



**HAL**  
open science

# Précipitation des inclusions de nitrure de titane (TiN) dans un acier maraging au cours de sa refusion à l'arc électrique sous vide (VAR)

Vincent Descotes

► **To cite this version:**

Vincent Descotes. Précipitation des inclusions de nitrure de titane (TiN) dans un acier maraging au cours de sa refusion à l'arc électrique sous vide (VAR). Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0262 . tel-01751292

**HAL Id: tel-01751292**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751292>**

Submitted on 11 Dec 2019

**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

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : science des matériaux

présentée par :

**VINCENT DESCOTES**

---

## Précipitation des inclusions de nitrure de titane (TiN) dans un acier maraging au cours de sa refusion à l'arc électrique sous vide (VAR)

---

Thèse soutenue publiquement le 9 décembre 2014 à Nancy, devant le jury composé de :

M. Y. Champion	Directeur de recherche, ICMPE, Thiais	Rapporteur
M. M. Rappaz	Professeur, LSMX - EPFL, Lausanne (Suisse)	Rapporteur
Mme F. Espitalier	Professeur des universités, ENSM d'Albi-Carmaux, Albi	Examinatrice
M. J. Lehmann	Ingénieur R&D, ArcelorMittal, Maizières-les-Metz	Examinateur
M. A. Jardy	Directeur de recherche, IJL, Nancy	Directeur de thèse
M. J.-P. Bellot	Professeur des universités, IJL, Nancy	Directeur de thèse
M. S. Witzke	Ingénieur R&D, APERAM, Imphy	Parrain industriel
Mme V. Perrin-Guérin	Ingénieure R&D, APERAM, Imphy	Invitée

*Institut Jean Lamour - UMR 7198 CNRS - Université de Lorraine  
Parc de Saurupt CS 50840, 54011 NANCY CEDEX*

*Université de Lorraine - Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique*

À ma famille.

« *Cependant le soir vient, le vent tombe, les prés, les buissons et les arbres se taisent, on n'entend plus que le bruit de l'eau. L'intérieur des maisons s'éclaire vaguement ; les objets s'effacent comme dans une fumée ; les voyageurs bâillent à qui mieux mieux dans la voiture en disant : Nous serons à Liège dans une heure. C'est dans ce moment-là que le paysage prend tout à coup un aspect extraordinaire. Là-bas, dans les futaies, au pied des collines brunes et velues de l'occident, deux rondes prunelles de feu éclatent et resplendissent comme des yeux de tigre. Ici, au bord de la route, voici un effrayant chandelier de quatre-vingts pieds de haut qui flambe dans le paysage et qui jette sur les rochers, les forêts et les ravins, des réverbérations sinistres. Plus loin, à l'entrée de cette vallée enfouie dans l'ombre, il y a une gueule pleine de braise qui s'ouvre et se ferme brusquement et d'où sort par instants avec d'affreux hoquets une langue de flamme.*

*Ce sont les usines qui s'allument.*

*Quand on a passé le lieu appelé la Petite-Flemalle, la chose devient inexprimable et vraiment magnifique. Toute la vallée semble trouée de cratères en éruption. Quelques-uns dégorgent derrière les taillis des tourbillons de vapeur écarlate étoilée d'étincelles ; d'autres dessinent lugubrement sur un fond rouge la noire silhouette des villages ; ailleurs les flammes apparaissent à travers les crevasses d'un groupe d'édifices. On croirait qu'une armée ennemie vient de traverser le pays, et que vingt bourgs mis à sac vous offrent à la fois dans cette nuit ténébreuse tous les aspects et toutes les phases de l'incendie, ceux-là embrasés, ceux-ci fumants, les autres flamboyants.*

*Ce spectacle de guerre est donné par la paix ; cette copie effroyable de la dévastation est faite par l'industrie. Vous avez tout simplement là sous les yeux les hauts fourneaux de M. Cockerill.*

*Un bruit farouche et violent sort de ce chaos de travailleurs. J'ai eu la curiosité de mettre pied à terre et de m'approcher d'un de ces antres. Là, j'ai admiré véritablement l'industrie. C'est un beau et prodigieux spectacle, qui, la nuit, semble emprunter à la tristesse solennelle de l'heure quelque chose de surnaturel. Les roues, les scies, les chaudières, les laminoirs, les cylindres, les balanciers, tous ces monstres de cuivre, de tôle et d'airain que nous nommons des machines et que la vapeur fait vivre d'une vie effrayante et terrible, mugissent, sifflent, grincent, râlent, reniflent, aboient, glapissent, déchirent le bronze, tordent le fer, mâchent le granit, et, par moments, au milieu des ouvriers noirs et enfumés qui les harcèlent, hurlent avec douleur dans l'atmosphère ardente de l'usine, comme des hydres et des dragons tourmentés par des démons dans un enfer. »*

Victor Hugo, *Le Rhin, lettres à un ami*, Lettre VII, Tome I, pp. 74-75, Hetzel, 1842.

# Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au sein du département 3 « Science et ingénierie des matériaux - métallurgie » de l'institut Jean Lamour (IJL, UMR 7198) à Nancy, en partenariat avec l'aciérie d'Aperam Alloys Imphy (Imphy, Nièvre).

Je remercie les membres du jury d'avoir pris le temps de lire et de juger mon travail : Mme Fabienne Espitalier, et MM. Yannick Champion, Michel Rappaz et Jean Lehmann. J'ai apprécié leurs critiques, et leurs suggestions sur la suite à donner à mes recherches.

Je remercie Mme Sabine Denis, responsable du département 3, pour l'accueil qu'elle m'a réservé et les conseils qu'elle m'a prodigués tout au long de ma thèse, ainsi que messieurs Denis Ablitzer, Gérard Lesoult, Olivier Mirgoux, Pierre Chapelle, Jean-Sébastien Kroll-Rabotin, Fabrice Patisson, Moukrane Dehmas, Miha Založnik et Dominique Daloz, qui ont également bien voulu me consacrer du temps pour me fournir un avis ou me transmettre leurs connaissances.

Je remercie mes directeurs de thèse à l'IJL, Alain Jardy et Jean-Pierre Bellot, pour la confiance qu'ils ont placée en moi, leur supervision et leurs corrections.

Plusieurs personnes du laboratoire se sont investies à mes côtés durant ces trois ans. Julien Zollinger et Bernard Rouat m'ont aidé à plusieurs reprises pour réaliser des expériences de trempe en cours de solidification dirigée, et observer les inclusions de nitrure de titane. Denis Maillet m'a enseigné les méthodes inverses. Patrice Poirot et Jacques Paties, techniciens au centre Héré, ont fabriqué pour moi avec beaucoup de soin plusieurs équipements nouveaux et m'ont aidé à concevoir des installations expérimentales. Julien Jourdan, Jonathan Martens et Olivier Devisme ont participé aux essais aux four VIM et BE, et à la remise en état de l'appareil de Sieverts. Francis Kosior, Bernard Dussoubs, Patricio Francisco et Francesco Giannangeli ont patiemment répondu à mes demandes d'installation. Christine Gendarme m'a formé durant plusieurs heures au microscope électronique à balayage, et Sylvie Migot a réalisé pour moi les observations au microscope électronique à transmission. Émilie Gaudry m'a pris en charge pour me faire découvrir le calcul *ab initio* avec beaucoup de gentillesse. Quant à Hervé Combeau, il m'aura suivi de près tout au long de cette thèse pour m'expliquer les modèles de solidification et parfois même trouver des erreurs de programmation. Je leur suis à tous très reconnaissant, et les remercie chaleureusement d'avoir pris du temps pour m'aider.

L'activité du laboratoire est bien souvent rendue possible par des secrétaires efficaces pour s'orienter dans le labyrinthe universitaire, et toujours à l'écoute des doctorants et de leurs doléances. Merci donc à Anne-Marie, Géraldine, Sophie, Martine, Kathy, Isabelle, Christine et toutes les autres. Merci à Andréa et Robert, qui résolvent les tracas du quotidien.

Je remercie les équipes d'Aperam, qui m'ont toujours accueilli avec beaucoup de bienveillance et de bonne humeur lors des réunions de thèse et des essais sur les fours d'élaboration. Valérie Perrin-Guérin a suivi avec attention mes travaux de thèse et suggéré plusieurs interprétations ou

pistes de travail. J'ai également bénéficié des conseils de Bernard Gauvin, Philippe Cugy, Bruno d'Alès de Corbet, Julia Ratafika, Pascal Willemin, Hervé Fraisse et Jacques Charles.

Différents techniciens d'Imphy ont travaillé sur mes échantillons ou mes expériences : Gilles Colas, Régis Gaudry et Gianni Belli pour la partie élaboration et découpe des alliages; Gilles Pinton pour les attaques macro, Philippe Guichard pour les analyses inclusionnaires, Guillaume Daffix pour les observations au MEB-FEG, et Frédéric Coulon pour les ATD et DSC. Je les remercie tous d'avoir contribué ainsi à mon travail de thèse par des idées et expériences de qualité.

Parmi mes encadrants de thèse, je remercie tout particulièrement Sylvain Witzke, ingénieur - docteur hors pair, chercheur chez Aperam Alloys Imphy et instigateur de ce sujet de thèse, pour m'avoir donné le goût de la sidérurgie, et pour m'avoir accompagné tout au long de cette thèse par ses conseils, avis et jugements. J'espère avoir été à la hauteur de ses attentes, et je souhaite lui témoigner ici toute ma reconnaissance.

J'ai également une pensée pour mes anciens professeurs de collège, lycée et de classe préparatoire, dont mesdames Champagne et David, et messieurs Martinet, Petit et Odermatt. Ils ont marqué ma scolarité par leur personnalité et leur engagement auprès de leurs élèves.

