de celle de certains produits d'Arcelor-Mittal présentant une structure en bandes. Pour modéliser la ségrégation, nous avons appliqué un champ sinusoïdal de concentration initiale en manganèse défini par :

$$c_{\text{Mn}}(y) = c_{\text{Mn}}^0 + \Delta c_{\text{Mn}} \sin(2\pi y/\lambda) \quad (4.1)$$

où  $y$  est l'une des directions de l'espace,  $\lambda$  la période de ségrégation,  $\Delta c_{\text{Mn}}$  son amplitude, et  $c_{\text{Mn}}^0$  est associée à la concentration moyenne en Mn de l'alliage. Ce champ de concentration initial est illustré figure 4.5. Les couleurs sombres correspondent aux zones ségréguées négativement en manganèse, et les couleurs claires aux zones ségréguées positivement. Les deux disques noirs aux coins inférieurs correspondent à deux précipités de ferrite dans lesquels nous avons imposé les concentrations d'équilibre à 700 °C pour des raisons numériques. Nous avons décidé d'utiliser les valeurs de 0,8% et 1,6% pour  $\Delta c_{\text{Mn}}$  en nous appuyant sur les observations expérimentales de [93]. Les extrema du champ de concentration en manganèse sont de 1,34% et 2,14% pour  $\Delta c_{\text{Mn}} = 0,8\%$  ; de 0,94% et 2,54% pour  $\Delta c_{\text{Mn}} = 1,6\%$  (% molaires). Nous avons réalisé différentes simulations dans un système 1D dont les caractéristiques géométriques sont résumées dans le tableau 4.1, pour les cas du tableau 4.3 subissant les traitements décrits dans le tableau 4.2.

$L$	( $\mu\text{m}$ )	20
noeuds		2700
$\Delta x$	(nm)	7,22
$\delta$	(nm)	44,4

Tab. 4.1 – Paramètres géométriques utilisés pour les calculs 1D.

$T$	(°C)	700
$t_{\text{max}}$	(s)	85
$\Delta t$	(s)	$10^{-4}$

Tab. 4.2 – Paramètres du traitement thermique utilisés dans les calculs 1D.

Les cinétiques obtenues pour les alliages  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  sont représentées sur la figure 4.4. Nous pouvons constater que pour les alliages avec de fortes concentrations en manganèse (cas  $b$  et  $d$ ), la cinétique de croissance est plus lente et le taux

	Alliage	C (%.mol)	Mn (%.mol)	
$\Delta c_{\text{Mn}} = 0,8\%$	<i>a</i>	0,822	1,34	min
	<i>b</i>	0,822	2,14	max
$\Delta c_{\text{Mn}} = 1,6\%$	<i>c</i>	0,822	0,94	min
	<i>d</i>	0,822	2,54	max

Tab. 4.3 – Concentrations nominales utilisées pour les calculs 1D.

de ferrite formée faible. A l'opposé, pour les alliages avec de faibles concentrations en manganèse (cas *a* et *c*), la cinétique de croissance est rapide et le taux de ferrite formé important. En dépit d'une taille d'interface commune, nous pouvons constater que les modes de croissance diffèrent suivant les concentrations initiales. L'étude approfondie du sujet menée au chapitre précédent nous permet de conclure que les cas *a* et *c* suivent des modes de croissance proches du paraéquilibre. Dans les cas *b* et *d*, le mode de croissance est proche du NPLE. Ainsi, la croissance de la ferrite est localisée préférentiellement dans les bandes ségréguées négativement et fortement ralentie dans les bandes ségréguées positivement.

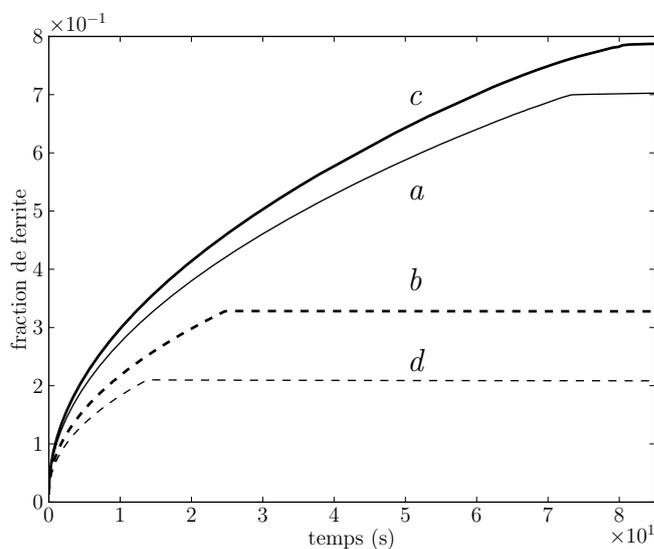


Fig. 4.4 – Cinétiques dans les alliages du tableau 4.3 lors d'un traitement isotherme à 700 ° C pendant 85 s.

### 4.3 Interactions joints de grain et bandes ségrégées

Pour comprendre l'influence de la ségrégation en manganèse sur la répartition de la ferrite nous avons étudié sa croissance dans une configuration simple à analyser. Nous avons considéré un système carré, sur le bord inférieur duquel nous avons placé un joint de grain horizontal (Fig. 4.5). Deux précipités de ferrite sont disposés dans les coins inférieurs, le long du joint de grain, de part et d'autre de la bande ségrégée verticale. Les paramètres géométriques sont donnés dans le tableau 4.5.

Nous avons choisi d'étudier trois configurations. Ces configurations présentent des énergies de joint de grain et des intensités de ségrégation différentes, reportées dans le tableau 4.4. Le temps et la température de traitement sont indiqués dans le tableau 4.6.

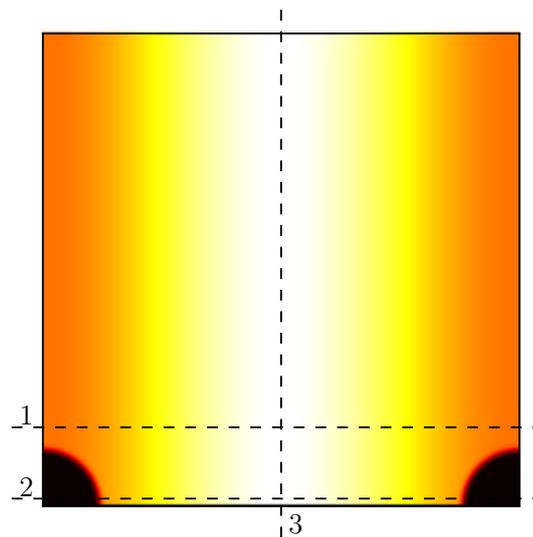


Fig. 4.5 – Champ de concentration initial en Mn.

Les évolutions de la microstructure de la ferrite au cours de sa croissance sont représentées sur les figures 4.6a-c, pour les cas *a*, *b* et *c* (Tab. 4.4). Pour une ségrégation modérée et une énergie de joint de grain de  $0,42 \text{ J/m}^2$  (Fig. 4.6b), les précipités de ferrite croissent dans les bandes ségrégées négativement. De plus, la ferrite croît le long du joint de grain, avec un mouillage complet après 1,2 s ; cette croissance le long du joint permet à la ferrite de traverser localement la bande ségrégée positivement. En doublant l'intensité de ségrégation (Fig. 4.6c), la bande

Cas	$\sigma_{\gamma\gamma}$ (J/m <sup>2</sup> )	$\Delta c_{\text{Mn}}$ (%mol.)
<i>a</i>	0	0,8
<i>b</i>	0,42	0,8
<i>c</i>	0,42	1,6

Tab. 4.4 – Concentrations nominales et énergies de joint de grain.

$L$	( $\mu\text{m}^2$ )	$5 \times 5$
noeuds		$675 \times 675$
$\Delta x$	(nm)	7,22
$\delta$	(nm)	44,4

Tab. 4.5 – Paramètres géométriques.

$T$	( $^{\circ}\text{C}$ )	700
$t_{\text{max}}$	(s)	10
$\Delta t$	(s)	$10^{-4}$

Tab. 4.6 – Paramètres du traitement thermique.

ségréguée positivement limite le mouillage le long du joint de grain. Dans le cas de la figure 4.6a, la ségrégation est maintenue à  $\Delta c_{\text{Mn}} = 0,8\%$  mais l'effet du joint de grain est supprimé. La ferrite reste confinée aux zones ségréguées négativement.

Afin d'analyser plus précisément les résultats obtenus, nous avons tracé des profils de concentration le long des directions repérées par des lignes pointillées sur la figure 4.5 : la première est disposée horizontalement et traverse la bande ségréguée à  $0,75 \mu\text{m}$  du bord inférieur. La seconde, parallèle à la précédente, traverse les germes initiaux à  $0,05 \mu\text{m}$  du bord inférieur. Enfin, la troisième s'étend verticalement le long du maximum de la bande ségréguée. L'ensemble des profils de concentration en carbone et en manganèse le long de ces lignes est donné à l'annexe G. Nous ne discutons dans le corps de ce chapitre que les profils de concentration en manganèse.

Nous avons porté sur la figure 4.7 les profils de concentration suivant la ligne 1 (Fig. 4.5) pour le cas *c* (Fig. 4.6c). On peut constater qu'en début de transformation ( $t = 0,2$  s) le profil de concentration en Mn est peu marqué à l'interface  $\alpha/\gamma$ . Lorsque la transformation progresse, les pics de ségrégation à l'interface augmentent de manière significative jusqu'aux temps les plus longs. Ces évolutions de concentration caractérisent une transition de mode de croissance, avec une première étape en paraéquilibre (le profil de concentration en Mn reste sinusoïdal) jusqu'à  $t = 1,2$  s, puis un ralentissement de la croissance dû à une croissance contrôlée par la diffusion du manganèse.

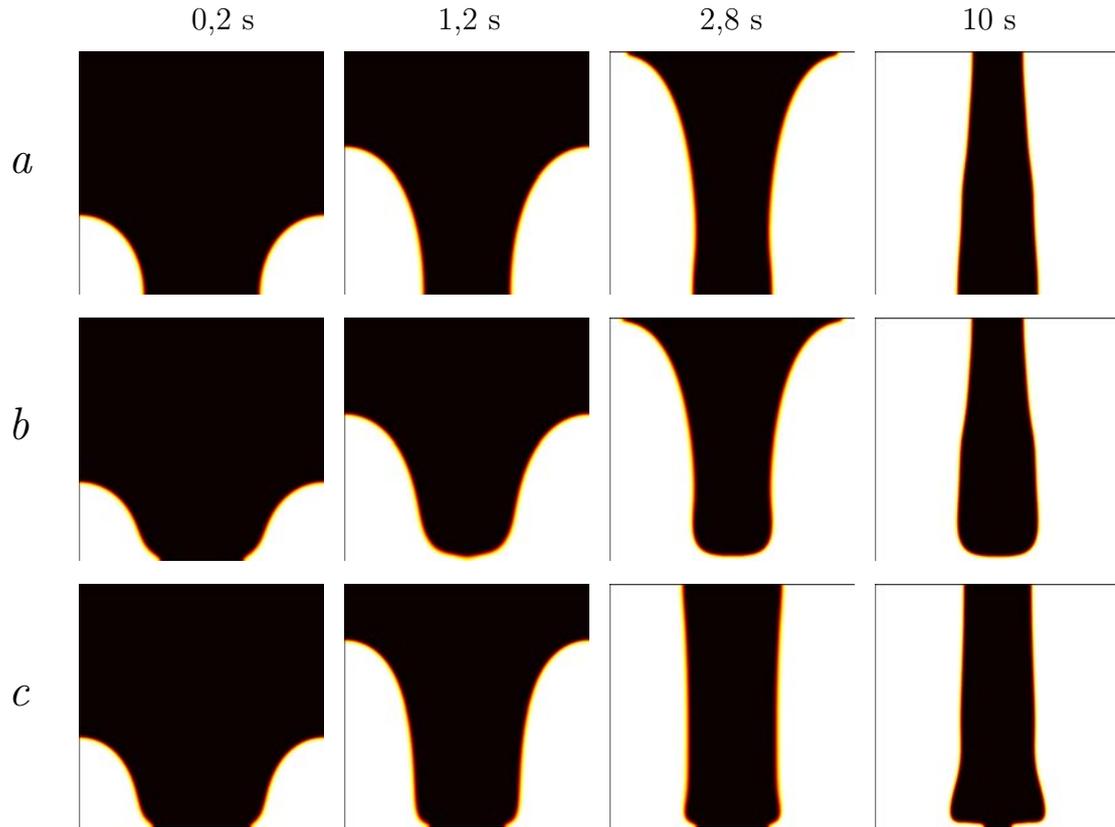


Fig. 4.6 – Répartition finale de la ferrite (en blanc) après un traitement isotherme à  $700^{\circ}\text{C}$  pour les cas du tableau 4.4.

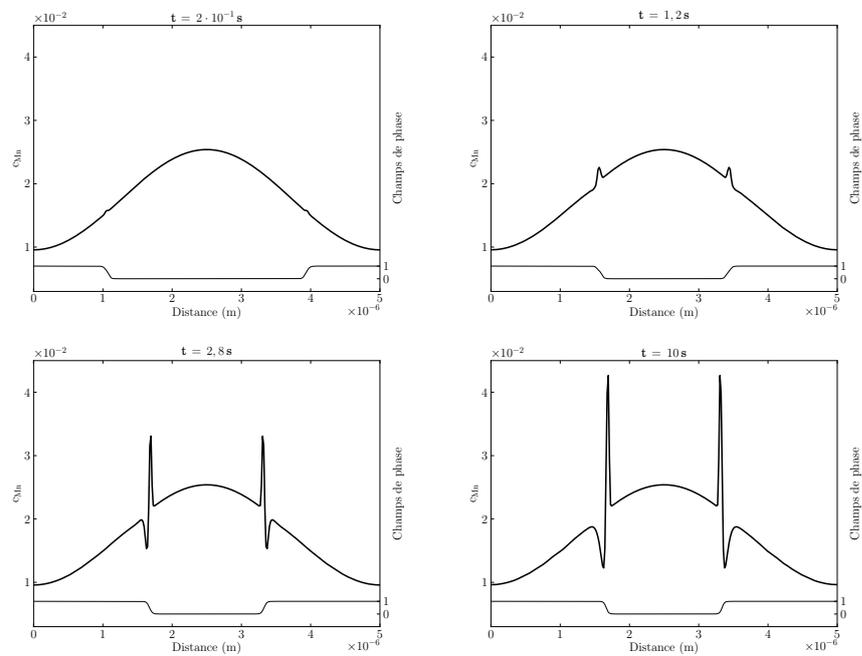


Fig. 4.7 – Évolution suivant la direction 1 (Fig. 4.5) des profils de concentration en manganèse (traits gras) et champ de phase (trait fin) pour le cas c (Fig. 4.6c).

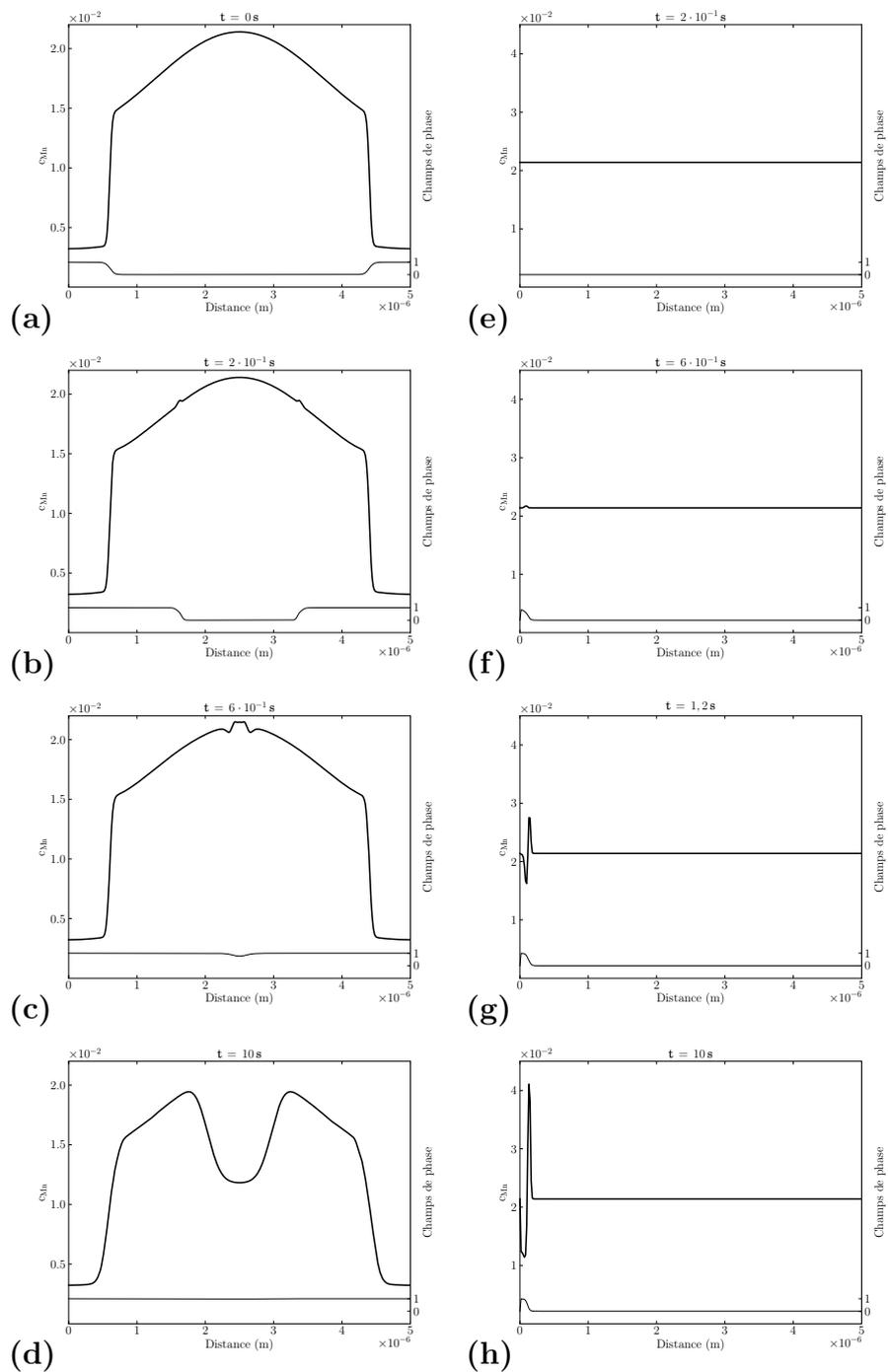


Fig. 4.8 – Évolution suivant les directions 2 (a-d) et 3 (e-h) (Fig. 4.5) des profils de concentration en manganèse (traits gras) et champ de phase (trait fin) pour le cas  $b$  (Fig. 4.6b).

Dans le cas d'une plus faible ségrégation en Mn (cas *b*, Fig. 4.6b), nous avons porté sur les figures 4.8a-d les évolutions de la concentration suivant la ligne 2, afin de traverser la zone où les germes initiaux ont été disposés, le long du joint de grain. La concentration initiale en Mn des germes de ferrite étant fixée égale à celle de l'équilibre pour des raisons de stabilité numérique, le profil initial en Mn n'est sinusoïdal que dans la zone centrale. Le profil de concentration est faiblement modifié après 0,2 et 0,6 s de croissance. Après 10 s de croissance, on constate que la ségrégation diminue dans la zone centrale, cette diminution étant liée à la croissance de la ferrite. Conjointement, on observe le développement d'un pic de ségrégation en Mn dans la direction 3, à l'interface  $\alpha/\gamma$  au niveau du joint de grain (Figs. 4.8e-h).

Ces premiers résultats montrent l'influence forte de l'énergie de joint de grain d'une part, et de l'amplitude de la ségrégation en Mn d'autre part. Une forte énergie de joint de grain va permettre la croissance de la ferrite le long du joint de grain, même dans les zones ségrégées positivement en Mn. Ce mouillage est limité lorsque l'amplitude de la ségrégation augmente ou lorsque l'énergie de joint de grain diminue. D'autre part, le mode de croissance se produit tout d'abord en paraéquilibre, puis se poursuit en mode NPLe.

## 4.4 Influence de la ségrégation et de la structure de grain

La distribution spatiale des grains d'austénite et des germes de ferrite ainsi que la période de ségrégation ont une influence sur la répartition finale de la ferrite. Pour comprendre leur influence, nous avons d'une part, fait varier la période de ségrégation pour une taille de grain donnée, et d'autre part, nous avons fait varier la taille de grain austénitique pour une ségrégation variable.

Afin de limiter les temps de calcul, nous avons utilisé une interface plus large ( $\delta = 96$  nm) que dans les calculs précédents. Pour néanmoins conserver le même comportement vis-à-vis de la transition paraéquilibré/NPLE (§3.4), nous avons accéléré la diffusion du Mn dans l'interface à l'aide de l'équation (3.11) et de la figure 3.31.

### 4.4.1 Influence de la période de ségrégation

Nous avons simulé la croissance de la ferrite dans des domaines carrés de  $10 \mu\text{m}^2$  de côté. Les grains d'austénite sont représentés par des hexagones, et les germes de ferrite sont placés au centre des faces des hexagones. La ségrégation sinusoïdale s'étend à présent le long de lignes horizontales, avec des périodes de 1, 3 et 6  $\mu\text{m}$ . Son amplitude est de 0,8%mol. Les paramètres géométriques sont donnés dans le tableau 4.7, et les paramètres de calculs dans le tableau 4.8.

$L$	( $\mu\text{m}^2$ )	$10 \times 10$
noeuds		$610 \times 610$
$\Delta x$	(nm)	16
$\delta$	(nm)	96

Tab. 4.7 – Paramètres géométriques.

$\sigma_{\gamma\gamma}$	( $\text{J}/\text{m}^2$ )	0,42
$\Delta c_{\text{Mn}}$	(%mol.)	0,8
$T$	( $^{\circ}\text{C}$ )	700
$t_{\text{max}}$	(s)	1
$\Delta t$	(s)	$10^{-4}$

Tab. 4.8 – Paramètres physiques et paramètres du traitement thermique.

La répartition de la ferrite pour ces trois périodes est représentée sur les figures 4.9a-c. Pour des étapes successives de transformation, nous avons représenté les cartes de concentration initiale en manganèse (la concentration maximale correspondant aux couleurs claires), et la position des germes, suivies des cartes de répartition de la ferrite (en blanc) au bout de 0,1 s, 0,2 s et 1 s de croissance.

Au bout d'une seconde de croissance, la ferrite et l'austénite restante sont distribuées en bandes, avec la ferrite présente dans les zones ségréguées négativement en Mn. Pour les cas *b* et *c*, présentant respectivement des périodes de 3 et 6  $\mu\text{m}$ ,

les bandes de ferrite et d'austénite sont quasi-continues (Fig. 4.9b-c). En revanche, pour la période de  $1 \mu\text{m}$  (Fig. 4.9a), nous avons certes des bandes continues de ferrite et d'austénite, mais aussi des bandes de ferrite contenant de l'austénite espacée régulièrement. Cette austénite est toujours située au cœur du grain d'austénite parent.

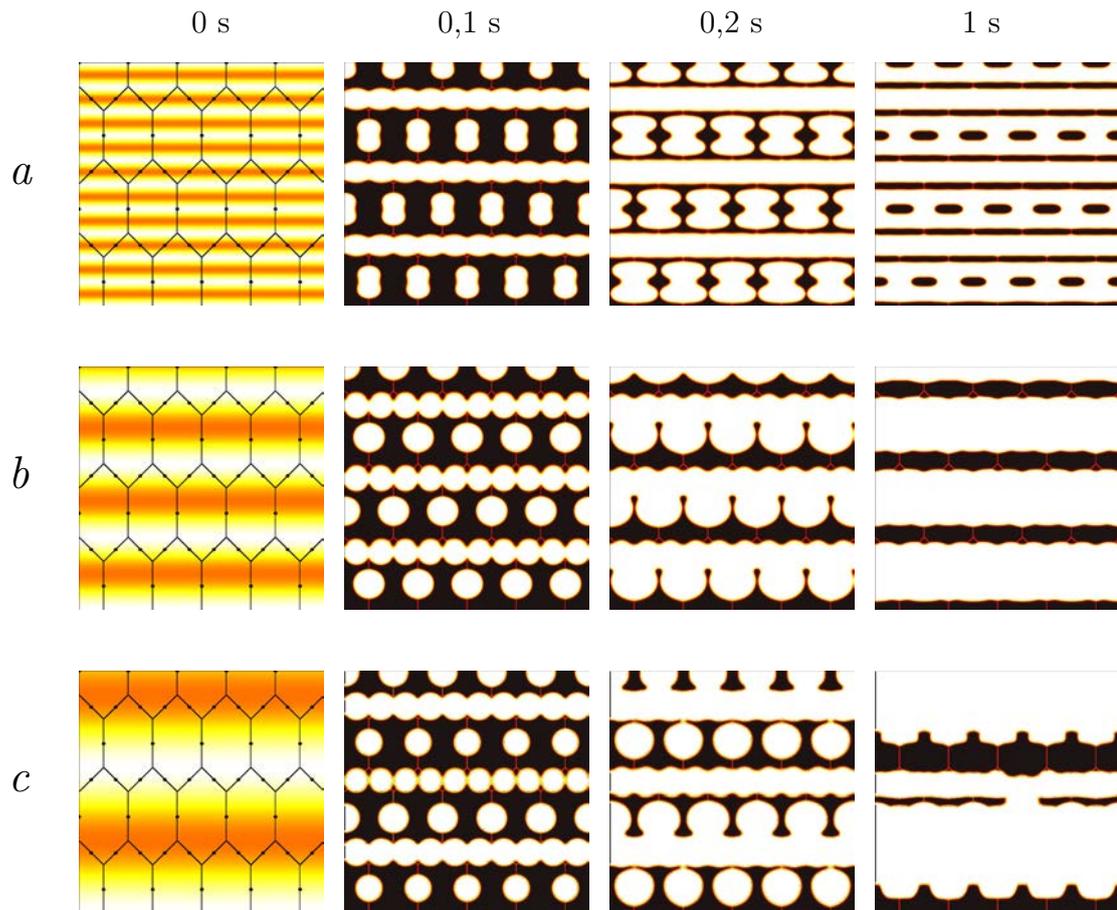


Fig. 4.9 – Répartitions initiales des grains austénitiques, des germes de ferrite et de la concentration en Mn. Répartitions de la ferrite au bout de 0,1 s, 0,2 s et 1 s de croissance ( $\Delta c_{\text{Mn}} = 0,8\%$ ).

#### 4.4.2 Influence de la taille des grains austénitiques

Les résultats présentés dans la section précédente mettent en évidence une interaction entre la taille de grain et la période de ségrégation. Afin de mieux comprendre ce phénomène, nous avons fixé la période de ségrégation à  $\lambda = 2,5 \mu\text{m}$  tout en faisant varier la taille des grains austénitiques. L'amplitude de ségrégation choisie de 0,3% est inférieure aux cas précédents, mais plus proche des amplitudes observées expérimentalement (Fig. 4.2). Les paramètres géométriques sont identiques à ceux des calculs de la section précédente (Tab. 4.7). En revanche, les paramètres de calcul sont donnés dans le tableau 4.9.

$\sigma_{\gamma\gamma}$	(J/m <sup>2</sup> )	0,42
$\Delta c_{\text{Mn}}$	(%mol.)	0,3
$T$	( ° C)	700
$t_{\text{max}}$	(s)	2
$\Delta t$	(s)	$10^{-4}$

Tab. 4.9 – Paramètres physiques et paramètres du traitement thermique.

Les microstructures initiales sont présentées sur les figures 4.10a-c. Elles diffèrent par la taille des grains (2, 4 et 8  $\mu\text{m}$ ) et la position des germes. Dans le cas *a* (taille des grains  $\gamma$  de 2  $\mu\text{m}$ ), les germes sont placés aux joints triples. Dans les deux autres cas *b* et *c*, les germes sont placés aux joints triples et le long des arêtes, afin de limiter la disparité des densités de germes entre les trois cas.

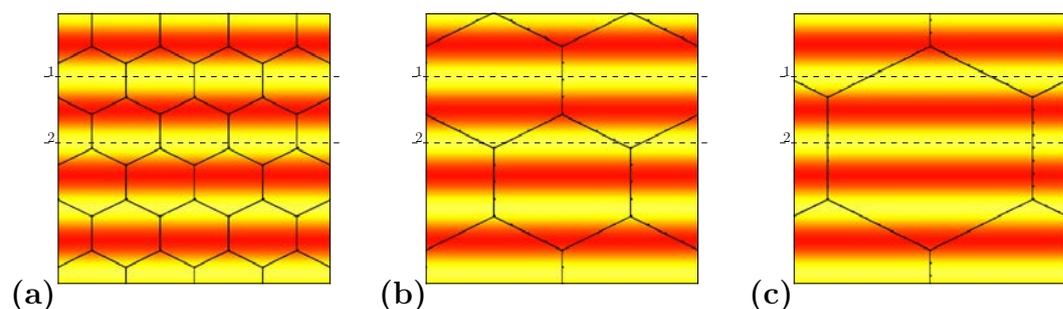


Fig. 4.10 – Microstructures austénitiques initiales et ségrégation initiale en Mn : (a) 2  $\mu\text{m}$ , (b) 4  $\mu\text{m}$  et (c) 8  $\mu\text{m}$ .

Les évolutions de répartition de la ferrite après différents temps de croissance sont présentées sur les figures 4.11, pour les trois tailles de grain.

Dans les trois cas, nous constatons que l'austénite, après le temps de croissance le plus long, se situe dans les bandes ségréguées.

Pour une taille de grain de  $8 \mu\text{m}$  (Fig. 4.11c), les îlots d'austénite sont répartis de manière non uniforme dans les bandes. En effet, on observe une plus forte proportion d'austénite dans la bande située au centre du grain d'austénite parent. Les bandes ségréguées positivement et situées en dessous et au-dessus de la bande ségréguée centrale possèdent une fraction d'austénite moindre.

Ceci peut s'expliquer par l'effet couplé (*i*) des bandes ségréguées négativement situées de part et d'autre de la bande centrale et (*ii*) de l'énergie de joint de grain. Comme nous l'avons vu dans la section précédente, le mouillage le long du joint de grain, associé à son énergie, permet à la ferrite de traverser les bandes ségréguées. La ferrite mouille donc le joint de grain d'austénite et se développe vers l'intérieur du grain en rejetant du manganèse vers le centre. La présence de bandes ségréguées négativement permet quant-à-elle une croissance horizontale plus rapide de la ferrite dans ces zones, conduisant à recouvrir partiellement les bandes ségréguées positivement, et à avoir une austénite restante située principalement au centre du grain parent.

La morphologie résultante est la conséquence de la croissance de la ferrite dans une direction perpendiculaire aux joints de grain  $\gamma/\gamma$ , et à une croissance latérale dans les bandes ségréguées. Les profils de concentration en Mn après 2 s de croissance (Figs. 4.12) témoignent quant à eux que les modes de croissance changent en cours de processus, comme nous l'avons vu à la section §4.3. Dans les trois cas, les tailles de grain sont suffisamment petites pour promouvoir l'interaction des champs de diffusion de carbone (Figs. G.10-G.12 annexe G) avant que ne s'opère une transition vers un équilibre local à l'interface pilotée par les propriétés intrinsèques de l'interface, comme nous l'avons vu au chapitre précédent.

Pour une taille de grain austénitique de  $2 \mu\text{m}$  (Fig. 4.11a), la cinétique de transformation est plus rapide car la densité de germes de ferrite est plus importante et les longueurs de diffusion plus faibles. L'énergie de joint de grain et la faible amplitude de ségrégation permettent à la ferrite de traverser les bandes. Il en résulte que l'austénite restante se présente sous forme d'îlots, dont la taille et la distribution sont principalement liées à la taille de grain austénitique initiale, à la distribution des sites de germination et à celle des bandes de ségrégation. Un comportement assez similaire est observé pour une taille de grain austénitique de  $4 \mu\text{m}$  (Fig. 4.11b).

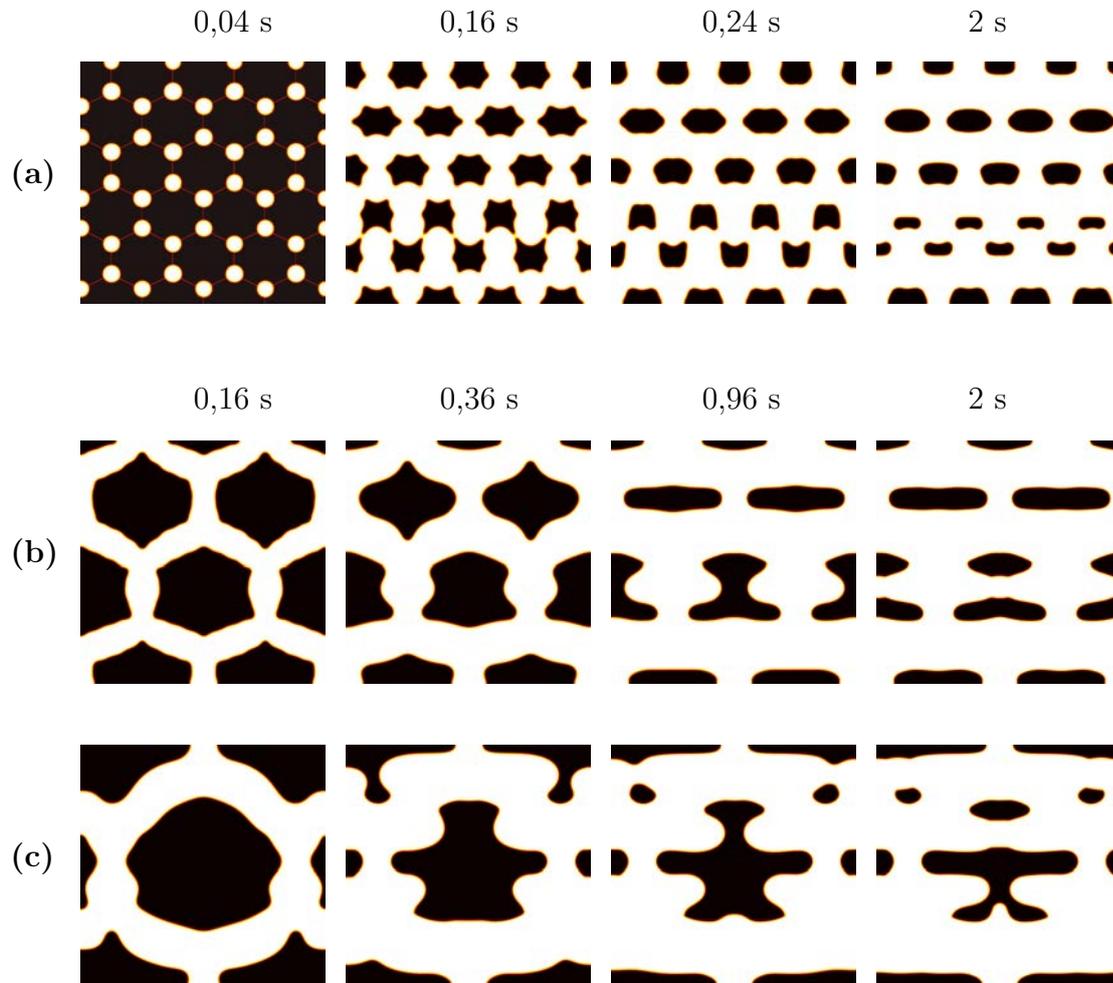


Fig. 4.11 – Répartitions de la ferrite en cours de croissance ( $\Delta c_{Mn} = 0,3\%$ ).

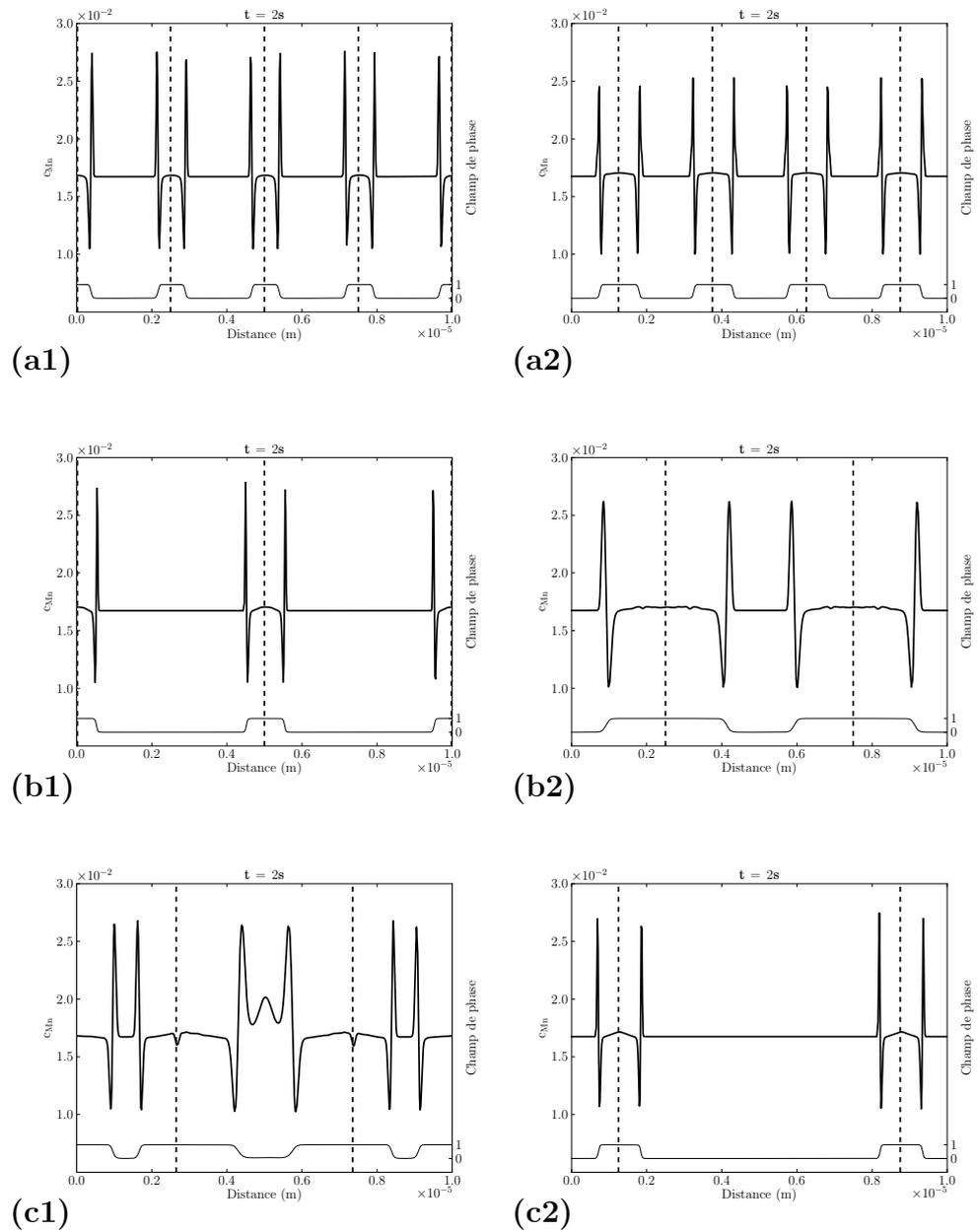


Fig. 4.12 – Profils de concentration en manganèse au bout de 2 s suivant les directions 1 (première colonne) et 2 (seconde colonne) pour les cas a, b et c (Figs. 4.10 et 4.11).

### 4.4.3 Effet de l'intensité de ségrégation

Comme nous l'avons montré dans la section 4.3, une forte ségrégation conduit à limiter le mouillage le long du joint de grain austénitique. La ferrite, ne pouvant plus traverser les bandes, croît principalement dans les zones à faible teneur en manganèse.

Pour comprendre l'influence de l'intensité de ségrégation, nous avons simulé la croissance de la ferrite pour de nouvelles configurations. Les microstructures initiales sont représentées sur les figures 4.13a-b, avec des distributions d'énergie de joints de grain respectives données par les histogrammes des figures 4.14a-b, issus d'un tirage aléatoire des orientations cristallines des grains  $\gamma$ . Les paramètres des calculs sont donnés dans les tableaux 4.10 et 4.11.

$L$	( $\mu\text{m}^2$ )	$30 \times 30$	$\sigma_{\gamma\gamma}$	( $\text{J}/\text{m}^2$ )	0,42
noeuds		$1830 \times 1830$	$\Delta c_{\text{Mn}}$	(%mol.)	0,8
$\Delta x$	(nm)	16	$T$	( $^{\circ}\text{C}$ )	700
$\delta$	(nm)	96	$t_{\text{max}}$	(s)	5
			$\Delta t$	(s)	$10^{-4}$

Tab. 4.10 – Paramètres géométriques.

Tab. 4.11 – Paramètres physiques et paramètres du traitement thermique.

Il est important de noter que l'intensité de ségrégation est beaucoup plus importante que dans le cas traité précédemment. La taille du système est de  $30 \mu\text{m}$  et la période de ségrégation de  $7 \mu\text{m}$ . La répartition de la ferrite (en blanc) et de l'austénite (en noir) obtenue après 0,2 s, 0,5 s, 1 s et 5 s est donnée sur la figure 4.15.

Les résultats obtenus mettent en exergue qu'au tout début de la transformation (0,2 s), la croissance de la ferrite est isotrope à partir des sites de germination sur les joints de grain austénitiques. Lorsque le temps de traitement augmente (0,5 s et 1 s), la croissance de la ferrite est favorisée dans les zones faiblement ségrégées en manganèse, horizontales. Les zones fortement ségrégées forment une barrière efficace à la croissance de la ferrite, comme le montrent les profils en Mn G.13b,d à l'annexe G. Seule la présence de joints de grain austénitiques constituant des « courts-circuits »<sup>1</sup> permet un franchissement des bandes ségrégées.

Les microstructures résultantes sont alors composées principalement de bandes d'austénite plus ou moins connectées entre elles. Il est aussi intéressant de noter

1. purement énergétiques. Nous n'avons pas inclus dans cette étude de diffusion accélérée le long des joints de grain, contrairement à notre étude antérieure [94].

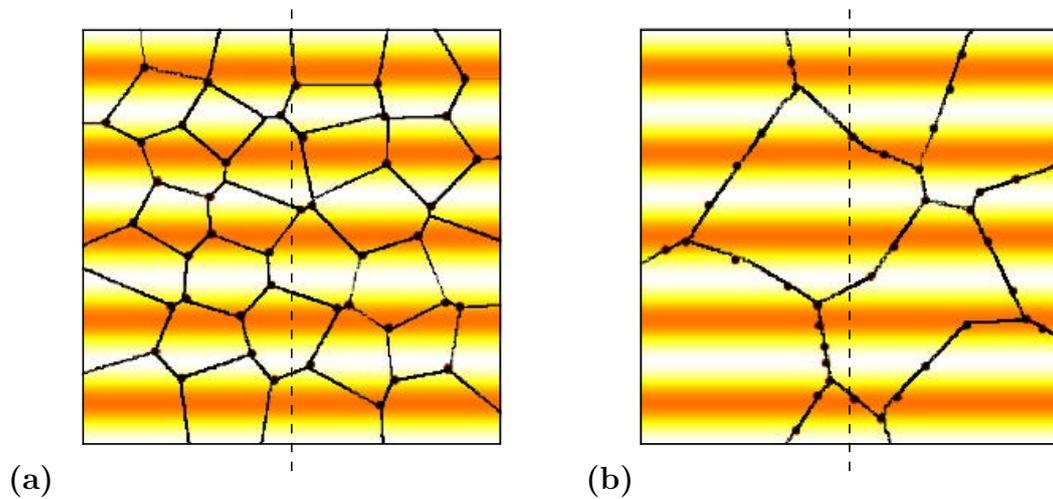


Fig. 4.13 – Microstructures austénitiques, ségrégation en Mn, et répartition des germes de ferrite initiales.

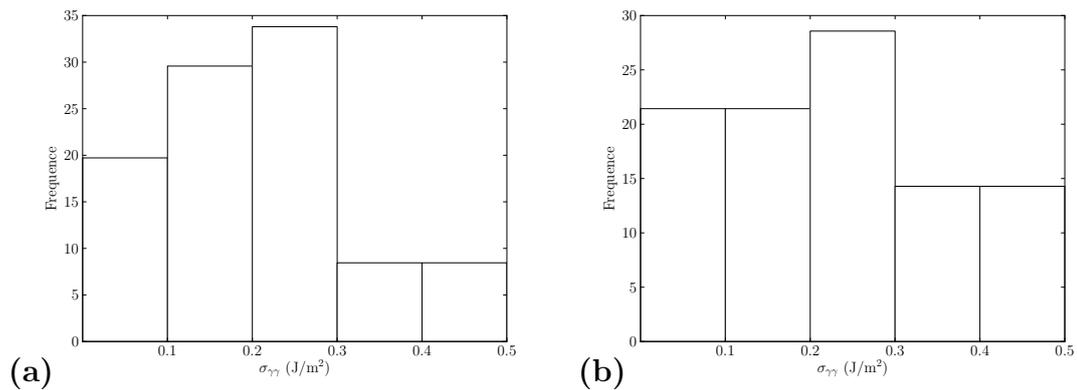


Fig. 4.14 – Distributions des énergies de joint de grain correspondant aux structures de grain  $\gamma$  des figures 4.13a-b.

que plus l'énergie de joint de grain est faible (cas a), moins la ferrite mouille le joint de grain et plus les bandes sont marquées.

Dans les deux cas, on peut constater que la répartition finale de la ferrite suit la périodicité de la ségrégation en Mn. Par conséquent, on n'observe pas d'îlots d'austénite coïncidant avec le cœur des gros grains  $\gamma$ , comme dans la section précédente.

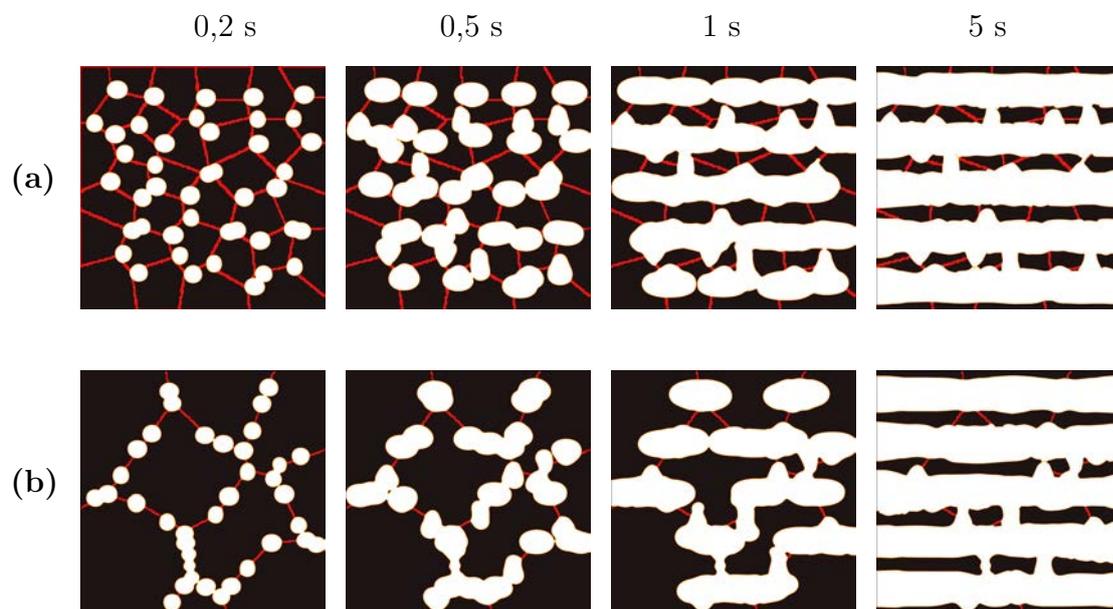


Fig. 4.15 – Répartition de la ferrite au bout de 0,2 ; 0,5 ; 1 et 5 secondes pour les cas (a) et (b) de la figure 4.13

## Conclusion

Comme nous avons pu le constater, en fin de transformation ferritique, la répartition de l'austénite restante est très fortement dépendante de la ségrégation chimique, de la taille des grains austénitiques parents, de l'énergie des joints des grains parents, enfin, de la position des sites de germination.

De manière générale, l'austénite restante se situe toujours dans les bandes ségrégées positivement en manganèse. La croissance de la ferrite se fait principalement en paraéquilibre dans les bandes ségrégées négativement, puis on observe un changement de régime de croissance, lorsque les interfaces rencontrent des ségrégations positives en manganèse. La taille des grains austénitiques peut jouer un certain rôle dans le processus suivant la période de ségrégation, et ce d'autant plus que l'amplitude des ségrégations est faible.

Le phénomène de mouillage est apparu particulièrement important. En effet, la croissance le long des joints de grain parents par mouillage est d'autant plus facile que leurs énergies sont élevées d'une part, et que l'amplitude de ségrégation est faible d'autre part. Il faut noter que ce mouillage promeut la croissance de la ferrite le long des joints même dans les zones fortement ségrégées en manganèse. En revanche, une forte ségrégation en manganèse et de faibles énergies de joint de grain peuvent limiter le mouillage.

Dans le cas des fortes amplitudes de ségrégation, on observe une répartition de la ferrite et de l'austénite en bandes alternées continues. Cette répartition est à attribuer au faible mouillage de la ferrite aux joints de grain et à sa croissance favorisée dans les zones faiblement ségrégée en manganèse.

Dans le cas des plus faibles intensités de ségrégation, l'effet de la taille de grains permet de diminuer la continuité des bandes d'austénite, voire d'obtenir une austénite située principalement dans la bande ségrégée positivement, placée au centre du grain austénitique sous-jacent (pour les plus grosses tailles). Dans ce cas, le mouillage est favorisé et la croissance de la ferrite se fait dans les zones à la fois ségrégées et non ségrégées.

# Conclusion

---

Ce travail de thèse a porté sur la modélisation par champs de phase de la croissance de la ferrite allotriomorphe dans des alliages ternaires Fe-C-X. Nous avons tout d'abord présenté les caractéristiques de la formation de la ferrite proeutectoïde, les morphologies complexes de la ferrite rencontrées dans les alliages Fe-C-Mn, ainsi que les particularités des cinétiques de transformation qui y sont rencontrées, avec des comportements différents suivant la composition de l'alliage. Cette analyse nous a conduit à construire un modèle permettant d'une part de décrire le mouillage aux joints des grains austénitiques, d'autre part de prédire les différents modes de croissance pouvant se produire ainsi que les transitions d'un mode à l'autre.

Nous avons ensuite décrit le modèle de champ de phases développé pour étudier la croissance au cours de la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  dans des aciers ternaires. Pour tenir compte des sites de germination hétérogène de la ferrite, nous avons considéré une population de joints de grain d'austénite, ayant une distribution statistique d'énergies de joint. Cette description de la structure parente est primordiale pour l'étude de la formation des structures en bande.

Nous avons appliqué notre modèle à la croissance de la ferrite dans les alliages Fe-C, Fe-Mn, Fe-C-Mn et Fe-C-Ni. Dans le cas des alliages binaires, nous avons constaté que les prédictions de notre modèle étaient en accord avec les prédictions de modèles « sharp interface » analytique et numérique existants. Néanmoins, les prédictions divergent pour les alliages Fe-C-X. Les modèles « sharp interface » utilisés pour nos comparaisons sont en effet incapables de décrire correctement les particularités cinétiques des transformations de phase dans ces systèmes. Au contraire, le modèle de champ de phases mis en place conduit à une meilleure description des cinétiques moyennant une calibration judicieuse de la taille numérique de l'interface.

Nous avons également pris en compte l'influence de la désorientation des grains d'austénite sous-jacents sur le mouillage de la ferrite, que nous avons calibré à l'aide d'expériences numériques.

L'analyse des résultats concernant la formation de structures en bande montre que les prédictions du modèle de champ de phases s'accordent qualitativement avec les observations expérimentales. Ces résultats montrent que la croissance joue un rôle essentiel sur la morphologie de la ferrite formée.

La morphologie de l'austénite restante (bandes ou îlots), est dépendante des conditions de mouillage de la ferrite, comme des conditions de croissance. La taille des grains d'austénite, les sites de germination et leur densité, la période et l'amplitude de la ségrégation en manganèse influencent la morphologie finale de la ferrite.

De manière générale, l'austénite restante se situe toujours dans les bandes ségréguées positivement en manganèse. La croissance de la ferrite commence en paraéquilibre dans les bandes ségréguées négativement, puis on observe un changement de régime lorsque le front de croissance rencontre une ségrégation positive en manganèse. L'effet de la taille des grains austénitiques peut être un facteur non négligeable suivant la période de ségrégation, et ce d'autant plus que l'amplitude des ségrégations est faible. Le mouillage est d'autant plus facile que l'énergie des joints de grain  $\gamma/\gamma$  est élevée et que l'amplitude de ségrégation est faible. Ce mouillage permet une croissance rapide de la ferrite le long des joints, même dans les zones fortement ségréguées en manganèse. Dans un second temps, la croissance de la ferrite se poursuit dans les zones faiblement ségréguée en manganèse. Dans le cas de gros grains, l'austénite restante est située principalement dans la bande ségréguée positivement au centre du grain sous forme d'îlots. En revanche, une forte ségrégation en manganèse et une faible énergie de joint de grain peuvent limiter le mouillage, et ainsi favoriser la formation de bandes.

Dans nos calculs, nous avons négligé l'anisotropie d'énergie d'interface pour des raisons de temps de calcul. Ce phénomène est probablement indispensable à prendre en compte pour mieux décrire les morphologies des allotriomorphes, qui semblent posséder des relations d'orientation particulières avec les grains adjacents. Lors d'une étude préliminaire [54], nous avons montré qu'une forte valeur d'anisotropie était nécessaire pour reproduire les formes facettées observées, au détriment de la vitesse de convergence des calculs. Pour la suite, il serait malgré tout important d'inclure ces fortes anisotropies en améliorant notamment la performance des schémas numériques employés.

Il serait également pertinent d'étendre cette étude à des géométries tridimensionnelles. En effet, la dimensionnalité du problème influence à la fois les morphologies, et les cinétiques globales, comme l'ont montré Militzer et coll. [86]. Cette extension n'est envisageable qu'en répartissant les charges de calcul sur de nombreux processeurs afin d'atteindre des temps de simulation intéressants. Au cours de cette étude, nous avons commencé à paralléliser notre code de calcul à l'aide d'une méthode de décomposition en domaines. Il serait fructueux d'achever cette tâche, que nous n'avons pu mener à bout, faute de temps.