Mes trois années à Nancy ont été ponctuées de rencontres avec de nombreux étudiants, doctorants ou post-doctorants, avec qui se sont noués des liens amicaux : Marie, Mathilde, Léa, Laurent, Nicolas, Akshay, Jessica, Gaël, Valerio, Aurore, Mathieu, Garry, Hong Yuan, Sylvain, Guillaume, Simon, Thomas, Nicole, Dmytro, Vladimir, Youssef. Certains m'ont formé sur des outils : Matlab, Thermo-Calc, Dictra, VASP, Solid et Solar. D'autres ont corrigé mes écrits en russe. Tous m'ont soutenu dans les passes difficiles. Cette thèse aurait certainement été moins complète sans leur aide, et moins plaisante sans l'ambiance qu'ils ont su créer au laboratoire et en dehors. Je leur souhaite bonne chance pour la suite!

D'autres amis me suivent depuis plus longtemps et continuent de m'accompagner dans la vie : Mylène, Claire, Thibault, Laura, Jérôme, Émil, Anne, Morgane... J'ai aussi une pensée très affectueuse pour mes parents qui veillent sur moi, mes deux sœurs Alexandrine et Laurence, mes grand-parents et plus généralement ma famille. J'apprécie au quotidien leur présence, leur aide, et la connivence qui s'établit entre nous. Enfin, j'espère apporter à Marielle beaucoup de bonheur et de joie.

# Résumé

Le titane contenu dans un acier maraging se combine avec l'azote résiduel pour former des inclusions de nitrure de titane (TiN), néfastes du point de vue des propriétés en fatigue de l'alliage. La compréhension de leur origine doit permettre de trouver les moyens de réduire leur taille.

Des expériences de Sieverts ont été réalisées pour étudier d'un point de vue thermodynamique et cinétique les réactions de dénituration de l'alliage et de précipitation des TiN. Les mesures ont été rendues délicates par la faiblesse des teneurs en azote mises en jeu. Ce travail conclut cependant à la bonne fiabilité des données thermodynamiques proposées par le logiciel Thermo-Calc, et a permis de quantifier un modèle cinétique de la dénituration au four à induction sous vide (VIM) industriel.

À la température de liquidus, au regard des données thermodynamiques et compte-tenu des teneurs en azote résiduel, les particules de TiN sont instables et devraient évoluer vers une dissolution. Leur formation est supposée avoir lieu lors de la solidification du fait de la ségrégation interdendritique.

Un certain nombre (30%) d'inclusions de TiN observées au MEB présentent un germe de type oxyde ou sulfure accolée au nitrure. L'observation au MET d'une de ces inclusions mixte révèle l'existence d'une relation d'orientation entre le nitrure TiN, un sulfure CaS et un spinelle  $MgAl_2O_4$ , ce qui suggère une croissance par épitaxie du TiN sur ces deux germes. Des calculs *ab initio* montrent par ailleurs une certaine affinité des atomes d'azote de la surface (111) du TiN pour des atomes de Ca et Mg, et de ceux de titane pour O et S. Ces travaux appuient l'hypothèse d'une germination hétérogène des nitrures de titane sur des particules préexistantes et stables dans l'acier liquide.

Un modèle numérique de précipitation couplée à la ségrégation interdendritique a été développé. Il met en évidence l'influence déterminante sur la taille des plus grands nitrures de la teneur initiale en azote, de la densité de germes, et de la durée de solidification.

L'introduction de ce modèle dans le logiciel SOLAR simulant la solidification du lingot refondu à l'arc électrique sous vide (procédé VAR) démontre l'hétérogénéité du lingot en matière de taille inclusionnaire. On retrouve l'influence de la teneur initiale en azote, de la densité de germes et du temps local de solidification. D'après le modèle, une réduction de la taille des nitrures est obtenue en diminuant le titre initial en azote, en augmentant le nombre de germes, en diminuant le diamètre des lingots et en augmentant la vitesse de fusion.



# Abstract

The titanium contained in maraging steels combines itself with residual Nitrogen to form Titanium nitride precipitates (TiN), which are detrimental to fatigue properties. Understanding their formation may give some ways to reduce their size.

A Sieverts apparatus was used to study denitriding reactions and precipitation reactions from a thermodynamic and kinetic point of view. Although the precision of the measurements was low because of the low Nitrogen absorption in this steel, it was concluded that Thermo-Calc data seemed to be quite representative of the equilibria in this maraging steel. It also delivers a kinetic model that was successfully applied to a Vacuum Induction Melting (VIM) furnace to predict the Nitrogen removal.

At liquidus temperature, according to thermodynamical data and Nitrogen content in the steel, the TiN inclusions are unstable and should dissolve. Thus, it is supposed that they form during the solidification of steel thanks to interdendritic segregation.