Enfin, notre travail a montré que les transitions de mode de croissance lors de la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  dans les alliages Fe-C-X étaient loin d'être triviales. Une approche expérimentale complémentaire permettant l'étude de telles transitions serait nécessaire pour mieux appréhender les phénomènes de ségrégation de l'élément substitutionnel à l'interface, et ce faisant améliorer la précision des modèles existants.



# A Mobilité du champ de phase

---

Si la détermination des paramètres  $\epsilon$  et  $W$  (§2.2) ne pose généralement aucun problème, il n'en est pas de même pour celle de la mobilité  $M_\phi$ . La procédure, devenue standard, pour relier  $M_\phi$  à des grandeurs physiques « macroscopiques » repose sur la méthode des développements asymptotiques raccordés.

Pour procéder à une analyse asymptotique du problème, il faut tout d'abord choisir le paramètre infinitésimal qui servira au développement des solutions en séries de fonctions. L'épaisseur  $\delta$  de l'interface est la grandeur qui se présente naturellement à l'esprit. En effet, lorsque  $\delta \rightarrow 0$  les équations d'évolution doivent se réduire aux équations « classiques » (sharp-interface) du problème.

Parce que cette grandeur multiplie la dérivée d'ordre le plus grand dans l'équation (Éq. 2.18), les solutions d'un développement régulier présentant une singularité à l'interface : la structure interne de celle-ci ne peut pas être retrouvée de cette manière. Pour cela, on procède à ce que l'on appelle une analyse asymptotique raccordée consistant à découper le système en deux domaines : le domaine extérieur à l'interface, où  $\nabla\phi \approx 0$  dans lequel le développement régulier est suffisant. Et le domaine intérieure à l'interface dans lequel le repère est « étiré » dans la direction normale à l'interface, en renormalisant la coordonnée normale  $x$  par  $\delta$ . Dans ce repère local, on développe en de nouvelles séries de fonctions, les solutions des équations. Enfin, on raccorde de manière appropriée les développements intérieur et extérieur.

## Changement de repère

Considérons un repère mobile centré sur l'interface plane, défini par :

$$x' = x - \nu_n t \tag{A.1}$$

où  $\nu_n$  représente la vitesse de l'interface.

Ecrivons la différentielle totale de  $\phi$  dans le repère fixe et mobile respectivement :

$$d\phi = \left. \frac{\partial\phi}{\partial x} \right|_{R_f} dx + \left. \frac{\partial\phi}{\partial t} \right|_{R_f} dt = \left. \frac{\partial\phi}{\partial x'} \right|_{R_m} dx' + \left. \frac{\partial\phi}{\partial t} \right|_{R_m} dt \tag{A.2}$$

où  $R_f$  et  $R_m$  désignent respectivement le repère fixe et mobile. En utilisant (Éq. A.1) et en supposant que  $\nu_n$  est constante, (Éq. A.2) devient :

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|_{R_f} dx + \left. \frac{\partial \phi}{\partial t} \right|_{R_f} dt = \left. \frac{\partial \phi}{\partial x'} \right|_{R_m} (dx - \nu_n dt) + \left. \frac{\partial \phi}{\partial t} \right|_{R_m} dt$$

D'où les relations entre les dérivées partielles :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \phi}{\partial t} \right|_{R_f} &= -\nu_n \left. \frac{\partial \phi}{\partial x'} \right|_{R_m} + \left. \frac{\partial \phi}{\partial t} \right|_{R_m} \\ \left. \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|_{R_f} &= \left. \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|_{R_m} \end{aligned}$$

ce qui nous permet de réexprimer l'équation (Éq. 2.18) dans le repère mobile en ayant supposé que  $\left. \frac{\partial \phi}{\partial t} \right|_{R_m} = 0$  :

$$-\nu_n \frac{\partial \phi}{\partial x} = M_\phi \left( \epsilon^2 \frac{d^2 \phi}{dx^2} - Wg' + h' \Delta F \right) \quad (\text{A.3})$$

En exprimant que  $\epsilon^2$  et  $W$  en fonction de  $\delta$  et de  $\sigma$  :

$$-\delta \nu_n \partial_x \phi = M_\phi (6\sigma \delta^2 \partial_{xx}^2 \phi - 3\sigma g' + \delta h' \Delta F) \quad (\text{A.4})$$

## Solution extérieure

On procède au développement en série de fonctions de  $\phi$  dans le repère mobile  $x'$  :

$$\Phi(x, t) = \Phi^0(x, t) + \delta \Phi^1(x, t) + \dots$$

En remplaçant ce développement dans (Éq. A.4) et en collectant les termes de même ordre en  $\delta$ , on obtient successivement :

$$\begin{aligned} \Phi^0 &= \Phi^1 = 0 \text{ pour } x > 0 \\ \Phi^0 &= \Phi^1 = 1 \text{ pour } x < 1 \end{aligned}$$

## Solution intérieure

Pour obtenir la structure de phase interne à l'interface, on se place dans un repère défini par  $r = \frac{x}{\delta}$ . En réexprimant (Éq. A.4) dans ce repère on a :

$$-\delta \nu'_n \frac{\partial \phi}{\partial r} = M_\phi \left( 6\sigma \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} - 3\sigma g' + \delta h' \Delta F \right) \quad (\text{A.5})$$

ou  $\nu'_n$  représente la vitesse de l'interface dans le repère étiré.

On développe alors formellement le champs de phase  $\phi$  par rapport à  $\delta$  en série de fonctions dépendant de  $r$  :

$$\phi(r) = \phi_0(r) + \delta\phi_1(r) + \delta^2\phi_2(r) + \dots$$

En ne conservant qu'au premier ordre, (Éq. A.5) devient :

$$-\delta\nu'_n \frac{\partial(\phi_0 + \delta\phi_1)}{\partial r} = M_\phi \left( 6\sigma \frac{\partial^2\phi_0}{\partial r^2} - 3\sigma g'(\phi_0 + \delta\phi_1) + \delta h'(\phi_0 + \delta\phi_1)\Delta F \right)$$

En regroupant les termes de même puissance en  $\delta$ , on obtient les différentes relations aux ordres successifs.

*Ordre 0 :*

$$2 \frac{\partial^2\phi_0}{\partial r^2} - g'(\phi_0) = 0 \quad (\text{A.6})$$

qui admet (Éq. 2.22) pour solution. On retrouve ainsi à l'ordre 0 la solution du problème à l'équilibre.

*Ordre 1 :*

$$\nu'_n \frac{\partial\phi_0}{\partial r} + 6\sigma M_\phi \frac{\partial^2\phi_1}{\partial r^2} - 3\sigma M_\phi g''(\phi_1) + M_\phi h'(\phi_0)\Delta F = 0 \quad (\text{A.7})$$

En désignant par  $\mathcal{L}$  l'opérateur différentiel auto-adjoint suivant :

$$\mathcal{L} = 2\partial_{rr} - g''$$

(Éq. A.7) devient :

$$\begin{aligned} \nu'_n \frac{\partial\phi_0}{\partial r} + 3M_\phi \sigma \mathcal{L}(\phi_1) + M_\phi h'(\phi_0)\Delta F &= 0 \\ \mathcal{L}(\phi_1) &= -\frac{1}{3\sigma} \left( -\frac{\nu'_n \frac{\partial\phi_0}{\partial r} + h'(\phi_0)\Delta F}{W} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

ou encore, en dérivant (Éq. A.6) par rapport à  $r$ , on reconnaît l'opérateur  $\mathcal{L}$  appliqué à  $\partial_r\phi_0$  :

$$\mathcal{L}(\partial_r\phi_0) = 0$$

$\partial_r\phi_0$  appartient donc au noyau de l'opérateur et doit être orthogonal à  $\mathcal{L}(\phi_1)$  [95] soit :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{L}(\phi_1) \frac{\partial\phi_0}{\partial r} = 0 \quad (\text{A.9})$$

d'ou en utilisant (Éq. A.9) :

$$-\frac{\nu'_n}{M_\phi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{\partial \phi_0}{\partial r} \right)^2 dr - \int_{-\infty}^{+\infty} h'(\phi_0) \Delta F \frac{\partial \phi_0}{\partial r} dr = 0$$

ou encore

$$-\frac{\nu'_n}{M_\phi} - \Delta F \int_{-\infty}^{+\infty} dh(\phi_0) = 0$$

Finalement, on aboutit à la relation suivante entre vitesse d'interface et écart à l'équilibre  $\Delta F$  :

$$\nu'_n = M_\phi \Delta F$$

# B Description thermodynamique simplifiée des systèmes Fe-C-X

---

Dans cette annexe, nous décrivons la procédure adoptée pour formuler une densité d'énergie libre compatible avec un diagramme de phase ternaire linéaire, tel que nous avons adopté dans notre étude.

## Conditions d'équilibre

L'équilibre entre deux phases  $\alpha$  et  $\gamma$  à pression  $p$  donnée, dans un alliage constitué de  $n$  espèces chimiques, où  $n$  est l'élément majoritaire peut s'exprimer de deux manières équivalentes [96] : on peut soit écrire que les potentiels chimiques de toutes les espèces chimiques sont égaux dans les deux phases :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\gamma \quad \forall i = 1, n \quad (\text{B.1})$$

Soit écrire que les potentiels de diffusion des éléments d'alliage sont égaux dans les deux phases

$$\partial_{c_i^\alpha} f_\alpha = \partial_{c_i^\gamma} f_\gamma \quad \forall i = 1, n - 1 \quad (\text{B.2})$$

ainsi que les grands potentiels définis comme  $\omega_\varphi = f_\varphi - \sum_{i=1}^{n-1} \partial_{c_i^\varphi} f_\varphi c_i^\varphi$ , soit :

$$f_\alpha - \sum_{i=1}^{n-1} \partial_{c_i^\alpha} f_\alpha c_i^\alpha = f_\gamma - \sum_{i=1}^{n-1} \partial_{c_i^\gamma} f_\gamma c_i^\gamma \quad (\text{B.3})$$

où l'on a supposé que le volume molaire ne dépend ni de la phase, ni des concentrations  $c_i$ . Ce sont ces deux dernières relations (B.2-B.3) que nous exploiterons pour décrire le diagramme de phase des alliages ternaires Fe-C-X. La première permet en effet de relier les concentrations de la ferrite à celles de l'austénite, alors que la seconde décrit la dépendance des limites de solubilité vis-à-vis de la température.

## Diagramme d'équilibre Fe-C-X aux très fortes dilutions de C et X

Aux très fortes dilutions, il est courant d'utiliser un modèle de solution régulière pour exprimer les potentiels chimiques de tous les éléments dans une phase  $\varphi$  [4] :

$$\mu_i^\varphi = \mu_i^{\varphi 0}(T, p) + RT \ln c_i^\varphi + \sum_{j \neq i} c_j^\varphi \epsilon_{ij}^\varphi$$

où  $\mu_i^{\varphi 0}$  est le potentiel chimique de référence de l'espèce  $i$  dans la phase  $\varphi$ , et  $\epsilon_{ij}^\varphi$  l'énergie d'interaction des paires d'atomes  $i$  et  $j$  par mole d'atomes.

L'énergie libre molaire de la phase  $\varphi$  s'exprime alors de la façon suivante :

$$\begin{aligned} f_\varphi &= \left( 1 - \sum_i^{n-1} c_i^\varphi \right) \left[ \mu_{\text{Fe}}^{\varphi 0}(T, p) + RT \ln \left( 1 - \sum_i^{n-1} c_i^\varphi \right) + \sum_i c_i^\varphi \epsilon_{ij}^\varphi \right] \\ &+ \sum_i c_i^\varphi \left[ \mu_i^{\varphi 0}(T, p) + RT \ln c_i^\varphi + \sum_{j \neq i} c_j^\varphi \epsilon_{ij}^\varphi \right] - p v_m \end{aligned}$$

où  $i = \text{C, Mn}$  et  $j = \text{Fe, C, Mn}$ .

Dans le cas d'un alliage extrêmement dilué  $c_{\text{C}}^\varphi \ll 1$  et  $c_{\text{Mn}}^\varphi \ll 1$ . Soit :

$$f_\varphi = \mu_{\text{Fe}}^{\varphi 0}(T, p) + \sum_i^{n-1} c_i^\varphi [\mu_i^{\varphi 0}(T, p) + RT (\ln c_i^\varphi - 1) + \epsilon_{\text{Fe}i}^\varphi] - p v_m \quad (\text{B.4})$$

La condition d'équilibre (B.2) devient dans ce cas :

$$\mu_i^{\alpha 0}(T, p) + RT (\ln c_i^\alpha - 1) + \epsilon_{\text{Fe}i}^\alpha = \mu_i^{\gamma 0}(T, p) + RT (\ln c_i^\gamma - 1) + \epsilon_{\text{Fe}i}^\gamma$$

ou encore :

$$k_i = \frac{c_i^\alpha}{c_i^\gamma} = \exp \left( \frac{\Delta \mu_i^0(T, p) + \Delta \epsilon_{\text{Fe}i}}{RT} \right) \quad (\text{B.5})$$

où  $\Delta \mu_i^0 = \mu_i^{\gamma 0} - \mu_i^{\alpha 0}$  et  $\Delta \epsilon_{\text{Fe}i} = \epsilon_{\text{Fe}i}^\gamma - \epsilon_{\text{Fe}i}^\alpha$ .

La seconde condition d'équilibre (B.3), quant à elle, donne :

$$\mu_{\text{Fe}}^{\alpha 0}(T, p) - \sum_i^{n-1} RT c_i^\alpha = \mu_{\text{Fe}}^{\gamma 0}(T, p) - \sum_i^{n-1} RT c_i^\gamma$$

Pour un alliage infiniment dilué, la température  $T$  est très proche de la température  $T_a$  de transformation allotropique du fer pur ( $T_a = 910^\circ \text{C}$ ), c'est-à-dire  $dT = T - T_0$

est du même ordre que les concentrations  $c_i$ . On a donc au premier ordre autour de  $T_a$  :

$$\mu_{\text{Fe}}^{\alpha_0}(T, p) - \sum_i^{n-1} RT_a c_i^\alpha = \mu_{\text{Fe}}^{\gamma_0}(T, p) - \sum_i^{n-1} RT_a c_i^\gamma \quad (\text{B.6})$$

En développant les potentiels chimiques de référence autour de  $T_a$  :

$$\mu_{\text{Fe}}^{\alpha_0}(T_a, p) - s_{\text{Fe}}^{\alpha_0}(T - T_a) - \sum_i^{n-1} RT_a C_i^\alpha = \mu_{\text{Fe}}^{\gamma_0}(T_a, p) - s_{\text{Fe}}^{\gamma_0}(T - T_a) - \sum_i^{n-1} RT_a c_i^\gamma \quad (\text{B.7})$$

où  $s_{\text{Fe}}^{\varphi_0}$  est l'entropie molaire du fer pur à la température  $T_a$  et à la pression  $p$ . On a par ailleurs  $\mu_{\text{Fe}}^{\alpha_0}(T_a, p) = \mu_{\text{Fe}}^{\gamma_0}(T_a, p)$ . L'équation (B.6) conduit alors à une relation linéaire entre la température d'équilibre de l'alliage infiniment dilué et les concentrations  $c_i^\alpha$  et  $c_i^\gamma$  :

$$T = T_a - \frac{RT_a}{\Delta s_{\text{Fe}}^0} \sum_i^{n-1} (c_i^\gamma - c_i^\alpha) \quad \text{où} \quad \Delta S_{\text{Fe}}^0 = s_{\text{Fe}}^{\gamma_0} - s_{\text{Fe}}^{\alpha_0}$$

En utilisant les coefficients de partage définis par (B.5) :

$$T = T_a - \frac{RT_a}{\Delta s_{\text{Fe}}^0} \sum_i^{n-1} (1 - k_i) c_i^\gamma \quad (\text{B.8})$$

Pour les mêmes raisons :

$$\frac{\Delta \mu_i^0(T, p) + \Delta \epsilon_{\text{Fe}i}}{RT} \sim \frac{\Delta \mu_i^0(T_0, p) + \Delta \epsilon_{\text{Fe}i}}{RT_0}$$

Les coefficients de partage peuvent donc être considérés comme constants au premier ordre, et l'équation (B.8) prédit que la température  $A_{e3}$  varie linéairement avec les concentrations en éléments d'alliage (et par voie de conséquence  $A_{e1}$ ). On peut en effet réécrire (B.8) de la façon suivante :

$$T = T_a + \sum_i^{n-1} m_i c_i^\gamma \quad (\text{B.9})$$

où les pentes  $m_i$  des températures  $A_{e3}$  dans les binaires Fe- $i$  s'expriment en fonction des coefficients de partage :

$$m_i = -\frac{RT_a}{\Delta s_{\text{Fe}}^0} (1 - k_i) \quad (\text{B.10})$$

## B.1 Diagramme d'équilibre Fe-C-X linéarisé

Le développement précédent dans la limite infiniment dilué s'applique évidemment assez mal aux diagrammes Fe-C-X sur de grandes plages de température. En effet, dans le cas du système Fe-C-Mn, les rapports  $m_C/(1 - k_C)$  et  $m_{Mn}/(1 - k_{Mn})$  déduits des limites de solubilité des binaires Fe-C et Fe-Mn s'écartent l'un de l'autre de manière significative dès les températures inférieures à 800 °C. Contrairement à ce qu'on fait Ode et coll. [55], on ne peut pas bâtir un modèle de champ de phase reproduisant un diagramme de phase linéaire en extrapolant le cas binaire au cas multiconstitué. Si dans le cas binaire, il est possible de choisir la pente  $m$  indépendamment du coefficient de partage  $k$  en ajustant la valeur de l'entropie de transformation du fer pur  $\Delta s_{Fe}^0$ , parmi les pentes  $m_C$  et  $m_{Mn}$  et les coefficients de partage  $k_C$  et  $k_{Mn}$ , seuls trois paramètres sont indépendants. Afin de procéder à la linéarisation d'un diagramme de phase ternaire sur des domaines de concentration modérément étendus, il est indispensable de modifier l'expression de l'énergie libre (B.4) de manière ad hoc, en ajoutant notamment un degré de liberté. Cette modification doit porter en particulier sur l'équation (B.2). Pour cela on propose :

$$f_\varphi = \mu_{Fe}^{\varphi 0}(T, p) + \sum_i^{n-1} c_i^\varphi [\mu_i^{\varphi 0}(T_a, p) + RT_a(a_i \ln c_i^\varphi - 1) + \epsilon_{Fei}^\varphi] - p v_m \quad (\text{B.11})$$

où  $a_i$  est une constante indépendante de la phase. La condition d'équilibre (B.2) donne :

$$k_i = \exp\left(\frac{\Delta\mu_i(T_a, p) + \Delta\epsilon_{Fei}}{a_i RT_0}\right) \quad (\text{B.12})$$

et l'égalité des grands potentiels (B.3) conduit à :

$$T = T_a - \frac{RT_a}{\Delta s_{Fe}^0} \sum_i^{n-1} a_i (1 - k_i) c_i^\gamma \quad (\text{B.13})$$

On peut alors choisir indépendamment les pentes  $m_i$  des coefficients de partage en ajustant  $a_i$  et  $\Delta\mu_i(T_a, p) + \Delta\epsilon_{Fei}$  pour obtenir un diagramme de phase linéarisé quelconque.

## B.2 Influence de la courbure d'interface sur le diagramme de phase

En présence d'une courbure  $\kappa$  de l'interface entre les phases en équilibre, les concentrations de chacune des phases sont modifiées. En effet, l'augmentation de l'énergie libre associée à l'interface se traduit par une suppression de la phase du

côté convexe de l'interface. Ainsi pour une précipité  $\alpha$  dans une matrice  $\gamma$  infinie à la pression  $p_0$  d'équilibre plan, la pression est donnée par la loi de Laplace [97] :

$$p = p_0 + \gamma\kappa \quad (\text{B.14})$$

où  $\gamma$  est l'énergie d'interface supposée isotrope. Le volume molaire étant supposé constant, cette surpression ne change pas les coefficients de partage  $k_i$  (B.12). En revanche, elle modifie la température  $A_{e_3}$ . En effet, en développant l'équation (B.6) autour de  $p_0$  on obtient :

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Fe}}^{\alpha 0}(T_a, p_0) - s_{\text{Fe}}^{\alpha 0}(T - T_a) + v_m(p - p_0) - \sum_i^{n-1} RT_a c_i^\alpha \\ = \mu_{\text{Fe}}^{\gamma 0}(T_a, p_0) - s_{\text{Fe}}^{\gamma 0}(T - T_a) - \sum_i^{n-1} RT_a c_i^\gamma \end{aligned}$$

ou encore

$$T = T_0 + \sum_i m_i c_i^\gamma - v_m \gamma \kappa$$

avec

$$m_i = -\frac{RT_0}{\Delta s_{\text{Fe}}^0} z_i (1 - k_i)$$

La température  $A_{e_3}$  est abaissée en présence de précipités de ferrite sphériques, d'autant plus que leur taille est petite.

### B.3 Paraéquilibre

Le paraéquilibre tel qu'il a été défini par Hultgren en 1951 [98] peut être formalisé de la façon suivante [2] :

$$\mu_c^\alpha = \mu_c^\gamma \quad (\text{B.15})$$

$$\frac{c_{\text{Mn}}^\alpha}{c_{\text{Fe}}^\alpha} = \frac{c_{\text{Mn}}^\gamma}{c_{\text{Fe}}^\gamma} \quad (\text{B.16})$$

$$c_{\text{Mn}}^\gamma (\mu_{\text{Mn}}^\gamma - \mu_{\text{Mn}}^\alpha) + c_{\text{Fe}}^\gamma (\mu_{\text{Fe}}^\gamma - \mu_{\text{Fe}}^\alpha) = 0 \quad (\text{B.17})$$

A partir de la formulation particulière de l'énergie libre (B.11), on déduit les expressions des potentiels chimiques :

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Fe}}^\varphi &= g_\varphi - c_{\text{C}}^\varphi \partial_{c_{\text{C}}^\varphi} g_\varphi - c_{\text{Mn}}^\varphi \partial_{c_{\text{Mn}}^\varphi} g_\varphi \\ \mu_{\text{C}}^\varphi &= g_\varphi + (1 - c_{\text{C}}^\varphi) \partial_{c_{\text{C}}^\varphi} g_\varphi - c_{\text{Mn}}^\varphi \partial_{c_{\text{Mn}}^\varphi} g_\varphi \\ \mu_{\text{Mn}}^\varphi &= g_\varphi + (1 - c_{\text{Mn}}^\varphi) \partial_{c_{\text{C}}^\varphi} g_\varphi - c_{\text{C}}^\varphi \partial_{c_{\text{C}}^\varphi} g_\varphi \end{aligned}$$

où  $g_\varphi$  est l'énergie de Gibbs molaire de la phase  $\varphi$  définie par  $g_\varphi = f_\varphi + pv_m$  soit :

$$\begin{aligned}\mu_{\text{Fe}}^\varphi &= \mu_{\text{Fe}}^{\varphi 0} - RT_a(a_C c_C^\varphi + a_{\text{Mn}} c_{\text{Mn}}^\varphi) \\ \mu_C^\varphi &= \mu_C^{\varphi 0} + RT_a \ln c_C^\varphi + RT_a \ln \gamma_C^\varphi \\ \mu_{\text{Mn}}^\varphi &= \mu_{\text{Mn}}^{\varphi 0} + RT_a \ln c_{\text{Mn}}^\varphi + RT_a \ln \gamma_{\text{Mn}}^\varphi\end{aligned}$$

où les coefficients d'activités  $\gamma_i$  s'expriment de la façon suivante :

$$\begin{aligned}RT_a \ln \gamma_C^\varphi &= \mu_{\text{Fe}}^{\varphi 0} + (a_C - 1)RT_a \ln c_C^\varphi + RT_a(a_C(1 - c_C^\varphi) - a_{\text{Mn}} c_{\text{Mn}}^\varphi - 1) + \epsilon_{\text{FeC}}^\varphi \\ RT_a \ln \gamma_{\text{Mn}}^\varphi &= \mu_{\text{Fe}}^{\varphi 0} + (a_{\text{Mn}} - 1)RT_a \ln c_{\text{Mn}}^\varphi + RT_a(a_{\text{Mn}}(1 - c_{\text{Mn}}^\varphi) - a_C c_C^\varphi - 1) + \epsilon_{\text{FeMn}}^\varphi\end{aligned}$$

Ainsi, la première condition (B.15) devient :

$$a_C [\ln(c_C^\alpha/c_C^\gamma) + (c_C^\gamma - c_C^\alpha)] + a_{\text{Mn}} (c_{\text{Mn}}^\gamma - c_{\text{Mn}}^\alpha) = (\Delta\mu_{\text{Fe}}^0 + \Delta\mu_C^0 + \Delta\epsilon_{\text{FeC}}) / RT_a$$

où  $\Delta A = A^\gamma - A^\alpha$ .