A significant number (30 %) of TiN inclusions are found under SEM observations to be located next to another oxide or sulfur particle. A TEM observation reveals the existence of an orientation relationship between a nitride, a sulfur CaS and a spinel  $MgAl_2O_4$ . It suggests an epitaxial growth of the TiN on these two germs. *Ab initio* calculations show the affinity of Nitrogen atoms of the (111) surface of TiN with Ca and Mg, and the affinity of Titanium atoms of the (111) surface of TiN with O and S. This work supports the hypothesis of a heterogeneous nucleation of the Titanium nitrides on preexisting, stable particles in the liquid steel.

A numerical model of the precipitation coupled to the interdendritic segregation of solutes is developed. It displays the determinant influence of the initial Nitrogen content, germ number density and solidification time on the TiN size.

This model was introduced into the SOLAR code, which simulates the Vacuum Arc Remelting (VAR) ingot solidification. It demonstrates the heterogeneous inclusion size in the ingot. The influence of Nitrogen content, germ number density and local solidification time is again observed. According to the model, reducing the size of the largest particles is achieved by reducing the initial Nitrogen content, increasing the number of nucleation sites, reducing the ingot diameter and increasing the melt rate.



# Zusammenfassung

Der Titan von Maragingstähle verbindet sich mit Reststickstoff und bildet Titan-Nitrid Ausscheidungen (TiN), die die Ermüdungseigenschaften beschädigen. Das Verständnis ihrer Entstehung kann einige Strategien geben, um ihre Größe zu verringern.

Ein Sieverts Gerät wurde verwendet, um die Thermodynamik und Kinetik der Reaktionen zwischen Stahl und Stickstoff, und der Präzipitationsreaktionen zu studieren. Obwohl die Genauigkeit der Messungen geringer wegen des niedrigen Stickstoffabsorption in diesem Stahl als erwartet war, wurde geschlossen, dass Thermo-Calc Daten ziemlich repräsentativ für die Gleichgewichte in diesem Maraging-Stahl sind. Es liefert auch ein kinetisches Modell, das erfolgreich auf eine VIM-Ofen angewandt wurde, um das Abziehen des Stickstoffs vorherzusagen.

Bei Liquidustemperatur sind die TiN-Einschlüsse gemäß der Thermodynamik instabil und sollten sich auflösen. Daher wird angenommen, dass sie während der Verfestigung des Stahls durch die interdendritische Seigerung bilden.

Eine beträchtliche Zahl (30 %) von TiN Einschlüsse werden mit Rasterelektronenmikroskop Beobachtungen neben einem anderen Oxid- oder Schwefelpartikel gefunden. Eine Rastertransmissionselektronenmikroskop Beobachtung zeigt die Existenz einer Orientierungsbeziehung zwischen einem Nitrid, einem Schwefel CaS und einem Spinell  $MgAl_2O_4$ . Sie schlägt eine epitaktische Wachstum der TiN auf diesen beiden Keime vor. *Ab-initio* Berechnungen zeigen die Affinität der Stickstoffatome der (111)-Oberfläche TiN mit Ca und Mg, und die Affinität von Titan-Atome der (111)-Oberfläche von TiN mit O und S. Diese Arbeit bestärkt die Hypothese, einer heterogenen Keimbildung der Titan-Nitride auf bereits vorhandenen, stabile Inklusionen in dem flüssigen Stahl.

Ein numerisches Modell der Fällung während der interdendritischen Seigerung von gelösten Stoffen (mit Konodenregel beschrieben) wurde entwickelt. Es zeigt den bestimmenden Einfluss des anfänglichen Stickstoffmassenanteil, Keimzahldichte und Erstarrungszeit auf den TiN-Größen.

Dieses Modell wurde in den SOLAR-Code, der die VAR Erstarrung der Massel simuliert eingeführt. Es veranschaulicht die Heterogenität der Inklusionsgrößen in der Massel. Der Einfluss der Stickstoffgehalt, Keimzahl Dichte und lokale Erstarrungszeit wird wieder beobachtet. Verringerung der Größe der größten Partikel ist gemäß dem Modell erreicht durch die Verringerung der Anfangsstickstoffgehalt, die Erhöhung der Anzahl der Keimbildungsstellen, die Verringerung der Blockdurchmesser und die Erhöhung der Schmelzrate.



# Конспект

Титан содержащийся в мартенситностареющих сталях способен взаимодействовать с остаточным азотом образуя нитрид титана (TiN). Нитрид титана известен своим негативным влиянием на свойства усталости стали. Детальное изучение условий образования нитрида титана может помочь пониманию условий приводящих к уменьшению размеров осадков TiN в материале.

Аппарат Сиверта был использован для изучения реакций денитрирования и образования осадка с термодинамической и кинетической точки зрения. Несмотря на то, что образование осадка незначительно в связи слабой растворимостью азота в сталях, был сделан вывод, что данные Thermo-Calc являются довольно презентабельными для описания равновесного состояния в изученном типе сталей. Кинетическая модель также была успешно использована для изучения скорости денитридации в VIM печи.