La seconde condition (B.16) conduit à :

$$(1 - c_C^\gamma)(c_{\text{Mn}}^\gamma - c_{\text{Mn}}^\alpha) = (c_C^\alpha - c_C^\gamma)c_{\text{Mn}}^\gamma \quad (\text{B.18})$$

et la troisième (B.17) à :

$$\begin{aligned}a_{\text{Mn}} [c_{\text{Mn}}^\gamma \ln(c_{\text{Mn}}^\alpha/c_{\text{Mn}}^\gamma) + (1 - c_C^\gamma)(c_{\text{Mn}}^\gamma - c_{\text{Mn}}^\alpha)] + a_C(1 - c_C^\gamma)(c_C^\gamma - c_C^\alpha) \\ = [(1 - c_C^\gamma)\Delta\mu_{\text{Fe}}^0 + c_{\text{Mn}}^\gamma(\Delta\mu_{\text{Mn}}^0 + \Delta\epsilon_{\text{FeMn}})] / RT_a\end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

Dans le cas des alliages Fe-C-X considérés, les concentrations en éléments d'alliage sont suffisamment faibles pour ne prendre en compte que les termes du premier ordre en concentration. L'équation (B.18) devient trivialement :

$$c_{\text{FeMn}}^\alpha \sim c_{\text{FeMn}}^\gamma \quad (\text{B.20})$$

Les équations (B.18) et (B.19) se simplifient alors de la façon suivante (en introduisant le coefficient de partage  $k_C = c_C^\alpha/c_C^\gamma$ ) :

$$\ln(k_C) + (1 - k_C)c_C^\gamma = \frac{(\Delta\mu_{\text{Fe}}^0 + \Delta\mu_C^0 + \Delta\epsilon_{\text{FeC}})}{a_C RT_a} \quad (\text{B.21})$$

$$(1 - k_C)c_C^\gamma = \frac{[\Delta\mu_{\text{Fe}}^0 + c_{\text{Mn}}^\gamma(\Delta\mu_{\text{Mn}}^0 + \Delta\epsilon_{\text{FeMn}})]}{a_C RT_a} \quad (\text{B.22})$$

en ayant utilisé en outre le fait que  $c_C^\gamma \ll 1$ . Ou encore, en développant  $\Delta\mu_{\text{Fe}}^0$  en fonction de la température comme précédemment et en combinant les deux équations précédentes :

$$\ln(k_C) = \frac{[\Delta\mu_C^0 + \Delta\epsilon_{\text{FeC}} - c_{\text{Mn}}^\gamma(\Delta\mu_{\text{Mn}}^0 + \Delta\epsilon_{\text{FeMn}})]}{a_C RT_a} \quad (\text{B.23})$$

$$(1 - k_C)c_C^\gamma = \frac{[c_{\text{Mn}}^\gamma(\Delta\mu_{\text{Mn}}^0 + \Delta\epsilon_{\text{FeMn}}) - \Delta s_{\text{Fe}}^0(T - T_a)]}{a_C RT_a} \quad (\text{B.24})$$

ou encore, en introduisant les caractéristiques du diagramme d'équilibre réel (c'est-à-dire  $k_i$  et  $m_i$ ) :

$$\ln(k'_C) = \ln(k_C) - r c_{\text{Mn}}^\gamma \ln(k_{\text{Mn}}) \quad (\text{B.25})$$

$$(1 - k'_C) c_C^\gamma = r \ln k_{\text{Mn}} c_{\text{Mn}}^\gamma + \frac{1 - k_C}{m_C} (T - T_a) \quad (\text{B.26})$$

où  $r = a_{\text{Mn}}/a_C$ . Sachant que  $c_{\text{Mn}}^\gamma \ll 1$  et  $k_C \ll k_{\text{Mn}}$ , on peut légitimement négliger le dernier terme de droite de l'équation (B.25). On obtient alors :

$$\ln k'_C = \ln k_C \quad (\text{B.27})$$

$$T = T_a + m_C c_C^\gamma - m_C \frac{r \ln(k_{\text{Mn}})}{1 - k_C} c_{\text{Mn}} \quad (\text{B.28})$$

ou bien

$$\ln k'_C = \ln k_C \quad (\text{B.29})$$

$$T = T_a + m_C c_C^\gamma - m_{\text{Mn}} \frac{\ln(k_{\text{Mn}})}{1 - k_{\text{Mn}}} c_{\text{Mn}} \quad (\text{B.30})$$

On peut vérifier que pour  $c_{\text{Mn}}^\gamma = c_{\text{Mn}}^\alpha = 0$  on retrouve l'équation (B.12) qui exprime le coefficient de partage  $k_C$  dans le binaire Fe-C. D'autre part, lorsque  $c_C^\gamma = c_C^\alpha = 0$  l'équation (B.24) conduit à l'égalité suivante :

$$-\Delta s_{\text{Fe}}^0 (T - T_a) + c_{\text{Mn}}^\gamma (\Delta \mu_{\text{Mn}}^0 + \Delta \epsilon_{\text{Mn}}) = 0 \quad (\text{B.31})$$

soit

$$g_\alpha = g_\gamma \quad (\text{B.32})$$

La concentration  $c_{\text{Mn}}^\gamma$  de l'équation (B.31) correspond dans ce cas à la concentration de la température  $T_0$  de l'alliage binaire Fe-Mn :

$$T_0 = T_a + \frac{\Delta \mu_{\text{Mn}}^0 + \Delta \epsilon_{\text{FeMn}}}{\Delta S_{\text{Fe}}^0} c_{\text{FeMn}} \quad (\text{B.33})$$

ou encore

$$T_0 = T_a - m_{\text{FeMn}} \frac{\ln(k_{\text{Mn}})}{1 - k_{\text{Mn}}} c_{\text{Mn}} \quad (\text{B.34})$$



# C Reformulation de l'équation de diffusion

---

Dans le cas d'un alliage multiconstitué, l'équation d'évolution des concentrations s'écrit de la façon suivante en notation indicelle (et en utilisant la convention d'Einstein de sommation sur les indices répétés) :

$$\partial_t c_i = \nabla \cdot (L_{ij} \nabla \partial_{c_j} f |_{\varphi}) \quad (\text{C.1})$$

ou encore en notation vectorielle

$$\partial_t \underline{c} = \nabla \cdot (\underline{L} \nabla \partial_c f)$$

où  $\underline{v}$  est un vecteur colonne et  $\underline{M}$  une matrice carrée. Afin d'exprimer l'équation (C.1) en fonction de la concentration auxiliaire  $c_i^\gamma$  on utilise la définition (2.15), que l'on rappelle ici :

$$c_i = h c_i^\alpha + (1 - h) c_i^\gamma \quad (\text{C.2})$$

En effet, en dérivant cette équation par rapport au temps, on obtient :

$$\partial_t c_i = h \partial_t c_i^\alpha + (1 - h) \partial_t c_i^\gamma + (c_i^\alpha - c_i^\gamma) \partial_t \varphi \quad (\text{C.3})$$

ou encore :

$$\partial_t \underline{c} = h \partial_t \underline{c}^\alpha + (1 - h) \partial_t \underline{c}^\gamma + (\underline{c}^\alpha - \underline{c}^\gamma) \partial_t \varphi$$

À l'aide de la seconde relation permettant de déterminer les concentrations auxiliaires  $c_i^\alpha$  et  $c_i^\gamma$  à partir des champs primaires  $c_i$  et  $\varphi$ , à savoir :

$$\partial_{c_i^\alpha} f_\alpha |_{c_j^\alpha} = \partial_{c_i^\gamma} f_\gamma |_{c_j^\gamma} \quad \text{avec } i \neq j \quad (\text{C.4})$$

ou encore  $\partial_\alpha \underline{f}_\alpha = \partial_\gamma \underline{f}_\gamma$  en notant  $\partial_\varphi$  la dérivée partielle par rapport à  $c^\varphi$ .

On peut transformer l'équation (C.3) pour ne faire apparaître que la dérivée temporelle de  $\underline{c}^\gamma$ . En effet, en différenciant l'expression précédente :

$$d \left( \partial_{c_i^\alpha} f_\alpha |_{c_j^\alpha} \right) = d \left( \partial_{c_i^\gamma} f_\gamma |_{c_j^\gamma} \right)$$

ou encore :

$$d\left(\partial_\alpha \underline{f}_\alpha\right) = d\left(\partial_\gamma \underline{f}_\gamma\right)$$

on obtient :

$$\sum_k \sum_j \partial_{c_i^\alpha c_j^\alpha} f_\alpha \partial_{c_k^\gamma} c_j^\alpha |_{c_k^\gamma} dc_k^\gamma = \sum_j \partial_{c_i^\gamma c_j^\gamma} f_\gamma dc_j^\gamma$$

ou encore :

$$\partial_{\alpha\alpha} \underline{f}_\alpha \partial_\gamma \underline{c}^\alpha d\underline{c}^\gamma = \partial_{\gamma\gamma} \underline{f}_\gamma d\underline{c}^\gamma$$

où  $\partial_{\varphi\varphi} \underline{f}_\varphi$  est la matrice des dérivées secondes de l'énergie libre de la phase  $\varphi$  et  $\partial_\gamma \underline{c}^\alpha$  est celle des dérivées partielles de  $\underline{c}^\alpha$  par rapport à  $\underline{c}^\gamma$ . En poursuivant avec les notations matricielles, on a :

$$\partial_\gamma \underline{c}^\alpha = \partial_{\alpha\alpha} \underline{f}_\alpha^{-1} \partial_{\gamma\gamma} \underline{f}_\gamma \quad (\text{C.5})$$

où  $\partial_{\alpha\alpha} \underline{f}_\alpha^{-1}$  est l'inverse de  $\partial_{\alpha\alpha} \underline{f}_\alpha$ .

On notera par la suite  $\underline{R}_\alpha^\gamma = \partial_{\alpha\alpha} \underline{f}_\alpha^{-1} \partial_{\gamma\gamma} \underline{f}_\gamma$ . L'équation (C.3) devient alors :

$$\partial_t \underline{c} = h \partial_\gamma \underline{c}^\alpha \partial_t \underline{c}^\gamma + (1-h) \partial_t \underline{c}^\gamma + h'(\underline{c}^\alpha - \underline{c}^\gamma) \partial_t \varphi$$

c'est-à-dire en utilisant (C.5) :

$$\partial_t \underline{c} = [h \underline{R}_\alpha^\gamma + (1-h) \underline{I}] \partial_t \underline{c}^\gamma + h'(\underline{c}^\alpha - \underline{c}^\gamma) \partial_t \varphi \quad (\text{C.6})$$

$\underline{I}$  est la matrice identité, c'est-à-dire  $\delta_{ij}$ .

Pour transformer le terme de droite de l'égalité (C.5), on s'appuie également sur les relations définissant les champs auxiliaires. En effet, on a tout d'abord :

$$\partial_{c_i} f|_\varphi = h \sum_j \partial_{c_j^\alpha} f_\alpha |_{c_k^\alpha} \partial_{c_i} c_j^\alpha |_\varphi + (1-h) \sum_j \partial_{c_j^\gamma} f_\gamma |_{c_k^\gamma} \partial_{c_i} c_j^\gamma |_\varphi$$

ou encore

$$\partial_c \underline{f} = h \partial_c \underline{c}^\alpha \partial_\alpha \underline{f}_\alpha + (1-h) \partial_c \underline{c}^\gamma \partial_\gamma \underline{f}_\gamma$$

D'après (C.4) :

$$\partial_c \underline{f} = [h \partial_c \underline{c}^\alpha + (1-h) \partial_c \underline{c}^\gamma] \partial_\gamma \underline{f}_\gamma \quad (\text{C.7})$$

or en dérivant (C.2) par rapport à  $c_j$ , on a :

$$\delta_{ij} = h \partial_{c_j} c_i^\alpha |_\varphi + (1-h) \partial_{c_j} c_i^\gamma |_\varphi$$

ou encore

$$\underline{I} = h \partial_c \underline{c}^\alpha + (1-h) \partial_c \underline{c}^\gamma \quad (\text{C.8})$$

En remplaçant dans (C.7) on obtient :

$$\partial_c \underline{f} = \underline{L} \partial_\gamma \underline{f}_\gamma = \partial_\gamma \underline{f}_\gamma$$

on a donc

$$\partial_c \underline{f} = \partial_\gamma \underline{f}_\gamma = \partial_\alpha \underline{f}_\alpha \quad (\text{C.9})$$

Le terme de droite de l'équation (C.1) devient :

$$\nabla \cdot (\underline{L} \nabla \partial_c \underline{f}) = \nabla \cdot (\underline{L} \nabla \partial_\gamma \underline{f}_\gamma)$$

En développant le gradient en fonction des concentrations auxiliaires  $\underline{c}^\gamma$  :

$$\nabla \cdot (\underline{L} \nabla \partial_c \underline{f}) = \nabla \cdot (\underline{L} \partial_{\gamma\gamma} \underline{f}_\gamma \nabla \underline{c}^\gamma) \quad (\text{C.10})$$

En introduisant la matrice diagonale des coefficients de partage  $\underline{k}$ , définie par  $k_i = c_i^\alpha / c_i^\gamma$ , où les  $k_i$  peuvent dépendre des concentrations  $\underline{c}^\gamma$ , on obtient l'équation désirée à partir de (C.6) et (C.10) :

$$[h \underline{R}_\alpha^\gamma + (1-h) \underline{I}] \partial_t \underline{c}^\gamma = \nabla \cdot (\underline{L} \partial_{\gamma\gamma} \underline{f}_\gamma \nabla \underline{c}^\gamma) + (\underline{I} - \underline{k}) \underline{c}^\gamma h' \partial_t \psi \quad (\text{C.11})$$

où encore en définissant la matrice  $\underline{D}' = \underline{L} \partial_{\gamma\gamma} \underline{f}_\gamma$  :

$$[h \underline{R}_\alpha^\gamma + (1-h) \underline{I}] \partial_t \underline{c}^\gamma = \nabla \cdot (\underline{D}' \nabla \underline{c}^\gamma) + (\underline{I} - \underline{k}) \underline{c}^\gamma h' \partial_t \psi \quad (\text{C.12})$$

Il existe dans la littérature deux façons d'interpoler la mobilité dans l'interface pour exprimer  $\underline{D}'$ .

## Interpolation de Eiken, Böttger et Steinbach

La première, proposée par Eiken et coll [50] est la plus simple notamment dans le cas des alliages multicomposés. Elle consiste à définir les mobilités  $\underline{L}^\varphi$  dans chacune des phases à partir des diffusivités  $\underline{D}^\varphi$  :  $\underline{L}^\varphi = \underline{D}^\varphi \partial_{\varphi\varphi} f_\varphi^{-1}$ , puis à les interpoler pour obtenir  $\underline{L}$  :

$$\underline{L} = h \underline{L}^\alpha + (1-h) \underline{L}^\gamma \quad (\text{C.13})$$

D'où

$$\underline{D}' = h \underline{D}^\alpha \underline{R}_\alpha^\gamma + (1-h) \underline{D}^\gamma \quad (\text{C.14})$$

La diffusivité effective  $\underline{D} = \underline{L} \partial_c \underline{f}$  s'exprime quant à elle de la façon suivante :

$$\underline{D} = h \underline{D}^\alpha [h \underline{I} + (1-h) \underline{R}_\alpha^\gamma]^{-1} + (1-h) \underline{D}^\gamma [h \underline{R}_\alpha^\gamma + (1-h) \underline{I}]^{-1} \quad (\text{C.15})$$

où

$$\underline{R}_\gamma^\alpha = \partial_{\gamma\gamma} f_\gamma^{-1} \partial_{\alpha\alpha} f_\alpha \quad (\text{C.16})$$

Si les termes d'interaction sont au plus linéaires en concentration dans les expressions des énergies libres  $f_\varphi$  des phases (ce qui est le cas dans cette étude, voir annexe C), alors les matrices  $\partial_{\varphi\varphi} f_\varphi$  sont diagonales et  $\underline{R}_\alpha^\gamma$  aussi :

$$R_{\alpha ij}^\gamma = \frac{\partial_{c_i^\gamma c_i^\gamma} f_\gamma}{\partial_{c_i^\alpha c_i^\alpha} f_\alpha} \delta_{ij} \quad (\text{C.17})$$

il est facile de montrer que  $\partial_{c_i^\gamma c_i^\gamma} f_\gamma / \partial_{c_i^\alpha c_i^\alpha} f_\alpha = c_i^\alpha / c_i^\gamma = k_i$ . Soit :

$$\underline{R}_\alpha^\gamma = \underline{k} \quad (\text{C.18})$$

Finalement :

$$\underline{D}' = h \underline{D}^\alpha \underline{k} + (1 - h) \underline{D}^\gamma \quad (\text{C.19})$$

La diffusivité effective devient quand à elle :

$$\underline{D} = [h \underline{k} \underline{D} + (1 - h) \underline{D}^\gamma] [\underline{I} + (\underline{k} - \underline{I}) h]^{-1} \quad (\text{C.20})$$

soit pour un alliage binaire dilué :

$$D = \frac{1 + [k(1 + \Delta) - 1]h}{1 + (k - 1)h} \quad (\text{C.21})$$

## Interpolation classique

Si l'interpolation précédente est la plus évidente pour les alliages multicomposés, elle n'est pas la seule possible. Nous présentons maintenant l'extension aux alliages multicomposés de la démarche employée par Kim et coll. [42] ainsi que pour la majorité des modèles tenant compte d'une différence de diffusivité entre les phases (voir par exemple Karma [57]). On pose simplement :

$$\underline{L} = \underline{D}' \partial_{cc} f^{-1}$$

où  $\underline{D}$  est l'interpolation des diffusivités dans chacune des phases :

$$\underline{D} = h \underline{D}^\alpha + (1 - h) \underline{D}^\gamma \quad (\text{C.22})$$

On a donc :

$$\underline{D}' = \underline{D} \partial_{cc} f^{-1} \partial_{\gamma\gamma} f^\gamma \quad (\text{C.23})$$

En différenciant (C.9) par rapport à  $\underline{c}$  :

$$\partial_{c_i c_j} f = \sum_k \partial_{c_i^\gamma c_k^\gamma} f_\gamma \partial_{c_j} c_k^\gamma = \sum_k \partial_{c_i^\alpha c_k^\alpha} f_\alpha \partial_{c_j} c_k^\alpha$$

ou encore :

$$\partial_{cc}\underline{f} = \partial_{\gamma\gamma}\underline{f}_\gamma \partial_c \underline{\mathcal{E}}^\gamma = \partial_{\alpha\alpha}\underline{f}_\alpha \partial_c \underline{\mathcal{E}}^\alpha \quad (\text{C.24})$$

On peut donc exprimer  $\partial_c \underline{\mathcal{E}}^\alpha$  en fonction de  $\partial_c \underline{\mathcal{E}}^\gamma$  :

$$\partial_c \underline{\mathcal{E}}^\alpha = \partial_{\alpha\alpha}\underline{f}_\alpha^{-1} \partial_{\gamma\gamma}\underline{f}_\gamma \partial_c \underline{\mathcal{E}}^\gamma$$

En substituant cette expression dans l'équation (C.8) on obtient :

$$[h \underline{R}_\alpha^\gamma + (1 - h)\underline{I}] \partial_c \underline{\mathcal{E}}^\gamma = \underline{I}$$

soit

$$\partial_c \underline{\mathcal{E}}^\gamma = [h \underline{R}_\alpha^\gamma + (1 - h)\underline{I}]^{-1}$$

L'équation (C.24) devient alors

$$\partial_{cc}\underline{f} = \partial_{\gamma\gamma}\underline{f}_\gamma [h \underline{R}_\alpha^\gamma + (1 - h)\underline{I}]^{-1}$$

et

$$\partial_{cc}\underline{f}^{-1} = [h \underline{R}_\alpha^\gamma + (1 - h)\underline{I}] \partial_{\gamma\gamma}\underline{f}_\gamma^{-1}$$

L'équation (C.23) s'écrit finalement :

$$\underline{D}' = \underline{D}[h \underline{R}_\alpha^\gamma + (1 - h)\underline{I}] \quad (\text{C.25})$$

Pour notre formulation thermodynamique (annexe ), l'équation précédente devient

$$\underline{D}' = \underline{D}[h \underline{k} + (1 - h)\underline{I}] \quad (\text{C.26})$$

ou encore en exploitant  $\underline{D}$

$$\underline{D}' = [h \underline{D}^\alpha + (1 - h)\underline{D}^\gamma][h \underline{k} + (1 - h)\underline{I}] \quad (\text{C.27})$$

on reconnaît, dans le cas binaire, l'expression utilisée dans Kim et coll [42] et Karma [57] :

$$\underline{D}' = [h \underline{D}^\alpha + (1 - h)\underline{D}^\gamma][1 - (1 - k)h] \quad (\text{C.28})$$

En outre, la mobilité  $\underline{L}$  s'écrit :

$$\underline{L} = h \underline{L}^\alpha \partial_{\alpha\alpha}\underline{f}_\alpha [h \underline{I} + (1 - h)\underline{R}_\gamma^\alpha] \partial_{\alpha\alpha}\underline{f}_\alpha^{-1} + (1 - h)\underline{L}^\gamma \partial_{\gamma\gamma}\underline{f}_\gamma [h \underline{R}_\alpha + (1 - h)\underline{I}] \partial_{\gamma\gamma}\underline{f}_\gamma^{-1} \quad (\text{C.29})$$

soit dans le cas binaire :

$$\underline{L} = [k + (1 - k)h][h \underline{L}^\alpha + (1 - h)\underline{L}^\gamma/k] \quad (\text{C.30})$$

$\underline{L}$	Eiken et coll.	[50]	$h\underline{L}^\alpha + (1-h)\underline{L}^\alpha$
	Kim et coll.	[42]	$h\underline{L}\partial_{\alpha\alpha}\underline{f}_\alpha[h\underline{L} + (1-h)\underline{B}_\gamma^\alpha]\partial_{\alpha\alpha}\underline{f}_\gamma^{-1}$ $+ (1-h)\underline{L}^\gamma\partial_{\gamma\gamma}\underline{f}_\gamma[h\underline{B}_\alpha + (1-h)\underline{L}]\partial_{\gamma\gamma}\underline{f}_\gamma^{-1}$
$\underline{D}$	Eiken et coll.	[50]	$[h\underline{k}\underline{D}^\alpha + (1-h)\underline{D}^\gamma][\underline{L} + (\underline{k} - \underline{L})h]^{-1}$
	Kim et coll.	[42]	$h\underline{D}^\alpha + (1-h)\underline{D}^\gamma$
$\underline{D}'$	Eiken et coll.	[50]	$h\underline{D}^\alpha\underline{B}_\alpha^\gamma + (1-h)\underline{D}^\gamma$
	Kim et coll.	[42]	$[h\underline{D}^\alpha + (1-h)\underline{D}^\gamma][h\underline{k} + (1-h)\underline{L}]$

Tab. C.1 – Mobilités et diffusivités dans l'interface pour deux interpolations différentes, dans le cas général.

$L/L^\gamma$	Eiken et coll.	[50]	$1 + \Delta'h$
	Kim et coll.	[42]	$[k + (1-k)h][1 + (k(1 + \Delta') - 1)k]/k$
$D/D^\gamma$	Eiken et coll.	[50]	$(1 + [k/(1 + \Delta) - 1]h)/[1 + (k - 1)h]$
	Kim et coll.	[42]	$1 + \Delta h$
$D'/D^\gamma$	Eiken et coll.	[50]	$1 + [(1 + \Delta)k - 1]h$
	Kim et coll.	[42]	$(1 + \Delta h)[1 - (1 - k)h]$

Tab. C.2 – Mobilités et diffusivités dans l'interface pour deux interpolations différentes, dans le cas d'un alliage binaire dilué.  $\Delta'$  et  $\Delta$  sont respectivement les écarts relatifs de mobilités et diffusivités entre  $\alpha$  et  $\gamma$ ; c'est-à-dire  $\Delta' = (L^\alpha - L^\gamma)/L^\gamma$  et  $\Delta = (D^\alpha - D^\gamma)/D^\gamma$ .

## Synthèse

Nous avons résumé dans le tableau C.1 les expressions de  $\underline{L}$ ,  $\underline{D}$  et  $\underline{D}'$  obtenues avec les deux interpolations différentes. Dans le tableau C.2, nous avons regroupé les expressions correspondantes pour un alliage binaire dilué, que nous avons comparé sur les figures C.1 pour un alliage Fe-Mn à 700 °C. A cette température,  $\Delta \simeq 2500$  et  $\Delta' = k(1 + \Delta) - 1 \simeq 600$ . Comme attendu, les profils de  $L$  et  $D$  sont relativement proches pour les deux modèles. Par définition, dans le modèle de Eiken et coll. [50] la mobilité à l'iso  $\varphi = 0,5$  est la moyenne arithmétique des mobilités de chaque coté de l'interface. Corrélativement, le profil de diffusivité est décentré en faveur de la diffusivité de l'austénite  $D^\gamma$ . Par construction, c'est le contraire avec le modèle de Kim et coll. [42] : la diffusivité est centrée sur l'iso  $\varphi = 0.5$  alors que la mobilité est décalée au profit de celle de l'austénite. En revanche, les

comportements de  $D'$  sont très différents entre les deux modèles. En effet, alors que  $D'/D^\gamma = L/L^\gamma$  pour le modèle de Eiken et coll., suivant par conséquent une allure monotone, l'évolution de  $D'/D^\gamma$  prédite par le modèle de Kim et coll. présente un maximum. Il suffit de dériver l'expression correspondante (tab C.2) pour trouver

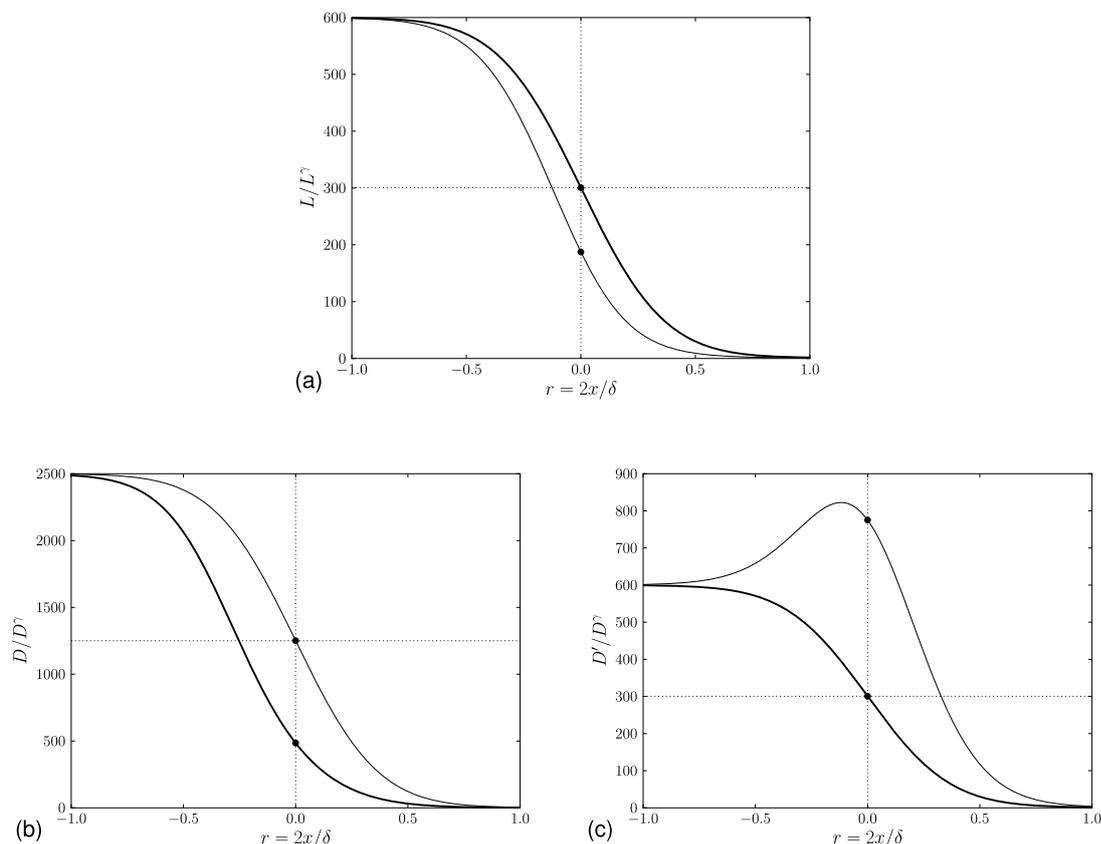


Fig. C.1 – Profils de (a)  $L/L^\gamma$ , (b)  $D/D^\gamma$  et (c)  $D'/D^\gamma$  dans une interface ferrite/austénite d'épaisseur  $\delta$  à  $700^\circ\text{C}$ .

les conditions d'existence d'un extremum :

$$[1 - 2(1 - k)k]\Delta + (k - 1) = 0 \quad (\text{C.31})$$

ou encore :

$$h(\varphi) = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{1 - k} - \frac{1}{\Delta} \right) \quad (\text{C.32})$$

Lorsque  $k \leq 1/2$ , l'extremum existe pour toutes les valeurs de  $\Delta \geq 1 - k$ . Lorsque  $k \geq 1/2$ , l'extremum existe pour les valeurs de  $\Delta$  comprises entre  $1 - k$  et  $1/(2k - 1)$ .

On remarque que les systèmes étudiés en solidification correspondent généralement à  $\Delta \ll 1 - k$ , car les diffusivités dans la phase solide sont bien plus faibles que dans la phase liquide. Par conséquent  $\Delta < 1 - k$  et la construction conventionnelle [42] de  $D$  dans l'interface n'engendre aucun problème. En revanche, dans notre cas  $\Delta > 1 - k$  et  $k \leq 1/2$ . Les conditions sont donc réunies pour que  $D'$  varie de manière monotone dans l'espace, il est préférable qu'il en soit ainsi pour des raisons numériques. En effet, l'existence d'un extremum de  $D'$  dans l'interface nécessite une résolution spatiale suffisante pour décrire correctement la variation non monotone.

# D Méthodes numériques

---

Nous avons utilisé la méthode des volumes finis pour résoudre numériquement les équations aux dérivées partielles du modèle de champ de phase, méthode qui a notamment fait ses preuves dans le domaine de la mécanique des fluides numériques [99]. Nous décrivons dans cette annexe la démarche de cette méthode telle que nous l'avons mis en œuvre dans le code  $\mu$ .

## D.1 Discrétisation spatiale

La méthode des volumes finis repose sur partition particulière du domaine à modéliser en volumes dits de contrôle. Contrairement aux éléments de la méthode des éléments finis qui servent de support à la décomposition en fonction élémentaires de la variable recherchée, les volumes de contrôle permettent d'exprimer sous forme de bilans intégraux les équations aux dérivées partielles. Bien qu'il soit possible de travailler avec des grilles non-structurées à base de polyèdres quelconques, nous avons choisi de discrétiser l'espace en volumes aux faces orthogonales, comme l'illustre la figure D.1. Le domaine d'étude est découpé en un nombre fini de volumes de contrôle. Un volume de contrôle interne est représenté par un carré (un cube) entouré de quatre (six) voisins repérés par leurs positions géographiques respectives : est, ouest, nord, sud, (haut, bas). Chaque nœud de calcul est représenté par le barycentre du volume de contrôle considéré (noté P pour la cellule  $i$  ou repéré par un point noir  $\bullet$  pour les autres cellules sur la figure D.1). Les nœuds représentés par des points blancs  $\circ$  sont les nœuds aux frontières sur lesquels on imposera les conditions aux limites.

## Discrétisation des équations aux dérivées partielles

Les équations que nous devons résoudre nous permettant d'obtenir l'évolution du champ de phase Éq. (2.19) et celle des champs de concentration Éq. (2.18) sont de la forme :

$$\frac{\partial(\omega)}{\partial t} = \nabla \cdot (\Gamma \nabla \omega) + Q_{\Omega} \quad (\text{D.1})$$

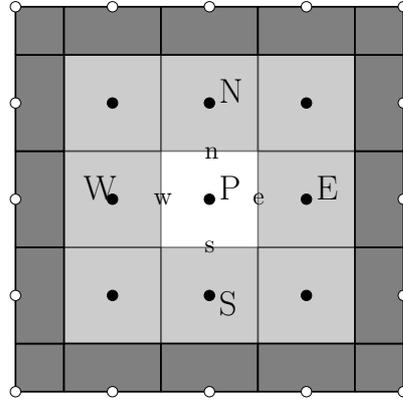


Fig. D.1 – Discrétisation d'un domaine bidimensionnel rectangulaire : • nœuds internes, ◦ nœuds aux frontières, P nœud interne, W,E,N,S, ses voisins ouest, est, nord et sud respectifs.

où le terme à gauche de l'égalité est le terme transitoire, le premier à droite est le terme diffusif et le dernier le terme source.

En intégrant l'équation (D.1) sur un volume de contrôle, et en utilisant le théorème de la divergence, on obtient :

$$d_t \int_{\Omega} \omega d\Omega = \oint_S \Gamma \nabla \omega \cdot dS + \int_{\Omega} Q_{\Omega} d\Omega \quad (\text{D.2})$$

où  $dS$  est le vecteur surface pointant vers l'extérieur du volume.

Le terme transitoire est évalué grâce à un schéma d'Euler du premier ordre en temps, et en prenant comme valeur moyenne du volume de contrôle la valeur au nœud P :

$$d_t \int_{\Omega} \rho \omega d\Omega = \frac{\Omega(\omega_P - \omega_P^0)}{\Delta t} \quad (\text{D.3})$$

où  $\Delta t$  est le pas de temps. L'exposant 0 indique que la valeur de la grandeur  $\omega$  est prise au temps précédent  $t - \Delta t$ .

Nous avons adopté un schéma implicite en temps du premier ordre, assurant une stabilité inconditionnelle de l'intégration des équations dans le cas linéaire, c'est-à-dire lorsque  $\Gamma$  ne dépend pas de  $\omega$  et lorsque  $Q$  est linéaire en  $\omega$ . Les intégrales à droite de l'égalité (D.2) sont donc évaluées au temps courant  $t$ .

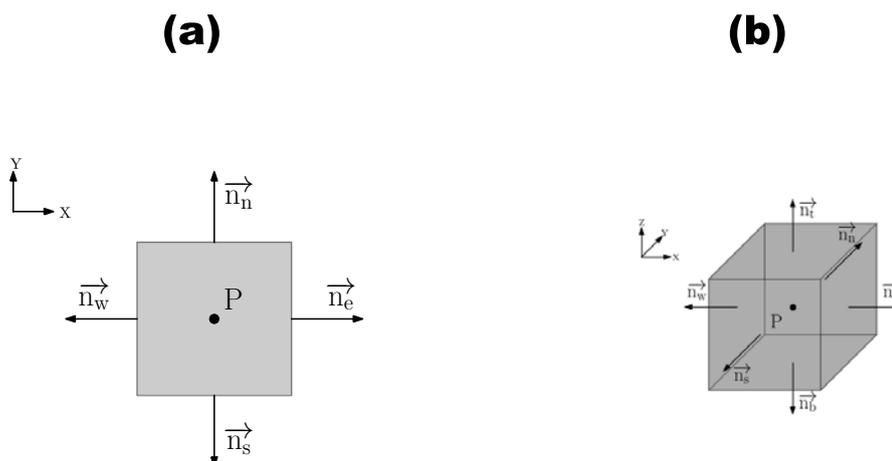


Fig. D.2 – Volume de contrôle avec ses normales aux faces : (a) en deux dimensions ; (b) en 3 dimensions.

Nous avons représenté sur les figures D.2a-b des volumes de contrôle internes respectivement en deux et trois dimensions. Ils sont délimités par quatre (2D) ou six faces (3D) planes repérées par leurs voisins adjacents (**e**=est, **w**=ouest, **n**=nord, **s**=sud, **t**=haut, **b**=bas). Le calcul des flux traversant les frontières d'un volume de contrôle est alors la somme des intégrales sur ces quatre (2D) ou six (3D) faces, soit :

$$\oint_S \Gamma \nabla \omega \cdot dS = \sum_k \int_{S_k} \Gamma \nabla \omega \cdot n_k dS_k$$

où  $k$  est la face considérée (e,w,n,s,t,b),  $S_k$  sa surface, et  $\vec{n}_k$  est la normale extérieure à cette face. En supposant que les densités de flux sont constantes sur les faces, on obtient pour des volumes parallélépipédiques :

$$\begin{aligned} \sum_k \int_{S_k} \Gamma \nabla \omega \cdot n_k dS_k &= \Gamma_e \frac{\partial \omega}{\partial x} \Big|_E S_E - \Gamma_w \frac{\partial \omega}{\partial x} \Big|_W S_W \\ &+ \Gamma_n \frac{\partial \omega}{\partial y} \Big|_N S_N - \Gamma_s \frac{\partial \omega}{\partial y} \Big|_S S_S \\ &+ \Gamma_t \frac{\partial \omega}{\partial z} \Big|_T S_T - \Gamma_b \frac{\partial \omega}{\partial z} \Big|_B S_B \end{aligned} \quad (D.4)$$

Pour estimer les gradients normaux aux faces, nous avons choisi de considérer l'approximation la plus simple, c'est-à-dire une variation linéaire de la grandeur

$\omega$  entre deux points du maillage. Ce type d'interpolation du deuxième ordre est appelé CDS (Central Difference Scheme). Ce qui nous permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \sum_k \int_{S_k} \Gamma \vec{\nabla} \omega \cdot \vec{n}_{S_k} &= \Gamma_e \left( \frac{\omega_E - \omega_P}{\delta x_e} \right) S_e - \Gamma_w \left( \frac{\omega_P - \omega_W}{\delta x_w} \right) S_w \\ &+ \Gamma_n \left( \frac{\omega_N - \omega_P}{\delta y_n} \right) S_n - \Gamma_s \left( \frac{\omega_P - \omega_S}{\delta y_s} \right) S_s \\ &+ \Gamma_t \left( \frac{\omega_T - \omega_P}{\delta z_t} \right) S_t - \Gamma_b \left( \frac{\omega_P - \omega_B}{\delta z_b} \right) S_b \end{aligned}$$

Le terme source est décomposé en une partie linéaire et une partie constante qui peut dépendre d'autres variables :

$$Q_\Omega = Q_\Omega^\omega \omega + Q_\Omega^c$$

On l'intègre ensuite sur le volume de contrôle en approximant encore une fois la moyenne sur  $\Omega$  par la valeur au nœud :

$$\int_{\Omega} Q_\Omega d\Omega = \int_{\Omega} (Q_\Omega^\omega \omega + Q_\Omega^c) d\Omega = (Q_\Omega^\omega \omega_P + Q_\Omega^c \omega_P) \Omega \quad (\text{D.5})$$

où  $Q_P^c$  est la valeur au nœud P de  $Q_\Omega^c$ . La substitution des équations D.3, D.4 et D.5 dans le bilan intégral D.2 conduit à une équation linéaire :

$$a_p \omega_p = a_E \omega_e + a_w \omega_w + a_n \omega_n + a_s \omega_s + a_b \omega_b + a_t \omega_t + b \quad (\text{D.6})$$

avec

$$\begin{aligned} a_e &= \frac{\Gamma_e S_e}{\delta x_e} & a_w &= \frac{\Gamma_w S_w}{\delta x_w} & a_n &= \frac{\Gamma_n S_n}{\delta y_n} \\ a_s &= \frac{\Gamma_s S_s}{\delta y_s} & a_b &= \frac{\Gamma_b S_b}{\delta z_b} & a_t &= \frac{\Gamma_t S_t}{\delta z_t} \\ a_p^0 &= \frac{\Omega}{\Delta t} & a_p &= \sum_k a_k + a_p^0 - \overline{Q_\Omega^\omega} \Omega & b &= Q_P^c \Omega + a_p^0 \omega_p^0 \end{aligned} \quad (\text{D.7})$$

Les  $a_k$  sont les coefficients du terme laplacien,  $a_p^0$  celui du terme transitoire et  $b$  contient la partie constante du terme source.

## Champ de phase

La discrétisation de l'équation (2.18) décrivant l'évolution du paramètre d'ordre, nous permet d'obtenir les coefficients suivants :

$$\begin{aligned}
 a_e &= \frac{\epsilon_e^2 S_e}{\delta x_e} & a_w &= \frac{\epsilon_w^2 S_w}{\delta x_w} & a_n &= \frac{\epsilon_n^2 S_n}{\delta y_n} \\
 a_s &= \frac{\epsilon_s^2 S_s}{\delta y_s} & a_b &= \frac{\epsilon_b^2 S_b}{\delta z_b} & a_t &= \frac{\epsilon_t^2 S_t}{\delta z_t} \\
 a_p &= \sum_k a_k + a_p^0 - Q_p^\phi \Omega & a_p^0 &= \frac{1}{M_\phi} \frac{\Omega}{\Delta t} & b &= Q_\Omega^c \Omega + a_p^0 \phi_p^0
 \end{aligned}$$

avec :

$$\begin{aligned}
 Q_\Omega^c &= -90\Delta\widetilde{F}_P\phi_P^4 + (8W + 120\Delta\widetilde{F}_P)\phi_P^3 - (6W + 30\Delta\widetilde{F}_P)\phi_P^2 \\
 Q_p^\phi &= 120\Delta\widetilde{F}_P\phi_P^3 - 12(W + 15\Delta\widetilde{F}_P)\phi_P^2 - 12(W + 5\Delta\widetilde{F}_P)\phi_P - 2W
 \end{aligned}$$

On obtient les expressions de  $Q_\Omega^c$  et  $Q_p^\phi$  en linéarisant  $h'\Delta\widetilde{F}_P - Wg'$  à partir des définitions (2.13) et (2.14) respectivement de  $h$  et  $g$ , et où  $\Delta\widetilde{F}_P = \Delta F + \chi|\nabla\psi|'$  (Éq. (2.30)).  $\Delta\widetilde{F}_P$  indique que tous les champs entrant dans l'expression de  $\Delta\widetilde{F}_P$  sont évalués au nœud P.

## Champs de concentration

La discrétisation de l'équation (2.19) décrivant l'évolution des champs de concentration  $c_i^\gamma$ , nous permet d'obtenir les coefficients suivants :

$$\begin{aligned}
 a_e &= (1 - h_e)D(\phi_{ie})\frac{S_e}{\delta x_e} & a_w &= (1 - h_w)D(\phi_{iw})\frac{S_w}{\delta x_e} \\
 a_n &= (1 - h_n)D(\phi_{in})\frac{S_n}{\delta x_n} & a_s &= (1 - h_s)D(\phi_{is})\frac{S_s}{\delta x_s} \\
 a_t &= (1 - h_t)D(\phi_{it})\frac{S_t}{\delta x_t} & a_b &= (1 - h_b)D(\phi_{ib})\frac{S_b}{\delta x_b} \\
 b &= [1 - (1 - k_i)h_p^0] \frac{\Omega^2}{\Delta t^2} & a_P &= -h'_P(1 - k_i)(\phi_P - \phi_P^0) \frac{\Omega^2}{\Delta t^2} + \sum_k a_k
 \end{aligned}$$

où  $h_i = h(\phi_i)$ ,  $D_i = D(\phi_i)$  et  $h_i^0 = h(\phi_i^0)$ .

## D.2 Résolution des systèmes linéaires

Pour chaque volume de contrôle représenté par son barycentre P, nous avons à résoudre l'équation (D.6) que l'on peut réécrire sous la forme compacte :

$$a_p \omega_p - \sum_k a_k \omega_k = b$$

L'ensemble de ces équations pour tous les volumes de contrôle constitue le système linéaire suivant :

$$\mathbb{A} \boldsymbol{\omega} = \mathbf{b} \quad (\text{D.8})$$

où  $\mathbb{A}$  est la matrice carrée  $n_P \times n_P$  de l'ensemble des coefficients  $a_i$  ( $n_P$  étant le nombre de volumes de contrôle du domaine),  $\boldsymbol{\omega}$  est le vecteur constitué des valeurs du champ  $\omega$  aux nœuds et  $\mathbf{b}$  le vecteur des constantes correspondantes. Suivant la dimensionnalité du problème, l'inversion du système (D.8) s'effectue par une méthode discrète ou une méthode itérative.

L'organigramme détaillant le fonctionnement global du code de calcul nous est donné par la figure D.3. En premier lieu les données initiales (carte de champ de phase, maillage, carte de concentration) issues d'un préprocesseur en python sont lues, puis les diverses grandeurs nécessaires au calcul sont initialisées (Éqs. 2.25, 2.26, 2.27, 2.33). Le code s'exécute en suivant le traitement thermique choisi. À chaque pas de temps, les grandeurs variant avec la température sont recalculées (Éqs. 2.27, 2.33). Les forces motrices données par l'équation (2.20) sont ensuite calculées en chaque nœud du maillage. Ce qui permet par la suite de calculer de manière itérative l'évolution du champ de phase, et celles des champs de concentration. Cette opération est répétée par une méthode du point fixe jusqu'à la convergence du calcul estimée par les critères suivants :

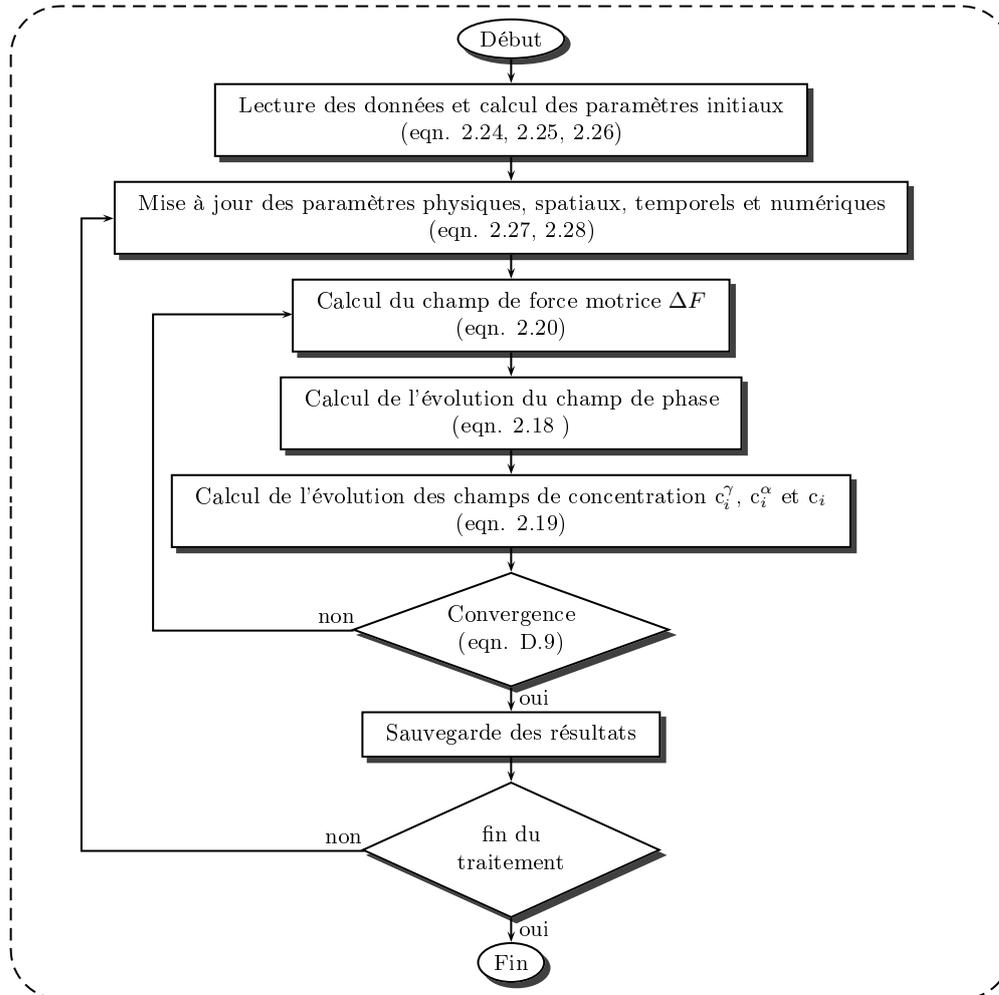
$$\max(|\phi_P/\phi_{P-1}|) \leq C_\phi \text{ et } \max(|c_{iP}^\gamma/c_{iP}^{\gamma'} - 1|) \leq C_{c_i^\gamma} \quad (\text{D.9})$$

où max indique que l'on choisit le maximum de la variation relative sur l'ensemble des nœuds P et où  $\omega'$  correspond à la valeur de  $\omega$  à l'intégration précédente.  $C_\phi$  et  $C_{c_i^\gamma}$  sont des constantes typiquement inférieures à  $10^{-2}$  (correspondant à des variations de moins de 1% entre 2 itérations successives). Si le critère de convergence est satisfait on passe au pas de temps suivant. Ce processus est répété jusqu'à la fin du traitement défini initialement. L'organigramme de la figure D.3 est une version simplifiée ne présentant pas toutes les fonctionnalités du code (adaptation du pas de temps par exemple).

### Préprocesseur python $\mu_0$

- Construction d'un maillage multi-domaine
- Initialisation des champs par superposition des motifs prédéfinis (sphères, cartes)
- Automatisation des études paramétriques

### Code fortran 95 $\mu$



### Postprocesseur python $\mu_1$

- Visualisation des champs 1D ou 2D
- Visualisation de l'évolution temporelle des grandeurs globales (fractions de phase, concentrations moyennes...)
- Extraction de profils 1D dans des cartes 2D.

Fig. D.3 – Organigramme simplifié du code de calcul.

## Cas unidimensionnel : méthode directe

Dans le cas unidimensionnel, la matrice  $\mathbb{A}$  à inverser est tridiagonale :

$$\mathbb{A} = \begin{pmatrix} a_p^1 & a_e^1 & 0 & \cdots & 0 \\ a_w^2 & a_p^2 & a_e^2 & \ddots & \vdots \\ 0 & a_w^3 & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & a_p^{n-1} & a_e^{n-1} \\ 0 & \cdots & 0 & a_w^n & a_p^n \end{pmatrix} \quad (\text{D.10})$$

où l'indice supérieur correspond au nœud considéré. L'inversion de  $\mathcal{A}$  est basée sur une méthode du pivot simplifiée appelée algorithme de Thomas, double balayage de Cholesky ou plus couramment TDMA (Tri Diagonal Matrix Algorithm). Le détail de cet algorithme est donné ci-dessous.

### Début :

$a_w^1 = 0$  et  $b^N = 0$  pour les points frontières

$P_1 = a_e^1/a_p^1$

$R_1 = b^1/a_p^1$

**for**  $i = 2$  **to**  $N$  **do** :

$P_i = a_e^i/(a_p^i - a_w^i P_{i-1})$

$R_i = (b^i + a_w^i R_{i-1})/(a_p^i - a_w^i P_{i-1})$

**end for**

$\omega_N = R_N$

**for**  $i = N - 1$  **to**  $1$  **do** :

$\omega_i = P_i \omega_{i+1} + R_i$

**end for**

### Fin

où  $a_e^i$ ,  $a_p^i$  et  $a_w^i$  sont les coefficients au nœud  $i$  de la matrice D.10 et  $b^i$ , l'élément de  $b$  correspondant.

## Cas multidimensionnel : méthode itérative

Dans le cas multidimensionnel, les matrices à inverser ne sont plus tridiagonales, mais pentadiagonales (2D) ou heptadiagonales (3D) dans le cas de maillages structurés. L'utilisation d'une méthode directe pour leurs inversions peut conduire à des temps de calcul rédhibitoires, voire à une lourdeur de mise en œuvre. Ceci laisse le champ libre aux méthodes itératives. Le principe de ces méthodes est la résolution d'un problème par une succession de problèmes approchés plus simple à résoudre que le problème initial. Pour qu'une méthode itérative soit efficace, il faut que chaque itération soit économe en temps de calcul et qu'elle converge rapidement. Il existe différents types de méthode itérative (Jacobi, Gauss-Siedel, SOR...)

en fonction du type de problème à étudier. Nous avons choisi d'utiliser la méthode du gradient biconjugué stabilisé [100]. Cette méthode appartient à la famille des méthodes de résolution des systèmes linéaires basées sur la méthode du gradient conjugué [101]. Ces méthodes reposent sur la transformation du système linéaire en un problème de minimisation. Lorsque la matrice  $\mathbb{A}$  (D.8) est définie positive, résoudre le système (D.8) revient à trouver le minimum de la forme quadratique  $\mathcal{V}$  définie par :

$$\mathcal{V}(\boldsymbol{\omega}) = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}^T \mathbb{A} \boldsymbol{\omega} - \boldsymbol{\omega}^T \mathbf{b}$$

En effet  $\mathbb{A}$  étant symétrique on a :

$$\partial_{\boldsymbol{\omega}} \mathcal{V}(\boldsymbol{\omega}) = \mathbb{A} \boldsymbol{\omega} - \mathbf{b}$$

Donc, minimiser  $\mathcal{V}(\boldsymbol{\omega})$  revient à annuler  $\partial_{\boldsymbol{\omega}} \mathcal{V}(\boldsymbol{\omega})$  : la solution de (D.8) est donc un minimum de  $\mathcal{V}(\boldsymbol{\omega})$ .

La méthode de la plus grande pente est la plus ancienne et la plus robuste pour trouver le minimum d'une fonction de plusieurs variables. Elle consiste à choisir arbitrairement un point de départ puis à se rapprocher de la solution en suivant la direction pour laquelle  $\mathcal{V}(\boldsymbol{\omega})$  décroît le plus rapidement, c'est-à-dire l'opposé de  $\partial_{\boldsymbol{\omega}} \mathcal{V}(\boldsymbol{\omega})$ . Malheureusement malgré la garantie de converger, celle-ci le fait souvent très lentement. Pour améliorer ces performances médiocres, la méthode du gradient conjugué exploite sur la possibilité de minimiser une fonction suivant plusieurs directions, en n'en cherchant qu'une seule à la fois, grâce à un choix judicieux. Par exemple, dans le cas de deux directions, il faut trouver les valeurs de  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ , facteurs des directions de descente conjuguées  $\mathbf{u}$  et  $\mathbf{v}$ , c'est-à-dire respectant  $\mathbf{u} \cdot \mathbb{A} \mathbf{u} = 0$  :

$$\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\omega}' + \alpha_1 \mathbf{u} + \alpha_2 \mathbf{v}$$

qui minimisent  $\mathcal{V}$  dans le plan  $(\mathbf{u}, \mathbf{v})$ . Dans la méthode du gradient conjugué chaque direction de recherche doit être conjuguée à la précédente, afin de converger quand le nombre d'itérations est égal au nombre d'éléments de la matrice. Pour appliquer les méthodes de gradients à une matrice non symétrique, on convertit un problème asymétrique en un problème symétrique de la façon suivante :

$$\begin{pmatrix} 0 & \mathbb{A} \\ \mathbb{A}^T & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \boldsymbol{\psi} \\ \boldsymbol{\omega} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{b} \\ 0 \end{pmatrix}$$

où  $\mathbb{A}^T$  est la transposée de  $\mathbb{A}$ . Cette méthode converge aussi quand le nombre d'itérations est égal au nombre d'éléments de la matrice mais demande deux fois plus de calculs par itération.

La méthode du gradient biconjugué stabilisé [100] est une version plus robuste et plus stable que les méthodes présentées, pouvant s'appliquer sans modification sur

les maillages structurés comme non structurés. C'est la méthode que nous avons utilisé dont l'algorithme est donné ci-dessous.

**Début :**

$$\rho_0 = \alpha = \omega_0 = 1$$

$x_0$  la solution initiale

$$r_0 = b - \mathbb{A}x_0$$

$$\bar{r}_0 = r_0$$

$$v_0 = p_0 = 0$$

**for**  $i = 1, 2, 3, \dots$ ,

$$\rho_i = (\bar{r}_0, r_{i-1})$$

$$\beta = (\rho_i / \rho_{i-1})(\alpha / \omega_{i-1})$$

$$p_i = \rho_{i-1} + \beta(p_{i-1} - \omega_{i-1}v_{i-1})$$

**Résoudre le système**  $Ky = p_i$

$$v_i = \mathbb{A}y$$

$$\alpha = \rho_i / (\bar{r}_0, v_i)$$

$$s = r_{i-1} - \alpha v_i$$

**Résoudre le système**  $Kz = s$

$$t = \mathbb{A}z$$

$$\omega_i = (K_1^{-1}t, K_1^{-1}s) / (K_1^{-1}t, K_1^{-1}t)$$

$$x_i = x_{i-1} + \alpha y + \omega_i z$$

$$r_i = s - \omega_i t$$

**end for**

**Fin**

$\mathbb{A}$  étant le système à résoudre (D.8),  $K$  étant la matrice  $\mathbb{A}$  préconditionnée c'est-à-dire  $K \approx \mathbb{A}$ . Pour notre étude nous avons choisi un préconditionnement basé sur une factorisation incomplète de Cholesky.