При температуре ликвидуса, исходя из массовой доли азота в стали, инклюзии TiN являются не стабильными и должны растворяться если они существуют изначально. Также было предположено, что инклюзии могут образоваться при затвердевании сталей благодаря междендритной сегрегации.

С помощью РЭМ микроскопии было найдено, что значительное количество (30%) инклюзий TiN локализируются возле оксидов серы. Микроскопия ПЭМ показала существование пространственной зависимости между нитридом титана, сульфидом кальция и шпинелью  $MgAl_2O_4$ . Это указывает на эпитаксиальный рост TiN на этих двух зародышах. Теоретические расчеты *ab initio* показали сродство атомов Азота на поверхности TiN(111) с кальцием и магнием и сродство атомов титана с атомами O и S на этой поверхности. Эта работа поддерживает гипотезу о гетерогенной нуклеации нитридов титана на существующих стабильных частицах в жидкой стали.

Была разработана расчетная модель осадкообразования с совместной междендритной сегрегацией растворенных частиц. Эта модель показывает влияние начальной массовой доли азота, плотности числа зародышей и времени затвердевания на размеры осадков TiN.

Предложенная модель была введена в программу SOLAR, которая симулирует затвердевание слитков в печи VAR. Была представлена гетерогенность размеров инклюзии. Влияние содержания азота, плотности числа зародышей и временем локальной затвердевания наблюдается снова. Уменьшение размера крупных частиц достигается за счет снижения первоначального содержания азота, увеличивая количество центров кристаллизации, уменьшения диаметра слитка и увеличения скорости расплава.



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>iii</b>
<b>Résumé</b>	<b>v</b>
<b>Abstract</b>	<b>vii</b>
<b>Zusammenfassung</b>	<b>ix</b>
<b>Конспект</b>	<b>xi</b>
<b>Table des matières</b>	<b>xvii</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>xx</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>xxv</b>
<b>Nomenclature</b>	<b>xxvii</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Principes fondamentaux et analyse de la littérature</b>	<b>5</b>
1.1 Introduction aux inclusions . . . . .	5
1.2 Effet des inclusions sur les propriétés mécaniques . . . . .	6
1.3 Approche thermodynamique . . . . .	8
1.3.1 Notion d'activité (rappel) . . . . .	8
1.3.2 Loi d'action de masse (rappel) . . . . .	9
1.3.3 Application à l'acier maraging . . . . .	10
1.3.4 Moyens d'étude expérimentaux . . . . .	11
1.3.5 Germination des inclusions de TiN dans l'acier . . . . .	12
1.4 Approche cinétique . . . . .	15
1.4.1 Modèles de cinétique des réactions métal liquide - diazote gazeux . . . . .	15
1.4.2 Croissance et dissolution des inclusions de TiN . . . . .	17
1.4.3 Phénomène de rejet ou de capture au front de solidification . . . . .	18
1.5 Solidification et ségrégation mineure . . . . .	19
1.6 Procédé de refusion sous vide à l'arc électrique VAR . . . . .	20
1.6.1 Modèles de simulation du procédé . . . . .	20
1.6.2 Rôle du procédé . . . . .	21
1.7 Influence des éléments d'alliages sur la précipitation des TiN . . . . .	21

1.8	Conclusion : hypothèse de recherche et stratégie . . . . .	22
<b>2</b>	<b>Expériences de Sieverts</b>	<b>23</b>
2.1	Introduction . . . . .	23
2.2	Principe de l'expérience . . . . .	23
2.2.1	Montage expérimental et échantillons . . . . .	23
2.2.2	Protocole expérimental - thermodynamique . . . . .	25
2.2.3	Protocole expérimental - cinétique . . . . .	28
2.2.4	Principales hypothèses de ce protocole expérimental . . . . .	28
2.3	Modèles théoriques . . . . .	29
2.3.1	Thermodynamique . . . . .	29
2.3.2	Cinétique des réactions gaz - métal liquide . . . . .	30
2.3.3	Cinétique de précipitation . . . . .	30
2.4	Résultats . . . . .	33
2.4.1	Thermodynamique de la réaction de nitruration à 1510 °C . . . . .	33
2.4.2	Thermodynamique de la réaction de précipitation à 1510 °C . . . . .	36
2.4.3	Cinétique de la réaction de nitruration à 1510 °C . . . . .	37
2.4.4	Cinétique de la réaction de précipitation à 1510 °C . . . . .	43
2.5	Comparaison avec les données bibliographiques . . . . .	50
2.5.1	Réaction diazote gazeux - métal liquide . . . . .	50
2.5.2	Précipitation du nitrure de titane . . . . .	54
2.6	Dénitruration au four VIM industriel . . . . .	56
2.7	Conclusion - récapitulatif . . . . .	57
<b>3</b>	<b>Caractérisation microscopique d'un nitrure de titane</b>	<b>61</b>
3.1	Introduction . . . . .	61
3.2	Caractérisations optiques, MEB puis lame FIB . . . . .	61
3.3	Caractérisation du TiN et des germes au MET . . . . .	64
3.4	Conclusion . . . . .	70
<b>4</b>	<b>Calculs exploratoires <i>ab initio</i></b>	<b>75</b>
4.1	Introduction : intérêt du projet . . . . .	75
4.2	Aspects théoriques du calcul <i>ab initio</i> . . . . .	76
4.2.1	Théorie . . . . .	76
4.2.2	Présentation des calculs VASP . . . . .	77
4.3	Paramètre de maille . . . . .	78
4.3.1	Maille primitive cfc de TiN . . . . .	78
4.3.2	Convergence sur ENCUT et KPOINTS . . . . .	80
4.3.3	Détermination des paramètres de maille de différents composés . . . . .	81
4.4	Énergies de surface . . . . .	81
4.4.1	Principe des calculs de surfaces . . . . .	81
4.4.2	Cristallographie : maille rhomboédrique étendue . . . . .	84
4.4.3	Énergies de surface TiN - MgO . . . . .	85
4.4.4	Résultats - énergies de surface (111) . . . . .	87
4.5	Énergies d'adsorption de Mg, Ca, O, et S sur une surface (111) de TiN . . . . .	89
4.5.1	Principe des calculs . . . . .	89

4.5.2	Cristallographie : position des atomes étrangers . . . . .	90
4.5.3	Résultats - énergies d'adsorption . . . . .	90
4.6	Conclusion . . . . .	93
<b>5</b>	<b>Modèle de précipitation des TiN durant la solidification</b>	<b>95</b>
5.1	Introduction . . . . .	95
5.2	Équations du modèle « 0D » . . . . .	95
5.2.1	Distribution d'oxydes . . . . .	96
5.2.2	Modèle de germination - croissance . . . . .	97
5.2.3	Modèle couplé de solidification - précipitation . . . . .	99
5.2.4	Avancée du front de solidification . . . . .	100
5.2.5	Récapitulatif et schéma numérique . . . . .	102
5.2.6	Paramètres nominaux . . . . .	102
5.3	Résultats et étude paramétrique . . . . .	104
5.3.1	Résultats du cas nominal . . . . .	104
5.3.2	Influence de la densité d'oxydes . . . . .	108
5.3.3	Influence du temps de solidification . . . . .	110
5.3.4	Influence de la teneur initiale en azote . . . . .	111
5.3.5	Variation simultanée de deux paramètres . . . . .	111
5.3.6	Enveloppe des tailles de TiN en fonction de la teneur initiale en azote . . . . .	115
5.4	Comparaisons expérimentales . . . . .	117
5.5	Conclusion . . . . .	120
<b>6</b>	<b>Modèle de la croissance des TiN durant la refusion VAR</b>	<b>123</b>
6.1	Introduction . . . . .	123
6.2	Description du modèle SOLAR du procédé VAR . . . . .	124
6.2.1	Équations de base . . . . .	124
6.2.2	Maillage évolutif . . . . .	124
6.3	Module inclusionnaire de précipitation en zone pâteuse . . . . .	125
6.3.1	Convection des solutés et ségrégation . . . . .	125
6.3.2	Prise en compte de l'advection . . . . .	125
6.3.3	Précipitation : implémentation du modèle 0D . . . . .	125
6.4	Résultats - refusion expérimentale . . . . .	126
6.4.1	Description de la refusion expérimentale . . . . .	126
6.4.2	Caractérisation expérimentale du lingot refondu . . . . .	128
6.4.3	Hydrodynamique du bain . . . . .	128
6.4.4	Carte des inclusions dans le lingot . . . . .	130
6.5	Résultats - cas industriels . . . . .	131
6.5.1	Description des refusions industrielles . . . . .	131
6.5.2	Volume du puits liquide . . . . .	131
6.5.3	Champ de température . . . . .	134
6.5.4	Propreté inclusionnaire et ségrégations . . . . .	135
6.5.5	Temps locaux de solidification . . . . .	142
6.6	Étude paramétrique . . . . .	143
6.6.1	Variation de la teneur en azote et de la densité d'oxydes . . . . .	143