# E Données thermodynamiques et cinétiques

---

## Données thermodynamiques

$T$ (°C)	$c_C^\alpha$	$c_C^\gamma$	$k_C$	$m_C$ (°C)
600	$1,269 \cdot 10^{-3}$	$8,061 \cdot 10^{-2}$	0,0157	-3867,04
650	$1,176 \cdot 10^{-3}$	$6,153 \cdot 10^{-2}$	0,0191	-4253,91
700	$1,002 \cdot 10^{-3}$	$4,333 \cdot 10^{-2}$	0,0231	-4886,41
750	$7,770 \cdot 10^{-4}$	$2,747 \cdot 10^{-2}$	0,0282	-5887,63
800	$5,565 \cdot 10^{-4}$	$1,570 \cdot 10^{-2}$	0,0354	-7116,60
850	$3,240 \cdot 10^{-4}$	$7,211 \cdot 10^{-3}$	0,0449	-8564,25

Tab. E.1 – Concentrations d'équilibre entre la ferrite et l'austénite dans un acier Fe-C, calculées avec THERMO-CALC et la banque de données FEDAT, en rejetant toutes les phases autres que  $\alpha$  et  $\gamma$ . Les coefficients de partage  $k_C$  et les pentes du transus  $m_C$  sont déduits des concentrations d'équilibre.

$T$ ( ° C)	$c_{\text{Mn}}^{\alpha}$	$c_{\text{Mn}}^{\gamma}$	$k_{\text{Mn}}$	$m_{\text{Mn}}$ ( ° C)
600	$3,255 \cdot 10^{-2}$	$1,353 \cdot 10^{-1}$	0,2405	-2297,90
650	$2,913 \cdot 10^{-2}$	$1,014 \cdot 10^{-1}$	0,2872	-2573,02
700	$2,518 \cdot 10^{-2}$	$7,198 \cdot 10^{-2}$	0,3498	-2930,69
750	$2,083 \cdot 10^{-2}$	$4,845 \cdot 10^{-2}$	0,4299	-3322,18
800	$1,464 \cdot 10^{-2}$	$2,990 \cdot 10^{-2}$	0,4898	-3711,03
850	$8,037 \cdot 10^{-3}$	$1,493 \cdot 10^{-2}$	0,5381	-4081,82

Tab. E.2 – Concentrations d'équilibre entre la ferrite et l'austénite dans un acier Fe-Mn, calculées avec THERMO-CALC et la banque de données FEDAT, en rejetant toutes les phases autres que  $\alpha$  et  $\gamma$ . Les coefficients de partage  $k_{\text{Mn}}$  et pentes du transus  $m_{\text{Mn}}$  déduits des concentrations d'équilibre.

	$T$ ( ° C)	$c_i^{\alpha}$	$c_i^{\gamma}$	$k_i$	$m_i$ ( ° C)
C	700	$7,467 \cdot 10^{-4}$	$3,381 \cdot 10^{-2}$	0,022	-11275,5
Ni	700	$8,268 \cdot 10^{-3}$	$1,86 \cdot 10^{-2}$	0,44	-6209,46

Tab. E.3 – Concentrations d'équilibre entre la ferrite et l'austénite dans un acier FeCNi, calculées avec THERMO-CALC et la banque de données FEDAT, en rejetant toutes les phases autres que  $\alpha$  et  $\gamma$ . Les coefficients de partage et pentes du transus sont déduits des concentrations d'équilibre.

## Données Cinétiques

		$\gamma$	$\alpha$
C	$D^0$ (m <sup>2</sup> /s)	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
	$Q$ (kJ/mol)	144,21	84,018
Mn	$D^0$ (m <sup>2</sup> /s)	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,27 \cdot 10^{-1}$
	$Q$ (kJ/mol)	261,25	270,80
Ni	$D^0$ (m <sup>2</sup> /s)	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
	$Q$ (kJ/mol)	240	286

Tab. E.4 – Paramètres de la loi d'Arrhénius pour les diffusivités du carbone et du manganèse dans la ferrite et l'austénite d'après [102–106].

$T$ (°C)	$D_C$ (m <sup>2</sup> /s)	$D_{Mn}$ (m <sup>2</sup> /s)
600	$4,173 \cdot 10^{-14}$	$4,821 \cdot 10^{-21}$
650	$1,239 \cdot 10^{-13}$	$3,322 \cdot 10^{-20}$
700	$3,291 \cdot 10^{-13}$	$1,887 \cdot 10^{-19}$
750	$7,945 \cdot 10^{-13}$	$8,954 \cdot 10^{-19}$
800	$1,766 \cdot 10^{-12}$	$3,234 \cdot 10^{-18}$
850	$3,658 \cdot 10^{-12}$	$1,186 \cdot 10^{-17}$

Tab. E.5 – Diffusivités du carbone et du manganèse calculées d'après les valeurs de mobilité obtenues par DICTRA.



# F Estimation du pic de manganèse

---

Pour étudier l'influence de la diffusivité du manganèse dans l'interface sur la transition du régime de paraéquilibre vers le régime d'ortho-équilibre, nous avons cherché une approximation analytique du pic en manganèse à l'interface, en nous inspirant des travaux de Wheeler et coll. [107] et Kim et coll. [42, 108] sur le piégeage de soluté en solidification. Pour cela, nous avons supposé que le profil de concentration dans l'interface est asservi à celui du champ de phase en s'ajustant instantanément à la nouvelle position de l'interface. L'équation de diffusion (C.1) de l'annexe C peut alors s'écrire dans le repère local associé à l'interface (centrée en  $\phi = 0,5$ ) de la façon suivante dans le cas d'une interface plane :

$$-v d_x c = d_x (L d_x \partial_\gamma f_\gamma) \quad (\text{F.1})$$

où l'on a utilisé l'identité (C.9) de l'annexe C et où l'on néglige les termes non diagonaux de la matrice des mobilités  $\underline{L}$  pour réduire le problème à celui de la seule diffusion du manganèse, purement scalaire.

Dans l'équation (F.1),  $v$  est la vitesse de l'interface supposée varier lentement devant le temps caractéristique de diffusion, et  $x$  est la variable d'espace associée au repère local. En intégrant F.1 depuis la ferrite située en  $x = \delta/2$  (où  $\delta$  est l'épaisseur de l'interface diffuse définie entre  $\phi = 0,05$  et  $\phi = 0,95$  et où  $\lambda \gg 1$ , on obtient :

$$-v (c - c^{\alpha*}) = L d_x \partial_\gamma f_\gamma \quad (\text{F.2})$$

où l'on a supposé que  $d_x \partial_\gamma f_\gamma = 0$  dans la ferrite, ce qui est le cas de nos simulations lorsque le régime transitoire est passé (par ex. Fig. 3.15b). Ou encore, en réexprimant la dérivée spatiale du potentiel de diffusion en fonction d'une variable de concentration :

$$-v (c - c^{\alpha*}) = L \partial_\gamma f_\gamma d_x c^\gamma \quad (\text{F.3})$$

Or, par définition  $c = h c^\alpha + (1-h) c^\gamma$ , soit en introduisant le coefficient de partage  $k = c^\alpha / c^\gamma$ , alors  $c = k' c^\gamma$ , où  $k' = 1 - (1-k)h$ . D'où l'équation différentielle linéaire

du premier ordre :

$$d_x c^\gamma + \frac{v}{L \partial_{\gamma\gamma} f_\gamma} k' c^\gamma = \frac{v}{L \partial_{\gamma\gamma} f_\gamma} c^{\alpha*} \quad (\text{F.4})$$

En reconnaissant que  $\exp(A)$  est un facteur intégrant où

$$A(x) = \int_0^x \frac{v}{L \partial_{\gamma\gamma} f_\gamma} k' dx' \quad (\text{F.5})$$

on obtient :

$$d_x [c^\gamma \exp(A)] = \frac{v}{L \partial_{\gamma\gamma} f_\gamma} c^{\alpha*} \exp(A) \quad (\text{F.6})$$

Soit, après intégration :

$$c^\gamma = \exp(A) \left[ K + \int_{\lambda\delta/2}^x \frac{v}{L \partial_{\gamma\gamma} f_\gamma} c^{\alpha*} \exp(A(x')) dx' \right] \quad (\text{F.7})$$

On détermine la constante d'intégration  $K$  avec la condition aux limites suivante :  $c^\gamma = c^{\alpha*}/k$  en  $x = -\lambda\delta/2$ . Soit :

$$K = \frac{c^{\alpha*}}{k} \exp(A(-\lambda\delta/2))$$

D'où finalement :

$$c^\gamma(x) = \exp(-A(x)) \left[ \frac{c^{\alpha*}}{k} \exp(A(-\infty)) + \int_{-\infty}^r \text{Pe} B(u) c^{\alpha*} \exp(A(u)) du \right] \quad (\text{F.8})$$

En renormalisant la variable spatiale  $x$  par la demi-épaisseur d'interface  $r = 2x/\delta$ , et en introduisant le nombre de Péclet  $\text{Pe} = v\delta/(2D^\alpha)$ , l'équation (F.8) devient en faisant tendre  $\lambda$  vers  $\infty$  :

$$c^\gamma(r) = \exp(-A(r)) \left[ \frac{c^{\alpha*}}{k} \exp(A(-\infty)) + \int_{-\infty}^r \text{Pe} B(u) c^{\alpha*} \exp(A(u)) du \right] \quad (\text{F.9})$$

où  $B(r) = D^\alpha/(L \partial_{\gamma\gamma} f_\gamma)$  et  $A(r) = \int_0^r \text{Pe} B(u) k' du$ .

Finalement, sachant que  $c = k' c^\gamma$ , le profil en manganèse dans l'interface est décrit par :

$$c(r) = k' c^{\alpha*} \exp(-A(r)) \left[ \frac{1}{k} \exp(A(-\infty)) + \int_{-\infty}^r \text{Pe} B(u) \exp(A(u)) du \right] \quad (\text{F.10})$$

En interpolant la mobilité suivant le schéma d'Eiken, on a d'après l'équation C.13 de l'annexe C :

$$\underline{L} \partial_{\gamma\gamma} f_{\gamma} = [hL^{\alpha} + (1-h)\underline{L}^{\gamma}] \partial_{\gamma\gamma} \underline{f}_{\gamma}$$

ou encore  $\underline{L} \partial_{\gamma\gamma} \underline{f}_{\gamma} = h\underline{D}^{\alpha} \partial_{\alpha\alpha} \underline{f}_{\alpha}^{-1} \partial_{\gamma\gamma} \underline{f}_{\gamma} + (1-h)\underline{D}^{\gamma}$ .

Dans le cas d'un alliage binaire :

$$L \partial_{\gamma\gamma} f_{\gamma} / D^{\alpha} = hk + (1-k)/(1+\Delta)$$

où  $\Delta = (D^{\alpha} - D^{\gamma})/D^{\gamma}$ .

On a donc :

$$B(r) = \frac{1+\Delta}{1+[(1+\Delta)k-1]h}$$

Dans le cas d'une interpolation à la Kim et coll. de la diffusivité effective :

$$\underline{L} \partial_{\gamma\gamma} \underline{f}_{\gamma} = \underline{L} \partial_c \underline{f} \partial_{cc} \underline{f}^{-1} \partial_{\gamma\gamma} \underline{f}_{\gamma}$$

Pour un alliage binaire  $\partial_{cc} \underline{f}^{-1} \partial_{\gamma\gamma} \underline{f}_{\gamma} = k'$ .

Soit :

$$L \partial_{\gamma\gamma} f_{\gamma} / D^{\alpha} = [h + (1-h)/(1+\Delta)]k'$$

D'où :

$$B(r) = \frac{1+\Delta}{(1+\Delta h)k'}$$

Le profil calculé avec l'équation (F.10) n'est en toute rigueur valable que pour une interface se déplaçant avec une vitesse constante. Pour évaluer la pertinence d'une telle approximation dans le cas général, on peut réécrire l'équation de diffusion dans le repère associé à l'interface (c'est-à-dire se déplaçant avec l'iso  $\phi = 0, 5$ ) :

$$\partial_t c - v \partial_x c = \partial_x (L \partial_x \partial_{\gamma} f_{\gamma})$$

où la dérivée partielle par rapport au temps  $\delta_t$  s'effectue à  $x$  fixé dans le repère mobile. En normalisant l'espace par  $\delta/2$  et en faisant apparaître le nombre de Péclet  $Pe$  et le temps caractéristique  $\tau = \delta^2/(4D)$ , on obtient :

$$\partial_t c = Pe \partial_r c + \partial_r (L' \partial_r \partial_{\gamma} f_{\gamma})$$

où  $r = 2x/\delta$  et  $L' = L/D$ .

Lorsque  $Pe \gg 1$ , le terme transitoire peut être négligé, et on retrouve l'équation stationnaire (F.2), sous forme adimensionnelle. Dans le cas contraire, on ne peut plus négliger le terme transitoire et le profil de concentration réel s'écartera vraisemblablement de celui donné par (F.10).



# G Profils de concentrations

---

## G.1 Système Fe-C

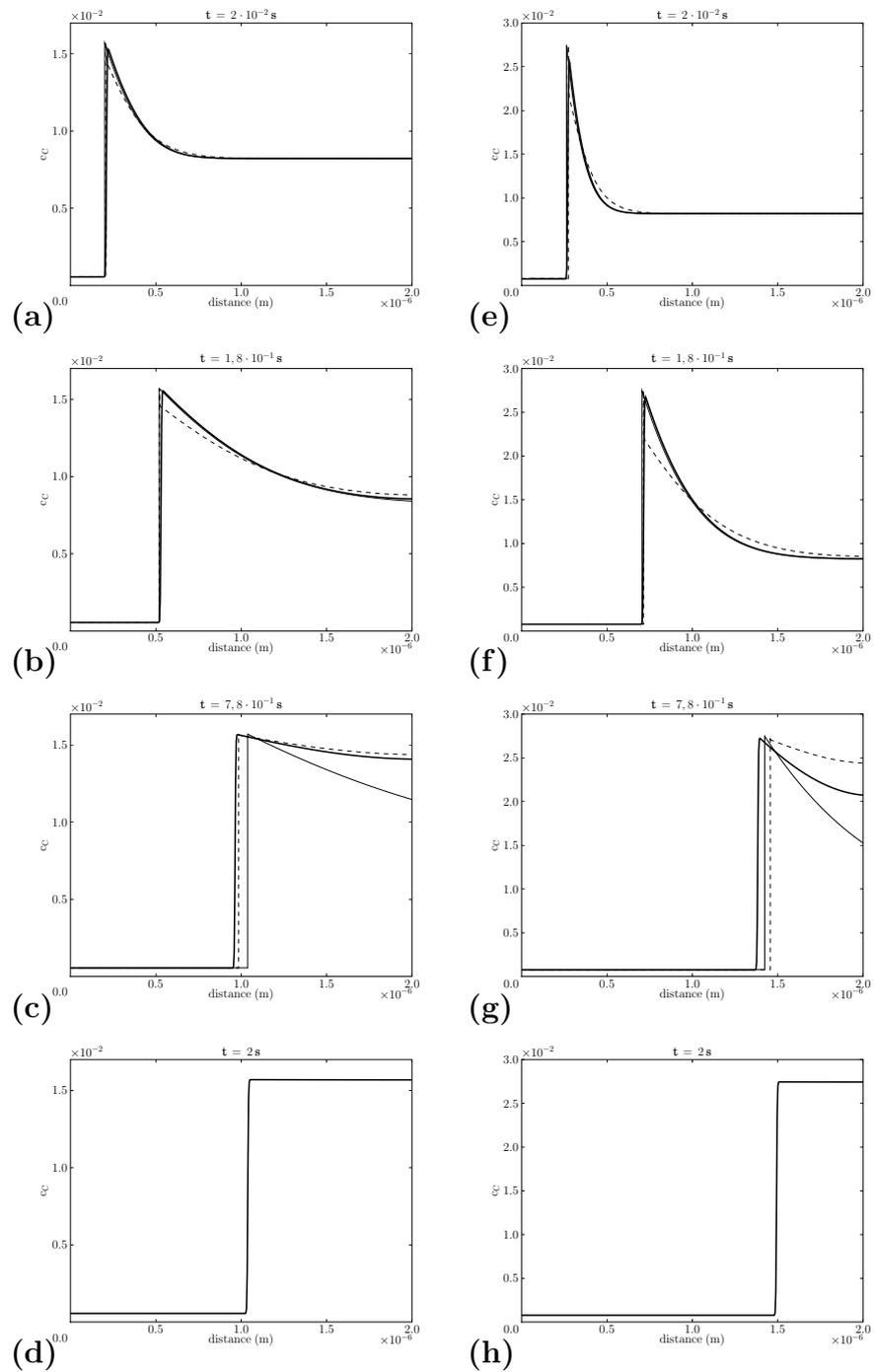


Fig. G.1 – Acier Fe-0,822%mol.C traité à (a-d) 800 ° C et (e-h) 750 ° C : champs de phase (traits gras), solution analytique (trait fin) et DICTRA (pointillés).

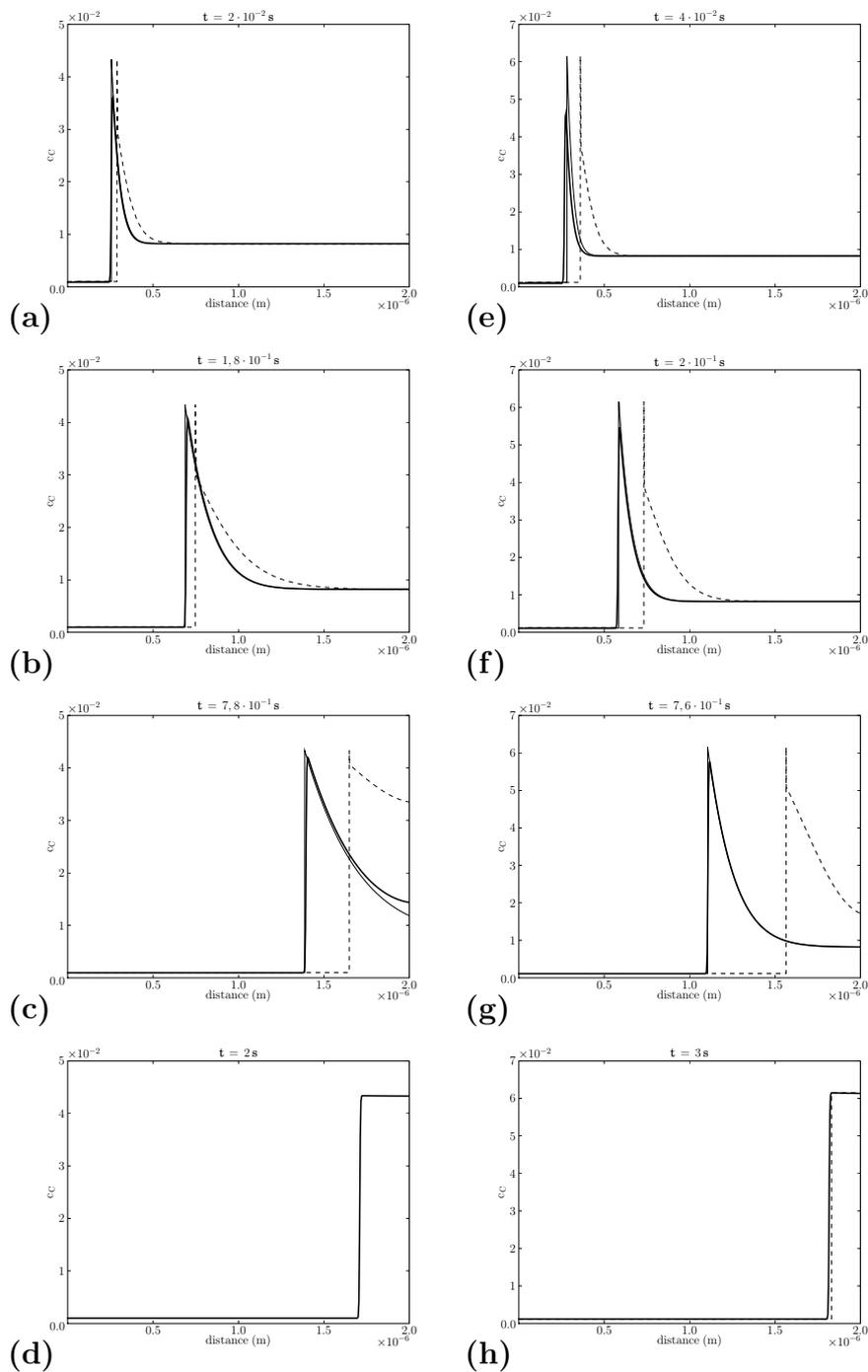


Fig. G.2 – Acier Fe-0,822%mol.C traité à (a-d) 700 ° C et (e-h) 650 ° C : champs de phase (traits gras), solution analytique (trait fin) et DICTRA (pointillés).

## G.2 Système Fe-Mn

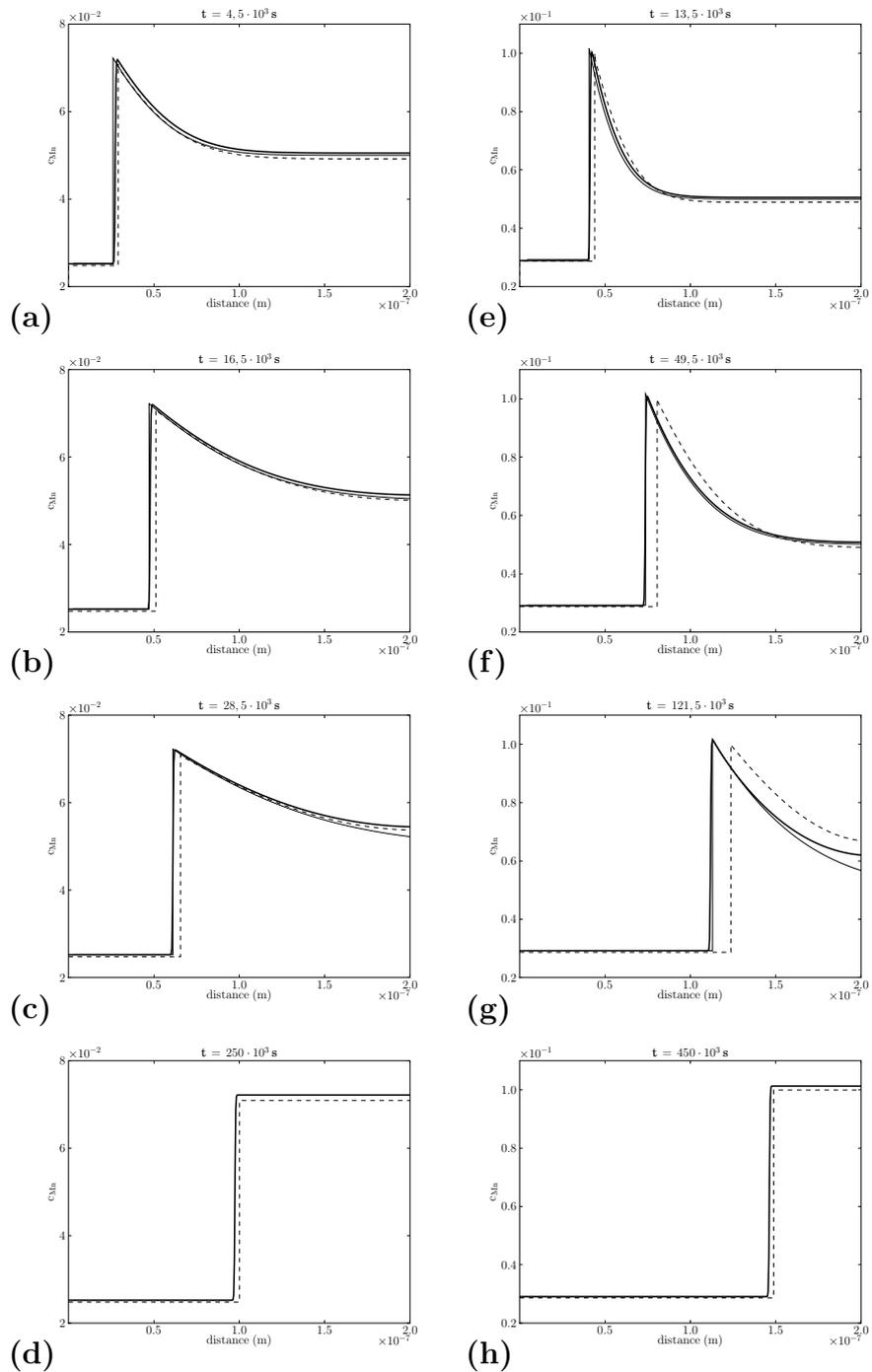


Fig. G.3 – Alliage Fe-5%mol.Mn traité à (a-d) 700 ° C et (e-h) 650 ° C : champs de phase (traits gras), solution analytique (trait fin) et DICTRA (pointillés).

### G.3 Système Fe-C-Mn

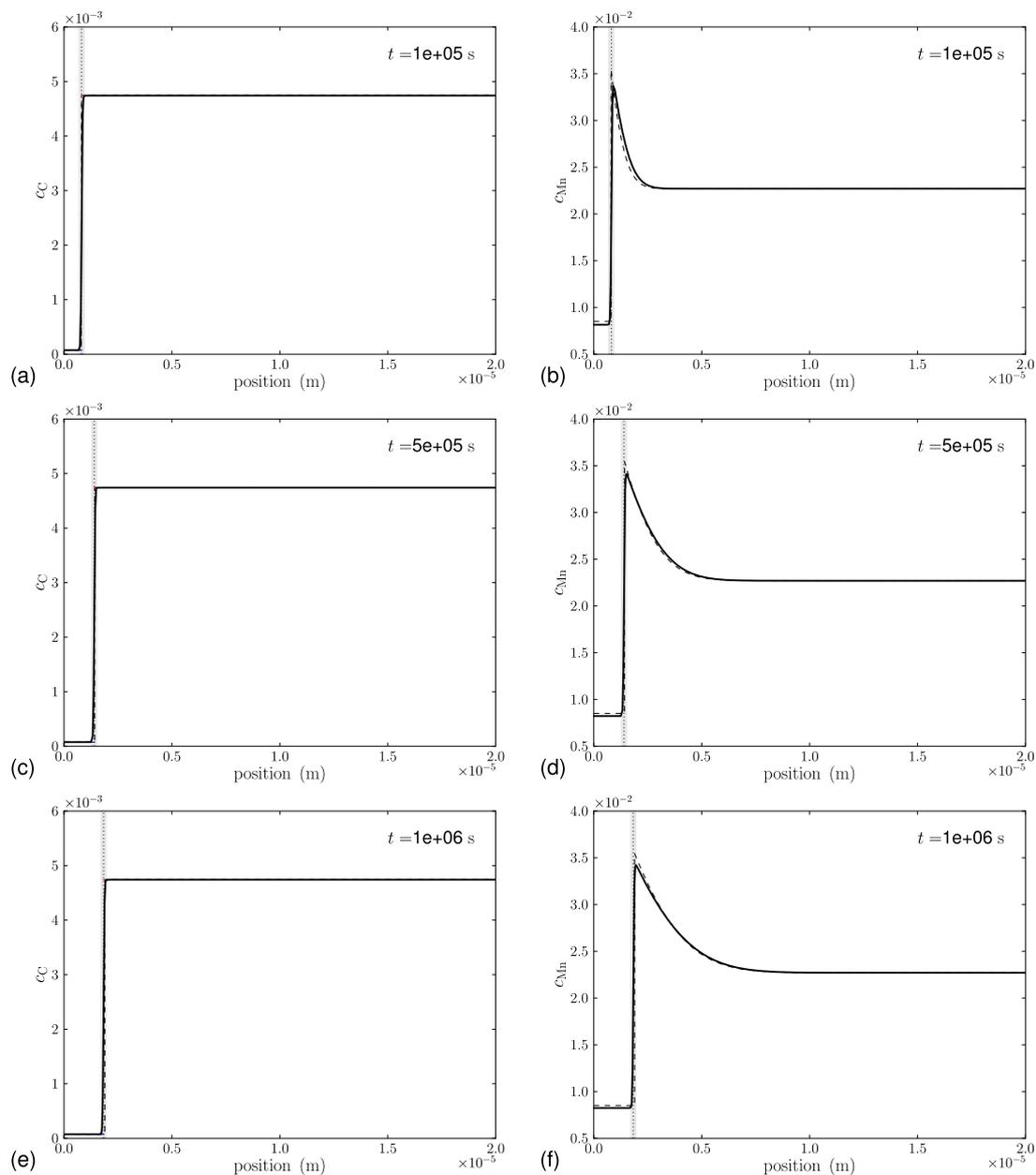


Fig. G.4 – Profils de concentration en C (gauche) et Mn (droite) dans l’alliage *a* (§3.4.1.1) : champs de phase (traits gras), solution analytique (trait fin) et DICTRA (pointillés). L’interface diffuse du champ de phase est repérée par une zone grisée.