6.6.2	Influence du chemin de solidification . . . . .	147
6.6.3	Modifications des conditions de refusion . . . . .	147
6.7	Conclusion . . . . .	148
<b>Conclusion générale</b>		<b>151</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>155</b>
<b>A Propriétés thermophysiques</b>		<b>163</b>
A.1	Propriétés de l'acier maraging . . . . .	163
A.2	Paramètres thermophysiques pour le refroidissement du lingot VAR . . . . .	164
<b>B Calculs Thermo-Calc</b>		<b>167</b>
B.1	Produit de solubilité de différentes inclusions . . . . .	167
B.2	Constante de nitruration de l'alliage liquide . . . . .	168
<b>C Éléments de thermodynamique</b>		<b>169</b>
C.1	Précipitation homogène . . . . .	169
C.1.1	Fréquence de germination homogène . . . . .	173
C.1.2	Limites du modèle de précipitation homogène . . . . .	173
C.2	Précipitation hétérogène . . . . .	174
<b>D Croissance en régime mixte</b>		<b>179</b>
<b>E Expérience de Sieverts - Détail des calculs</b>		<b>181</b>
E.1	Détails de conception de l'appareil de Sieverts . . . . .	181
E.2	Détails du protocole expérimental . . . . .	183
E.3	Analyse des incertitudes . . . . .	185
E.3.1	Méthode inverse : estimation linéaire de Gauss-Markov . . . . .	185
E.3.2	Méthode de Gauss-Markov totale . . . . .	187
E.4	Application : estimation des incertitudes pour l'expérience de Sieverts . . . . .	188
E.4.1	Volume de l'enceinte de stockage . . . . .	188
E.4.2	Détermination du volume chaud . . . . .	188
E.4.3	Titre massique en azote . . . . .	189
E.4.4	Titre massique en TiN . . . . .	189
E.5	Exemples de mesures . . . . .	190
E.5.1	Volume des cylindres . . . . .	190
E.5.2	Volume de l'enceinte de stockage . . . . .	190
E.5.3	Volume chaud . . . . .	192
E.5.4	Constante de nitruration . . . . .	192
E.5.5	Constante de précipitation . . . . .	194
E.6	Courbes expérimentales - thermodynamique . . . . .	195
E.7	Courbes expérimentales - cinétique . . . . .	195
<b>F Dénitruration dans le four VAR</b>		<b>205</b>

<b>G</b>	<b>Schémas numériques - croissance des TiN</b>	<b>207</b>
G.1	Équation générale du bilan matière . . . . .	207
G.2	Calcul de l'avancée du front de solidification . . . . .	208
G.3	Calcul de ségrégation simple, sans précipitation . . . . .	208
G.4	Calcul de la croissance des précipités . . . . .	209
G.5	Calcul de l'avancement de la réaction de précipitation . . . . .	211
G.6	Effet de l'engloutissement . . . . .	212
G.7	Compléments sur le modèle 0D . . . . .	215
G.7.1	Évolution de paramètres statistiques des distributions . . . . .	215
G.7.2	Croissance de nitrures secondaires sur des nitrures primaires . . . . .	215
<b>H</b>	<b>Analyse inclusionnaire</b>	<b>221</b>
H.1	Caractérisation des populations d'inclusions . . . . .	221
H.1.1	Principe et difficultés . . . . .	221
H.1.2	Méthode expérimentale de comptage . . . . .	222
H.1.3	Méthode d'ajustement des coefficients de la loi log-normale . . . . .	223
H.1.4	Exemple avec une distribution arbitraire . . . . .	224
H.1.5	Exemple avec une distribution expérimentale réelle de TiN . . . . .	229
H.2	Théorie des valeurs extrêmes . . . . .	229
H.3	Loi généralisée de Pareto . . . . .	231
<b>I</b>	<b>Croissance des TiN en phase solide</b>	<b>233</b>
I.1	Introduction . . . . .	233
I.2	Résultats thermodynamiques (Thermo-Calc) . . . . .	233
I.3	Calcul cinétique à température constante (DICTRA) . . . . .	236
I.3.1	Théorie et hypothèses . . . . .	236
I.3.2	Hypothèses de calcul . . . . .	237
I.3.3	Résultats du calcul . . . . .	237
I.4	Étude paramétrique . . . . .	239
I.4.1	Teneurs en azote et en titane . . . . .	239
I.4.2	Influence de la température sur la croissance . . . . .	240
I.4.3	Influence de la densité de nitrures . . . . .	242
I.5	Conclusion . . . . .	242
<b>J</b>	<b>Expériences de dissolution de TiN</b>	<b>245</b>
J.1	Dissolution d'une pastille de TiN au four VIM . . . . .	245
J.1.1	Protocole expérimental . . . . .	245
J.1.2	Calcul thermodynamique préliminaire de dissolution . . . . .	246
J.1.3	Résultats de l'expérience . . . . .	247
J.1.4	Conclusion sur la dissolution d'une pastille de TiN . . . . .	248
J.2	Expérience de goutte d'acier posée sur une pastille de TiN . . . . .	248
J.3	Test du bouton au four à bombardement électronique . . . . .	250
J.4	Conclusion . . . . .	250
	<b>Quatrième de couverture</b>	<b>252</b>