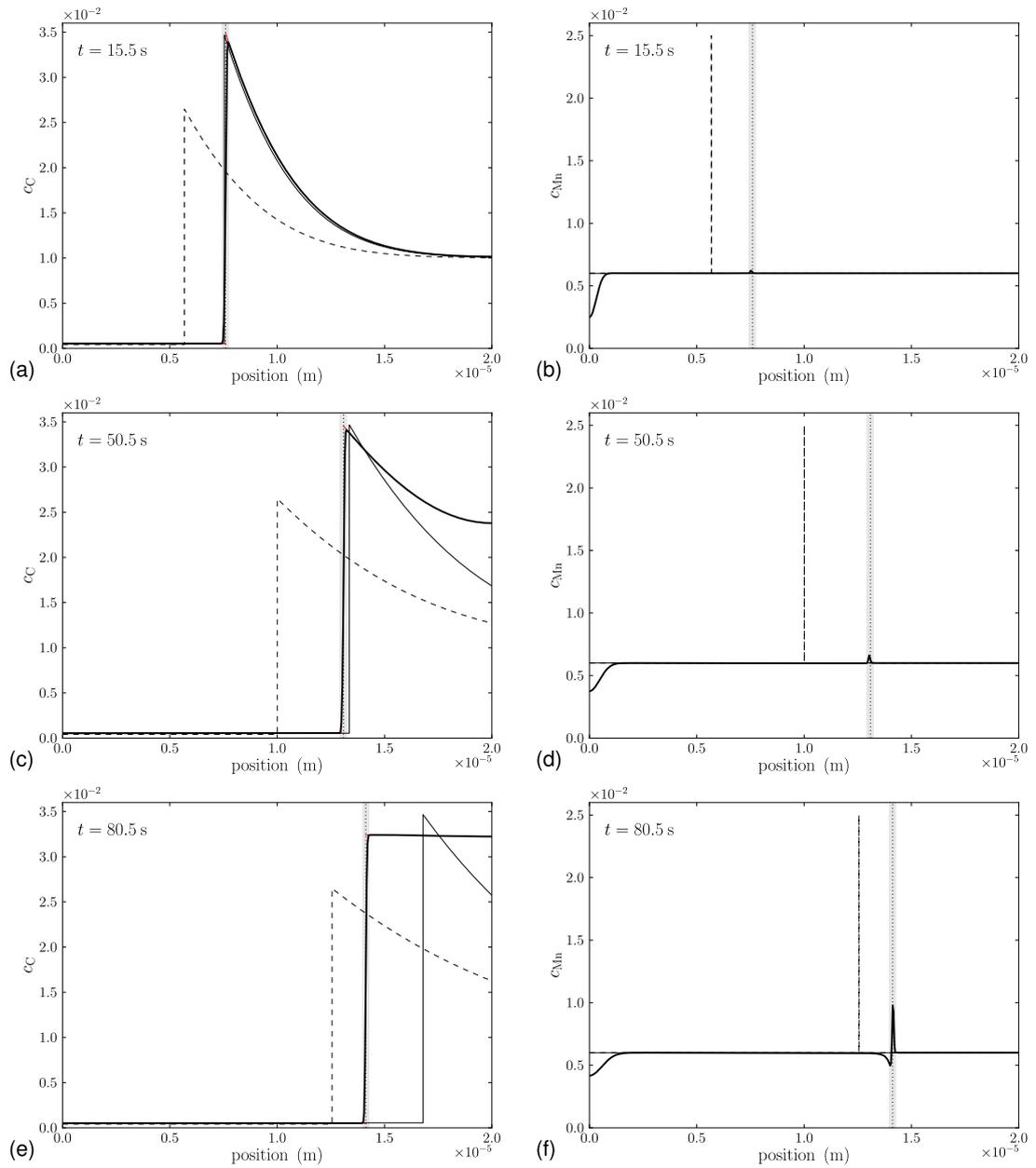


Fig. G.5 – Profils de concentration en C (gauche) et Mn (droite) dans l’alliage *b* (§3.4.1.2) : champs de phase (traits gras), solution analytique (trait fin) et DICTRA (pointillés). L’interface diffuse du champ de phase est repérée par une zone grisée.

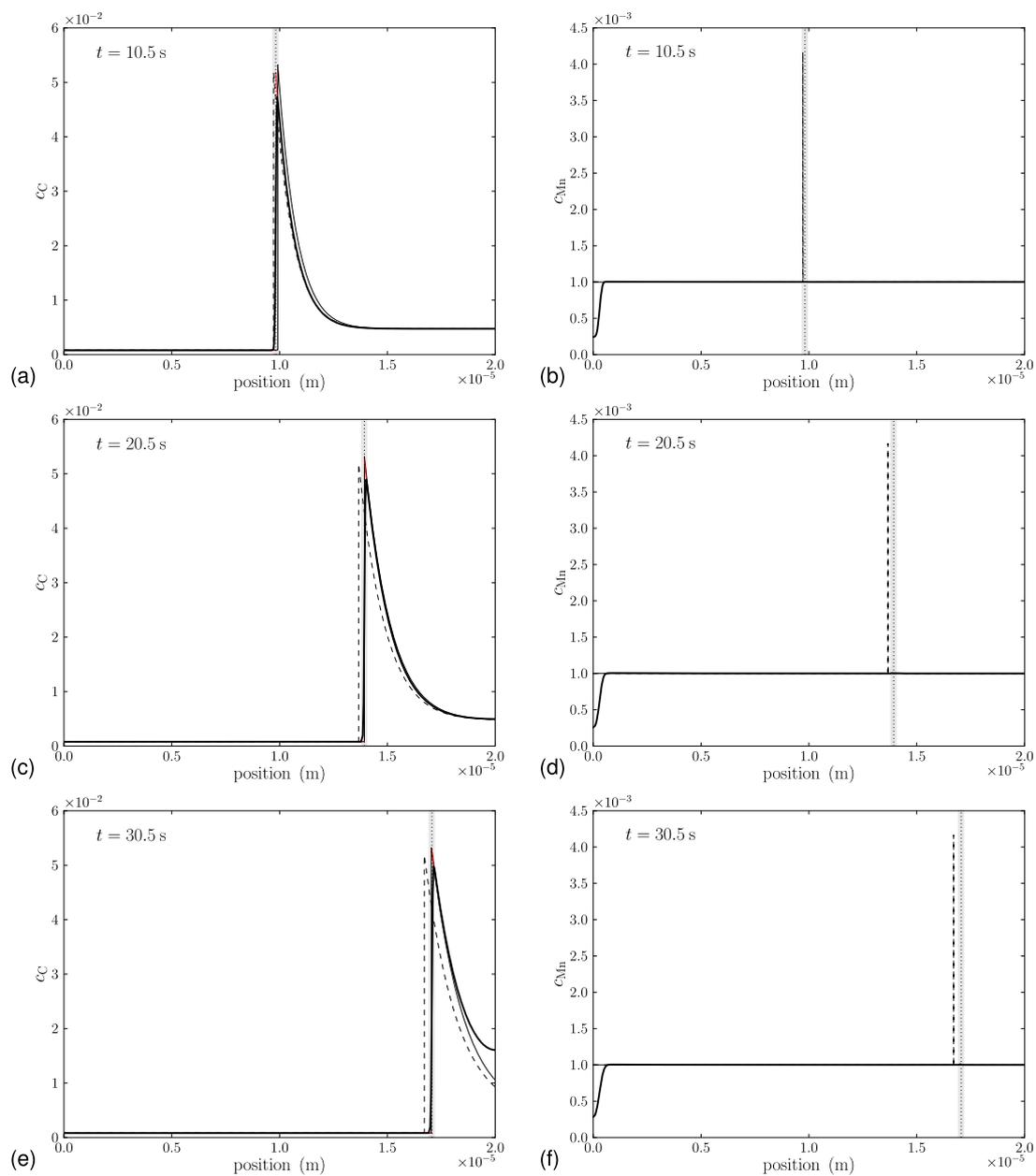


Fig. G.6 – Profils de concentration en C (gauche) et Mn (droite) dans l’alliage  $c$  (§3.4.1.3) : champs de phase (traits gras), solution analytique (trait fin) et DICTRA (pointillés). L’interface diffuse du champ de phase est repérée par une zone grisée.

## G.4 Structures en bandes

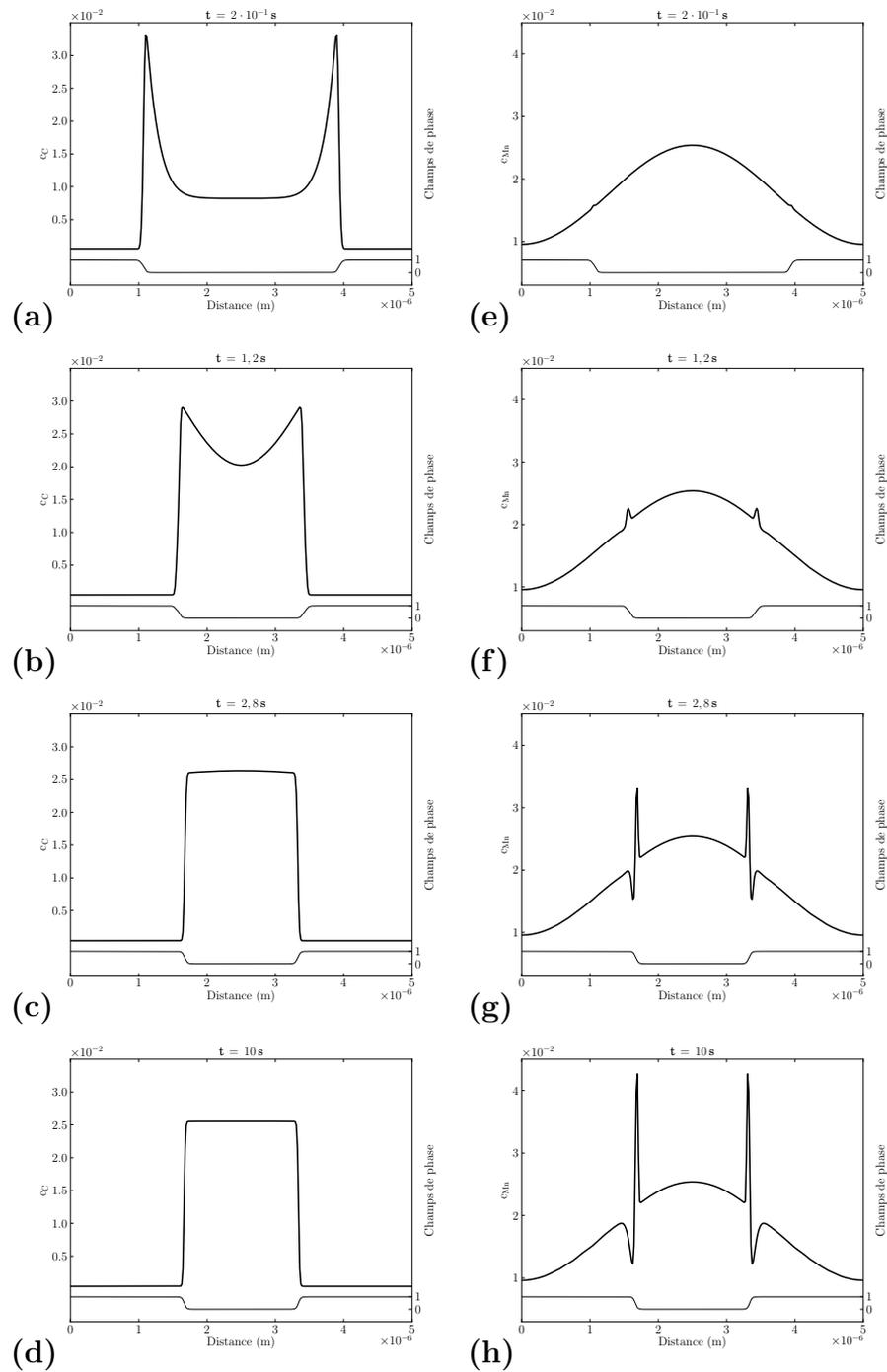


Fig. G.7 – Profils de concentration en carbone (gauche) et en manganèse (droite) suivant la direction 1 (champ de phase en trait fin) – Alliage *c* (§4.3).

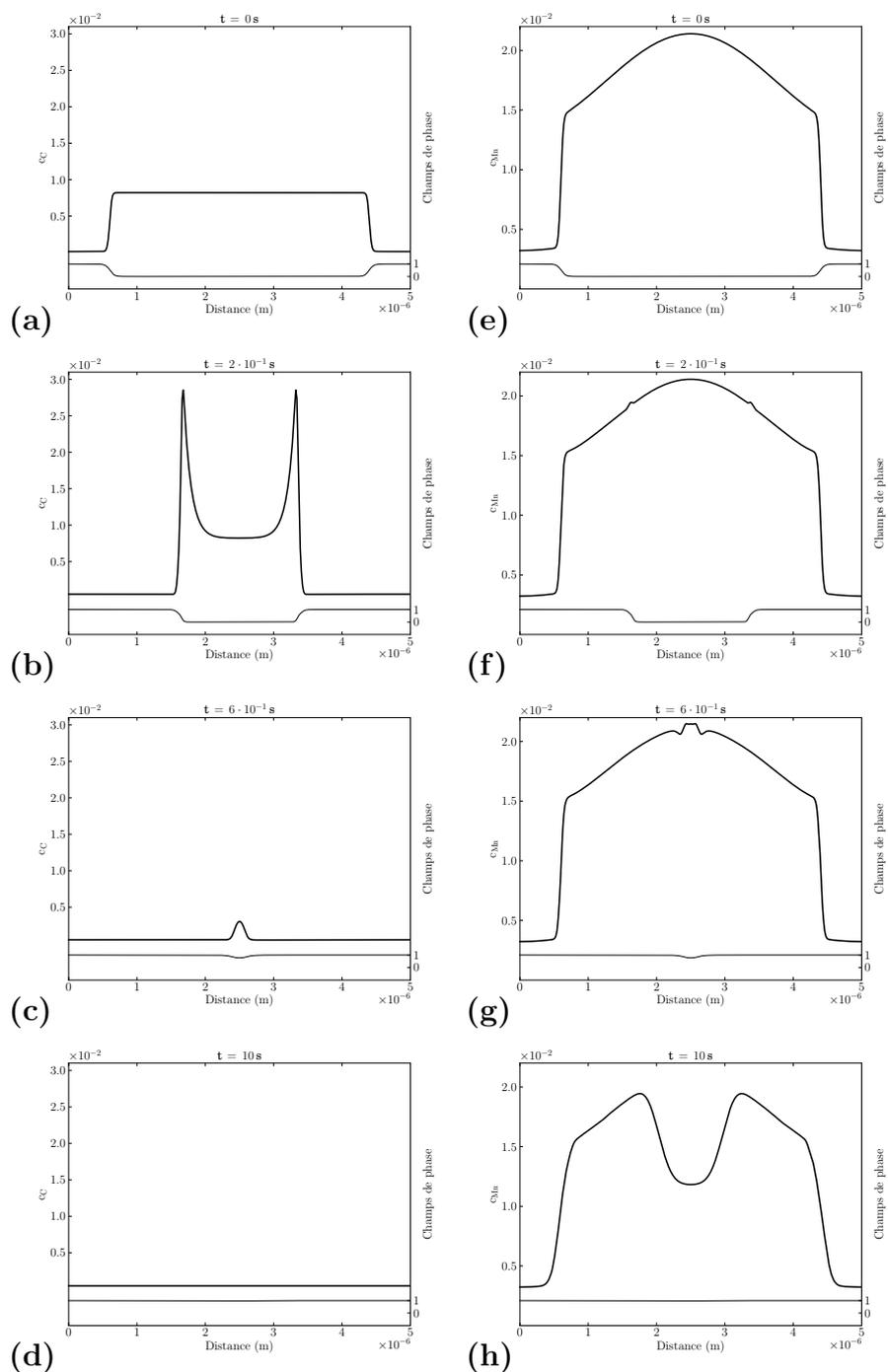


Fig. G.8 – Profils de concentration en carbone (gauche) et en manganèse (droite) suivant la direction 2 (champ de phase en trait fin) – Alliage *b* (§4.3).

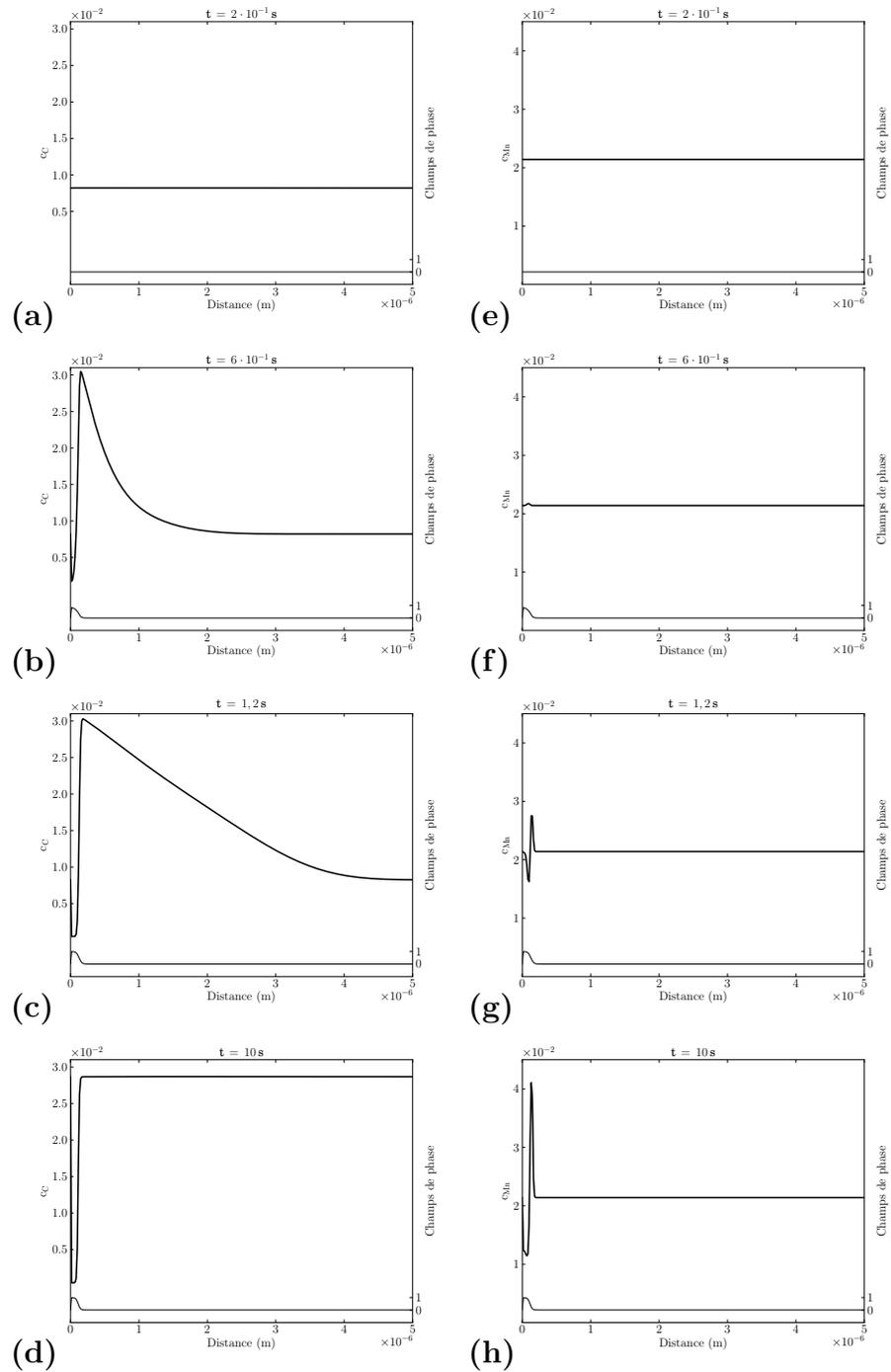


Fig. G.9 – Profils de concentration en carbone (gauche) et en manganèse (droite) suivant la direction 3 (champ de phase en trait fin) – Alliage *b* (§4.3).

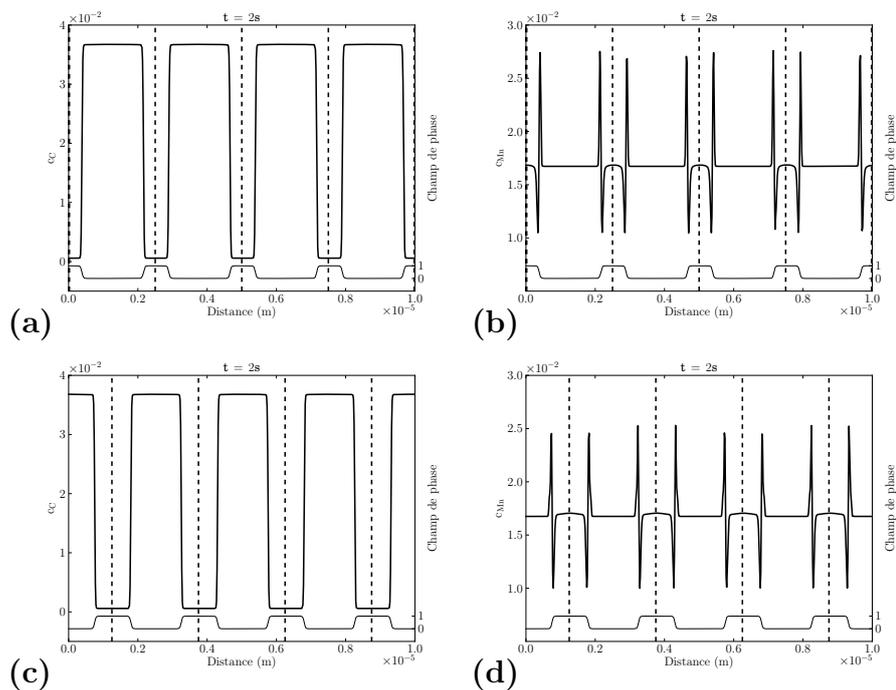


Fig. G.10 – Profils de concentration après 2 s en carbone (gauche) et en manganèse (droite) (champ de phase en trait fin) – Cas a (§4.4.2) : (a-b) direction 1 et (c-d) direction 2. Les joints de grain sont repérés par les traits verticaux pointillés.

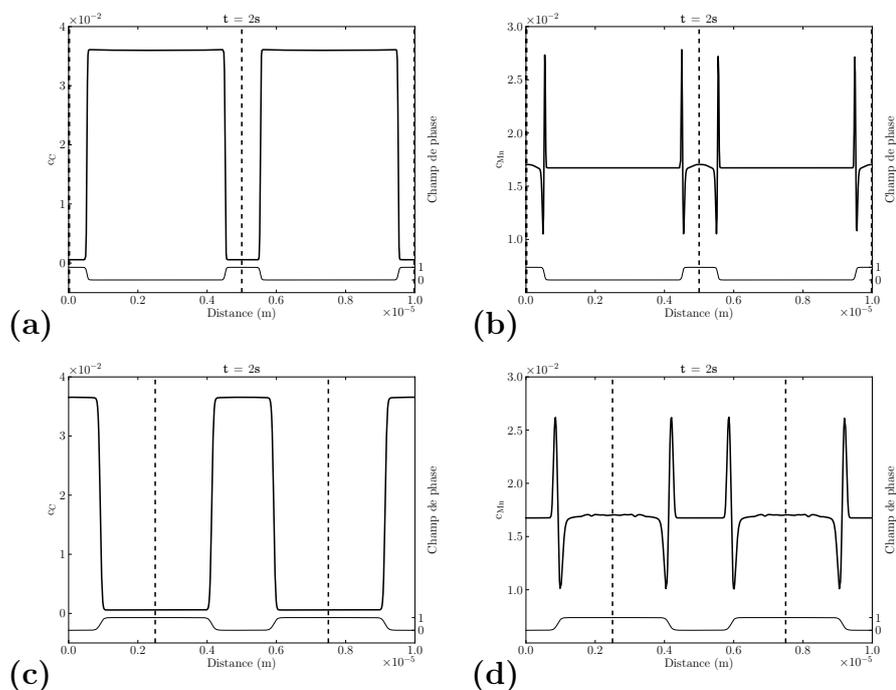


Fig. G.11 – Profils de concentration après 2 s en carbone (gauche) et en manganèse (droite) (champ de phase en trait fin) – Cas b (§4.4.2) : (a-b) direction 1 et (c-d) direction 2. Les joints de grain sont repérés par les traits verticaux pointillés.

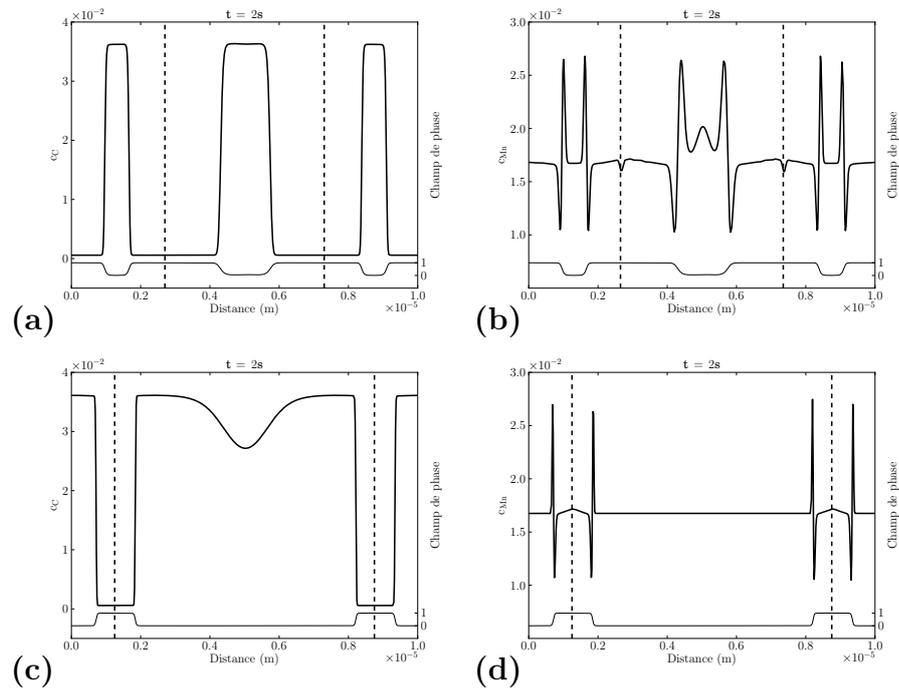


Fig. G.12 – Profils de concentration après 2 s en carbone (gauche) et en manganèse (droite) (champ de phase en trait fin) – Cas c (§4.4.2) : (a-b) direction 1 et (c-d) direction 2. Les joints de grain sont repérés par les traits verticaux pointillés.

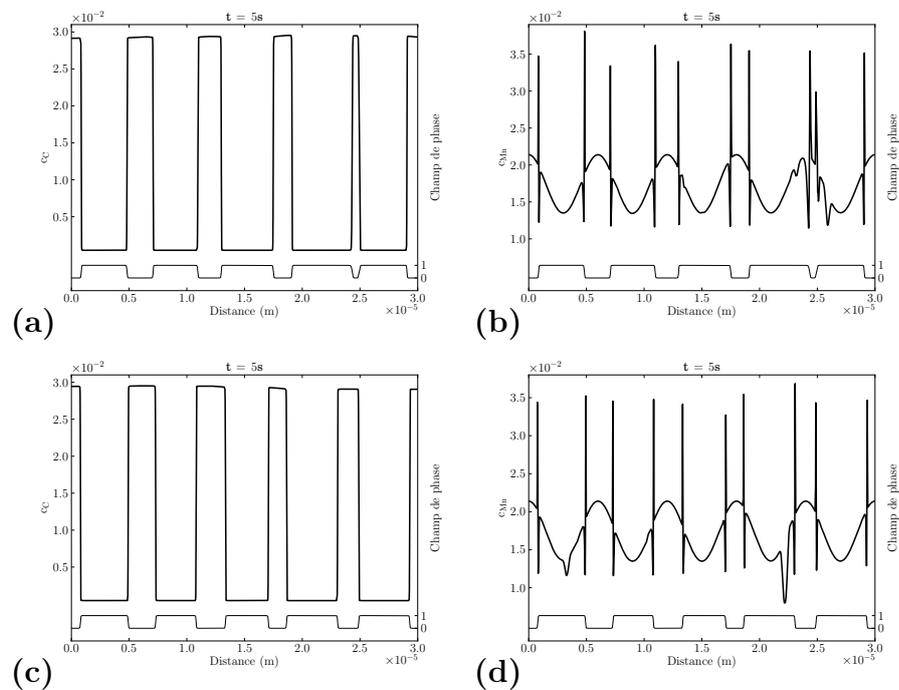


Fig. G.13 – Profils de concentration après 5 s en carbone (gauche) et en manganèse (droite) (champ de phase en trait fin) : (a-b) cas a et (c-d) cas b (§4.4.3).

# Bibliographie

---

- [1] H.I. AARONSON, H.A. DOMAIN et G.M. POUND : Thermodynamics of the austenite  $\rightarrow$  proeutectoid ferrite transformation. I, Fe-C-X alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 236:753–767, 1966.
- [2] J.B. GILMOUR, G.R. PURDY et J.S. KIRKALDY : Thermodynamics controlling the proeutectoid ferrite transformations in Fe-C-Mn alloys. *Metallurgical Transactions*, 3:1455–1464, 1972.
- [3] R. BENZ, J.F. ELLIOT et J. CHIPMAN : Thermodynamics of the solid phases in the system Fe-Mn-C. *Metallurgical Transactions*, 4:1975–1986, 1973.
- [4] J.S. KIRKALDY et E.A. BAGANIS : Thermodynamic prediction of the  $A_{e_3}$  temperature of steels with additions of Mn, Si, Ni, Cr, Mo, Cu. *Metallurgical Transactions A*, 9:495–501, 1978.
- [5] C.A DUBÉ, H.I. AARONSON et R.F. MEHL : La formation de la ferrite proeutectoïde dans les aciers au carbone. *Revue de Métallurgie*, 3:201–210, 1958.
- [6] N.T. BELAIEW : The Widmanstätten structure in metals and alloys. *Journal of the Institute for Metals*, 12(2):46–49, 1914.
- [7] M.V. KRAL et G. SPANOS : Three-dimensional analysis and classification of grain-boundary-nucleated proeutectoid ferrite precipitates. *Metallurgica & Materials Transactions A*, 36:1199–1207, 2005.
- [8] L. CHEN, Z.G. LI et K.M. WU : Serial sectioning and 3D-reconstruction of ferrite allotriomorphs nucleated at grain boundary faces in a Fe-C-Mn alloy. *ISIJ International*, 48:830–834, 2008.
- [9] A.D. KING et T. BELL : Crystallography of grain boundary proeutectoid ferrite. *Metallurgical Transactions A*, 6:1419–1429, 1975.
- [10] A.D. KING et T. BELL : Observations on the morphology and crystallography of proeutectoid ferrite. *Metallography*, 9:397–413, 1976.

- [11] V.F. ZACKAY et H.I. AARONSON : *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*. Metallurgical Society of AIME, 1960.
- [12] M. VOLMER et A. WEBER : *Zeitschrift für Physikalische Chemie B*, 119:277, 1926.
- [13] R. BECKER et W. DÖRING : *Annalen der Physik B*, 24:712, 1935.
- [14] G. MARTIN : Reconciling the classical nucleation theory and atomic scale observations and modeling. *Advanced Engineering Materials*, 8:1231–1236, 2006.
- [15] P.J. CLEMM et J.C. FISHER : The influence of grain boundaries on the nucleation of secondary phases. *Acta Metallurgica*, 3:70–73, 1955.
- [16] W.F. LANGE, M. ENONMOTO et H.I. AARONSON : The kinetics of ferrite nucleation at austenite grain boundaries in Fe-C alloys. *Metallurgical Transactions A*, 19:427–440, 1988.
- [17] S.E. OFFERMAN, N.H. van DIJK, J. SIETSMA, S. GRIGULL, E.M. LAURIDSEN, L. MARGULIES, H.F. POULSEN, M. Th. REKVELDT et S. van der ZWAAG : Grain nucleation and growth during phase transformations. *Science*, 298:1003–1005, 2002.
- [18] H.I. AARONSON, W.F. LANGE et G.R. PURDY : Discussion to “Grain nucleation and growth during phase transformations” by S.E. Offerman. *Scripta Materialia*, 51:931–935, 2004.
- [19] J.R. BRADLEY et H.I. AARONSON : Growth kinetics of grain boundary ferrite allotriomorphs in Fe-C-X alloys. *Metallurgical Transactions A*, 12:1729–1741, 1981.
- [20] C. ZENER : Kinetics of decomposition of austenite. *Transactions of AIME*, 167:550–595, 1946.
- [21] K.R. KINSMAN et H.I. AARONSON : Influence of Al, Co and Si upon the kinetics of the proeutectoid ferrite reaction. *Metallurgical transactions*, 4: 959–967, 1973.
- [22] J.R. BRADLEY et H.I. AARONSON : The stereology of grain boundary allotriomorphs. *Metallurgical Transactions A*, 8:317–322, 1977.
- [23] J.S. KIRKALDY : Diffusion in multicomponent metallic systems. *Canadian Journal of Physics*, 36:907–916, 1958.
- [24] A. HÜLTGREN : Isothermal transformation of austenite. *Transactions of the ASM*, pages 915–1005, 1947.
- [25] J. ODQVIST, B. SUNDMAN et J. ÅGREN : A general method for calculating deviation from local equilibrium at phase interfaces. *Acta Materialia*, 51: 1035–1043, 2003.

- 
- [26] H.S. ZUROB, C.R. HUTCHINSON, A. BÉCHÉ, G.R. PURDY et Y.J.M. BRÉCHET : Kinetic transitions during non-partioned ferrite growth in Fe-C-X alloys. *Acta Materialia*, 57:2781–2792, 2009.
- [27] D.E. COATES : Diffusion-Controlled precipitate growth in ternary systems 1. *Metallurgical Transactions*, 3:1203–1212, 1972.
- [28] D.E. COATES : Diffusion-Controlled precipitate growth in ternary systems 2. *Metallurgical Transactions*, 3:1077–1086, 1973.
- [29] R.T. DEHOFF : Diffusional controlled growth in polycomponent system. *In Proceedings International Conference on Solid  $\rightarrow$  Solid Phase Transformations*, pages 503–520. TMS-AIME Pennsylvania, 1981.
- [30] J. STEFAN : Ueber die theorie der eisbildung, insbesondere über die eisbildung im polarmeere. *Annalen der Physik*, 278:269–286, 1891.
- [31] I. KOLODNER : Free boundary problem for the heat equation with application to problems of change of phase. *Communication on Pure & Applied Mathematics*, 9:1–31, 1956.
- [32] M. ENOMOTO et C. ATKINSON : Diffusion-controlled growth of disordered interphase boundaries in finite matrix. *Acta Metallurgica & Materialia*, 11: 3237–3244, 1993.
- [33] E. GAMSJÄGER, T. ANTRETTNER, C. SCHMARANZER, W. PREIS, C.M. CHIMANI, N.K. SIMHA, J. SVOBODA et F.D. FISCHER : Diffusional phase transformation and deformation in steels. *Computational Materials Science*, 25:92–99, 2002.
- [34] H.S. UDAYKUMAR et W. SHYY : A grid-supported marker particle scheme for interface tracking. *Numerical Heat Transfer B*, 27(2):127–153, 1995.
- [35] Y. ZHAO, H.H. TAN et B. ZHANH : A high-resolution characteristics-based implicit dual time-stepping vof method for free surface flow simulation on unstructured grids. *Journal of Computational Physics*, 183(1):233–273, 2002.
- [36] S. OSHER et R.P. FEDWICK : Level set methods : An overview and some recent results. *Journal of Computational Physics*, 169:463–501, 2000.
- [37] A.A. WHEELER, W.J. BOETTINGER et G.B. MCFADDEN : Phase field model for isothermal phase transitions in binary alloys. *Physical Review E*, 45:7424–7439, 1992.
- [38] G. CAGINALP : An analysis of a phase field model of a free boundary. *Archive for Rational Mechanics & Analysis*, 92:205–245, 1986.
- [39] G. CAGINALP : Stefan and Hele-Shaw type models as asymptotic limits of the phase-field equations. *Archive for Rational Mechanics & Analysis*, 39(11):5887–5896, 1989.

- [40] Q. BRONCHART : *Développement de champs de phase quantitatives et applications à la précipitation homogène dans les alliages binaires*. Thèse de doctorat, Université de Cergy-Pontoise, 2006.
- [41] Q. BRONCHART, Y. LE BOUAR et A. FINEL : New coarse-grained derivation of a phase field model for precipitation. *Physical Review Letters*, 100(1): 15702–15706, 2008.
- [42] S.G. KIM, W.T. KIM et T. SUZUKI : Phase-field model for binary alloys. *Physical Review E*, 60(6):7186–7197, 1999.
- [43] R. FOLCH, J. CASADEMUNT, A. HERNANDEZ-MACHADO et L. RAMIREZ-PISCINA : Phase-field model for hele-shaw flows with arbitrary viscosity contrast. I. theoretical approach. *Physical Review E*, 60(2):1724–1733, 1999.
- [44] L.D. LANDAU : Theory of phase transformations. *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, 11(26):545, 1937.
- [45] J.W. CAHN et J.E. HILLIARD : Free energy of a nonuniform system i. interfacial free energy. *Journal of Chemical Physics*, 28(2):258–267, 1958.
- [46] E. KOZESCHNIK : A discussion of phase transformation in Fe-C-Mn as affected by paraequilibrium constraints. *Journal of Phase Equilibria & Diffusion*, 21(4):336–341, 2000.
- [47] J. A. WARREN et W.J. BOETTINGER : Prediction of dendritic growth and microsegregation patterns in a binary alloy using the phase-field method. *Acta Metallurgica & Materialia*, 43(2):689–703, 1995.
- [48] D. KESSLER, O. KRÜGER et J.F. SCHEID : Construction d'un modèle de champ de phase à température homogène pour la solidification d'un alliage binaire. Rapport technique, Chaire d'analyse et analyse numérique, Département de mathématiques, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1998.
- [49] I. STEINBACH, F. PEZZOLLA et B. NESTLER : A phase field concept for multiphase systems. *Physica D*, 94:135–147, 1996.
- [50] J. EIKEN, B. BÖTTGER et I. STEINBACH : Multiphase-field approach for multicomponent alloys with extrapolation scheme for numerical application. *Physical Review E*, 73:066122–1–066122–9, 2006.
- [51] J. TIADEN, B. NESTLER, H.J. DIEPERS et I. STEINBACH : The multiphase-field model with an integrated concept for modelling solute diffusion. *Physica D*, 115:73–86, 1998.
- [52] R.F. ALMGREN : Second order phase field asymptotics for unequal conductivities. *SIAM Journal of Applied Mathematics*, 59:2086–2107, 1999.

- 
- [53] A. KARMA et W.J. RAPPEL : Phase field method for computationally efficient modeling of solidification with arbitrary interface kinetics. *Physical Review E*, 53:3017–3020, 1996.
- [54] A. VIARDIN, B. APPOLAIRE et M. GOUNÉ : Rapport de stage - dea sim. Rapport technique, LSG2M - CNRS, Arcelor Research, 2005.
- [55] M. ODE, W.T. KIM, S.G. KIM et T. SUZUKI : Phase-field model for solidification of ternary alloys. *ISIJ International*, 40(9):870–876, 2000.
- [56] B. ECHEBARRIA, R. FOLCH, A. KARMA et M. PLAPP : Quantitative phase field model of alloy solidification. *arXiv.org :cond-mat/0404164v2*, 2004.
- [57] A. KARMA : Phase-field formulation for quantitative modeling of alloy solidification. *Physical Review Letters*, 87:115701–115705, 2001.
- [58] H. GARCKE, B. NESTLER et B. STOTH : A multiphase field concept : numerical simulations of moving phase boundaries and multiple junctions. *SIAM Journal of Applied Mathematics*, 60:295–315, 1999.
- [59] A. KAZARYAN, Y. WANG, S.A. DREGIA et B.R. PATTON : Grain growth in systems with anisotropic boundary mobility : comparison of effects of energy and mobility. *Acta Materialia*, 50:2491–2502, 2002.
- [60] J. WARREN, R. KOBAYASHI et W. Graig CARTER : Modeling grain boundaries using a phase-field technique. *Journal of Crystal Growth*, 211:18–20, 2000.
- [61] B. SUNDMAN, B. JANSSON et J.O. ANDERSSON : The thermo-calc databank system. *Calphad*, 9(2):153–190, 1985.
- [62] Y. WANG et A.G. KHACHATURYAN : Shape instability during precipitate growth in coherent solids. *Acta Metallurgica & Materialia*, 43(5):1837–1857, 1995.
- [63] Y. Le BOUAR et A.G. KHACHATURYAN : Mechanism and modeling of sawtooth structure formation in the L1<sub>2</sub>-L1<sub>0</sub> two-phase system. *Acta Metallurgica & Materialia*, 48(8):1705–1717, 2000.
- [64] G. BOUSSINOT, A. FINEL et Y. Le BOUAR : Phase field of bimodal microstructures in nickel-based superalloys. *Acta Materialia*, 57:921–938, 2009.
- [65] N. PROVATAS, N. GOLDENFELD et J. DANTZIG : Efficient computation of dendrite microstructures using adaptive mesh refinement. *Acta Materialia*, 80:3305–3311, 1998.
- [66] K. AMMAR, B. APPOLAIRE, G. CAILLETAUD, F. FEYEL et S. FOREST : Finite element formulation of a phase field model based on the concept of generalized stresses. *Computational Materials science*, 45:800–805, 2009.

- [67] W.J. BOETTINGER et J.A. WARREN : The phase-field method : simulation of alloy dendritic solidification during recalescence. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 27:657–669, 1996.
- [68] R.J. BRAUN et B.P. MURRAY : Adaptive phase-field computations of dendritic crystal growth. *Journal of Crystal Growth*, 174:41–53, 1997.
- [69] J.C. RAMIREZ, C. BECKERMANN, A. KARMA et H.-J. DIEPERS : Phase field modeling of binary alloy solidification with coupled heat and solute diffusion. *Physical Review E*, 69:51607, 2004.
- [70] C.W. LAN, Y.C. CHANG et C.J. SHIH : Adaptive phase field simulation of non-isothermal free dendritic growth of a binary alloy. *Acta Materialia*, 51:1857–1869, 2003.
- [71] B. APPOLAIRE et E. AEBY-GAUTIER : Phase field modeling of the globular structure in titanium alloys. *Lecture Notes in Computational Science & Engineering*, 32:190–201, 2003.
- [72] B. APPOLAIRE et E. AEBY-GAUTIER : Phase field modeling of the globular structure in titanium alloys. *Rare Metal Materials & Engineering*, 35:115–118, 2006.
- [73] H.S. ZUROB, C.R. HUTCHINSON, A. BÉCHÉ, G.R. PURDY et Y.J.M. BRÉCHET : A transition from local equilibrium to paraequilibrium kinetics for ferrite growth in Fe-C-Mn : A possible role of interfacial segregation. *Acta Materialia*, 56:2203–2211, 2008.
- [74] C.R. HUTCHINSON, H.S. ZUROB et Y. BRÉCHET : The growth of ferrite in Fe-C-X alloys : The role of thermodynamics, diffusion, and interfacial conditions. *Materials Transactions A*, 37(6):1768–1720, 2006.
- [75] N.A. GJOSTEIN, H.A. DOMIAN, H.I. AARONSON et E. EICHEN : Relative interfacial energies in Fe-C alloys. *Acta Metallurgica*, 14:1637–1644, 1966.
- [76] J.R. BRADLEY, J.M. RIGSBEE et H.I. AARONSON : Growth kinetics of grain boundary ferrite allotriomorphs in Fe-C alloys. *Metallurgical Transactions A*, 8:323–333, 1977.
- [77] R.C. REED J.P. BOURNE, C. ATKINSON : Diffusion-Controlled growth in ternary systems. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 25:2683–2694, 1994.
- [78] H. GUO, G.R. PURDY, M. ENOMOTO et H.I. AARONSON : Kinetic transitions and substitutional solute (mn) fields associated with later stages of ferrite growth in Fe-C-Mn-si. *Scripta Materialia*, 37A:1721–1729, 2006.
- [79] M. HILLERT : Nature of local equilibrium at the interface in the growth of ferrite from alloyed austenite. *Scripta Materialia*, 46:447–453, 2002.

- 
- [80] C.R. HUTCHINSON, A. FUCHSMANN, H.S. ZUROB et Y.J.M BRECHET : A novel experimental approach to identifying kinetic transitions in solid state phase transformations. *Scripta Materialia*, 50:285–289, 2004.
- [81] C.R. HUTCHINSON, A. FUCHSMANN et Y.J.M BRECHET : The diffusional formation of ferrite from austenite in Fe-C-Ni alloys. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 35:1211–1221, 2004.
- [82] O. THUILLIER, F. DANOIX, M. GOUNÉ et D. BLAVETTE : Atom probe tomography of austenite-ferrite interphase boundary composition in a model alloy Fe-C-Mn. *Scripta Materialia*, 55:321–386, 2006.
- [83] O. THUILLIER : *Étude par sonde atomique tomographique de la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  dans un alliage Fe-C-Mn*. Thèse de doctorat, Université de Rouen, 2007.
- [84] M.G. MECOZZI, J. SIETSMA et S. van der ZWAAG : Phase field modelling of the interfacial condition at the moving interphase during the  $\gamma \rightarrow \alpha$  transformation in C-Mn steels. *Computational Materials Science*, 34(2):290–297, 2005.
- [85] M.G. MECOZZI, J. SIETSMA et S. van der ZWAAG : Analysis of  $\gamma \rightarrow \alpha$  transformation in a Nb micro-alloyed C-Mn steel by phase field modelling. *Acta Materialia*, 54:1431–1440, 2006.
- [86] M. MILITZER, M.G. MECOZZI, J. SIETSMA et S. van der ZWAAG : Three-dimensional phase field modelling of the austenite-to-ferrite transformation. *Acta Materialia*, 54:3961–3972, 2006.
- [87] W.T. KIM et S.G. KIM : Solute trapping in cahn-hilliard diffusion equation. *Materials Science & Engineering A*, A304-306:220–224, 2001.
- [88] C.G DUNN et F. LIONETTI : The effect of orientation difference on grain boundary energies. *Metals Transactions*, 185:125–132, 1949.
- [89] P.E.J. RIVERA-DIAZ-CASTILLO, J. SIETSMA et S. van der ZWAAG : A model of ferrite/pearlite band formation and prevention in steels. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 35:425–433, 2004.
- [90] R.A. GRANGE : Effect of microstructural banding in steel. *Metallurgical Transactions*, 2:417–426, 1971.
- [91] J.D. VERHOEVEN : A review of microsegregation induced banding phenomena in steels. *Journal of Materials Engineering & Performance*, 9:286–296, 2000.
- [92] B. KREBS : *Caractérisation et prévision des structures en bandes dans les aciers Dual-Phase. Lien avec les propriétés d'endommagement*. Thèse de doctorat, Université de Metz, 2009.

- [93] C. COLIN : Transformation de phase lors du chauffage rapide et de maintiens isothermes d'un acier - DEA SIM. Rapport technique, IRSID, 1999.
- [94] A. VIARDIN, B. APPOLAIRE et M. GOUNÉ : Rapport bibliographique - dea sim. Rapport technique, LSG2M - CNRS, Arcelor Research, 2005.
- [95] R. COURANT et D. HILBERT : *Methods of Mathematical Physics vol. 1*. Wiley New York, 1953.
- [96] M. EMELIANENKO, Z.K. LIU et Q. DU : A new algorithm for the automation of phase diagram calculation. *Computational Materials Science*, 35:61–74, 2006.
- [97] P. NOZIÈRES : *Solids far from equilibrium*. C. Godrèche Cambridge, 1991.
- [98] A. HÜLTGREN : *Jernkontorets Annaler*, 135, 1951.
- [99] J.H. FERZIGER et M. PERIĆ : *Computational Methods for Fluid Dynamics*. Springer, 3<sup>rd</sup> édition, 2002.
- [100] H.A. van der VORST : BI-CGSTAB : A fast and smoothly converging variant of BI-CG for the solution of nonsymmetric linear systems. *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, 13(2):631–644, 1992.
- [101] J.R. SHEWCHUK : An introduction to the conjugate gradient method without the agonizing pain. Rapport technique, School of Computer Science Carnegie Mellon University Pittsburgh, 1994.
- [102] *Handbook of chemistry and physics*. CRC-Press Directed Weast, 68<sup>th</sup> édition, 1987.
- [103] L. THUINET et H. COMBEAU : Prediction of macrosegregation during the solidification involving a peritectic transformation for multicomponent steels. *Journal of Materials Science*, 39:7213–7219, 2004.
- [104] J. ÅGREN : Computer simulations of the austenite/ferrite diffusional transformations in low alloyed steels. *Acta Metallurgica*, 30:841–851, 1982.
- [105] J. ÅGREN : A simplified treatment of the transition from diffusion controlled to diffusion-less growth. *Acta Metallurgica*, 37:181–189, 1989.
- [106] G.R. SPEICH, V.A. DEMAREST et R.L. MILLER : Formation of austenite during intercritical annealing of dual-phase steels. *Metallurgical Transactions A*, 12:1419–1428, 1981.
- [107] A.A. WHEELER, W.J. BOETTINGER et G.B. MCFADDEN : Phase-field model of solute trapping during solidification. *Physical Review E*, 47:1893–1909, 1993.
- [108] S.G. KIM, W.T. KIM et T. SUZUKI : Interfacial compositions of solid and liquid in a phase-field model with finite interface thickness for isothermal solidification in binary alloys. *Physical Review E*, 58(3):3316–3323, 1998.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Yves BRECHET, Professeur, SIMAP, St Martin d'Hères**

**Monsieur Yann LE BOUAR, Chargé de Recherche, ONERA, LEM, Chatillon**

**Monsieur Alphonse FINEL, Directeur de Recherche, ONERA, LEM, Chatillon**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur VIARDIN Alexandre**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**« Modélisation par champ de phases de la croissance de la ferrite allotriomorphe dans  
les aciers Fe-C-Mn »**

NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 54501  
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

en « **Sciences des Matériaux** » Spécialité : « **Science et Ingénierie des Matériaux et  
Métallurgie** »

Fait à Vandoeuvre, le 01 avril 2010

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



# Modélisation par champ de phase de la croissance de la ferrite allotriomorphe dans les aciers Fe-C-Mn

## Résumé

La ferrite allotriomorphe est une des morphologies de la ferrite dont la répartition spatiale influe fortement sur les propriétés mécaniques dans les aciers dual-phase. En fonction des traitements qu'ils subissent, la ferrite peut s'y répartir suivant les bandes de ségrégation en manganèse, issues de l'étape de solidification. Pour établir le rôle que joue le processus de croissance de la ferrite allotriomorphe sur la mise en place de la structure en bandes, nous avons développé un modèle de champ de phases possédant deux spécificités originales, imposées par le problème. D'une part, ce modèle est capable de reproduire les différents régimes cinétiques observés dans les alliages ternaires Fe-C-X, pilotés par la présence concomitante du carbone diffusant rapidement, et d'un élément substitutionnel X diffusant lentement. Nous avons ainsi mis en évidence la transition d'un régime initial rapide de paraéquilibre vers une croissance lente en orthoéquilibre, en bon accord avec des résultats expérimentaux de la littérature. D'autre part, notre modèle incorpore de manière économe la présence des joints de grains austénitiques, dont le rôle dans l'élimination des structures en bande est souligné par nos calculs. Nous observons ainsi qu'il existe un seuil d'intensité de ségrégation en manganèse en dessous duquel le mouillage de la ferrite le long des joints de grain de plus grande énergie peut contrecarrer la croissance dans les bandes ségréguées négativement.

**Mots-clés** : champ de phase, acier, dual-phase, ferrite

## Phase field modeling of allotriomorphic ferrite growth in Fe-C-Mn steels

### Abstract

The growth of allotriomorphic ferrite plays a major role in the formation of martensite bands in Dual-Phase steels. We have thus developed a phase field model to study the ferritic growth in different ternary Fe-C-X alloys, incorporating two necessary features. First, we have paid a particular attention to recover the different growth regimes due to the huge difference between the diffusion rates of C and X substitutional species. Our calculations have exhibited a transition from fast paraequilibrium to slow orthoequilibrium in good agreement with experimental measurements in the literature. Second, austenite grain boundaries have been included in the model because they can counterbalance the manganese segregation bands, as shown in our calculations. Indeed, our results show that the bands can be broken by the wetting of ferrite along the austenite grain boundaries, provided that the segregation is below a threshold value, and provided that the grain boundary energies are sufficiently high.

**Keywords** : phase field, steel, dual-phase, ferrite