# Liste des tableaux

1	Symboles et notations - lettres romaines . . . . .	xxvii
2	Symboles et notations - lettres grecques . . . . .	xxx
2.1	Détermination expérimentale de la constante de nitruration $K_N/\gamma_N$ . . . . .	34
2.2	Détermination du produit de solubilité du nitrure de titane TiN à 1510 °C . . . . .	37
2.3	Résultats - constantes cinétiques du premier ordre . . . . .	40
2.4	Résultats des expériences de Sieverts sur la précipitation des TiN . . . . .	48
2.5	Paramètres des trois simulations complémentaires . . . . .	50
2.6	Constantes de nitruration du fer pur (tiré de [25]) . . . . .	52
2.7	Constantes de nitruration du nickel pur (tiré de [28]) . . . . .	52
2.8	Constantes de nitruration dans un alliage Ni-20%Cr . . . . .	53
2.9	Constantes cinétiques du premier ordre de l'absorption et la désorption d'azote, déterminées pour différents alliages à 1600 °C. . . . .	54
2.10	Produit de solubilité des TiN dans le fer pur liquide, données bibliographiques. . . . .	54
2.11	Constantes cinétiques du premier ordre de la réaction de précipitation des TiN dans différents alliages, pour des températures de l'ordre de 1450 à 1500 °C . . . . .	56
2.12	Données industrielles des teneurs en azote lors de différentes fusions VIM . . . . .	56
4.1	Paramètres de maille de différents composés type NaCl obtenus par VASP, et comparaison à des valeurs bibliographiques. . . . .	81
4.2	Aires des surfaces (111) des différents composés . . . . .	87
4.3	Énergies d'adsorption et énergies de liaison maximales entre atomes constitutifs des germes et atomes constitutifs de TiN . . . . .	93
5.1	Paramètres nominaux du modèle . . . . .	104
6.1	Résultats de l'analyse inclusionnaire du lingot d'essai W2280 . . . . .	128
6.2	Calcul de temps caractéristiques de séjour dans les puits liquides . . . . .	134
A.1	Propriétés thermophysiques du Durimphy utilisées pour les calculs SOLAR . . . . .	163
A.2	Paramètres de refroidissement du lingot . . . . .	165
B.1	Produits de solubilité pondérés par les coefficients d'activité $K' = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ de différentes inclusions dans le Durimphy . . . . .	167
B.2	Produits de solubilité pondérés par les coefficients d'activité de différentes inclusions dans le Durimphy à 1450 °C et évaluation des teneurs limites en oligoéléments avant précipitation. . . . .	168

B.3	Constante de nitruration calculée par Thermo-Calc . . . . .	168
E.1	Volume des cylindres introduits dans la chambre de réaction . . . . .	190
E.2	Détentes chambre de réaction vide. . . . .	191
E.3	Détentes dans la chambre de réaction contenant 4 cylindres. . . . .	191
E.4	Mesures de volume chaud . . . . .	192
E.5	Mesures de l'étape de nitruration . . . . .	193
E.6	Mesures du 19/07/2013 pour établir la constante de précipitation . . . . .	194
H.1	Comparaison des résultats pour différents niveaux de troncature . . . . .	228
H.2	Rayon maximal parmi 3000 particules générées selon une loi log-normale identique . . . . .	228
I.1	Détail des opérations ultérieures à l'élaboration . . . . .	233
I.2	Calculs de fractions volumiques d'équilibre de TiN avec 13 ppm d'azote total dans l'alliage Durimphy . . . . .	235
I.3	Données d'entrée du calcul « blooming » . . . . .	237
I.4	Fraction volumique d'équilibre et rayon équivalent moyen des TiN à l'équilibre à 1280 °C pour différentes compositions . . . . .	239
J.1	Données du problème . . . . .	246

# Liste des figures

1	Schéma d'élaboration et des fours de la métallurgie sous vide . . . . .	3
1.1	Inclusions de nitrure de titane . . . . .	6
1.2	Effet des tailles moyennes d'inclusions sur les propriétés en fatigue d'un matériau. Exemples de résultats expérimentaux de la littérature. . . . .	7
2.1	Schéma de l'appareillage de Sieverts . . . . .	24
2.2	Schéma du modèle de nitruration à deux phases . . . . .	31
2.3	Exemple de résultat expérimental (23/07/2013) - Constante thermodynamique de nitruration (loi de Sieverts) à 1510 °C, méthode de Gauss-Markov totale. Barres d'erreur $\pm\sigma$ . . . . .	34
2.4	Détermination de la constante de nitruration $K_N/\gamma_N$ , barres d'erreur $\pm\sigma$ . . . . .	35
2.5	Détermination expérimentale du produit de solubilité du nitrure de titane dans le Durimphy, barres d'erreurs $\pm\sigma$ . Mesures du 19/07/2013. . . . .	37
2.6	Résultats de l'estimation du produit de solubilité des nitrures de titane TiN, barres d'erreur $\pm\sigma$ . . . . .	38
2.7	Exemple typique d'enregistrement du titre massique en azote au cours d'une nitru- ration. Données du 15/01/2014. . . . .	40
2.8	Détermination des coefficients cinétiques des modèles d'ordre 1 et 2, et comparaison des deux modèles. Données de la 1 <sup>re</sup> nitruration du 15/01/2014, 0 ppm de titane dans l'alliage. . . . .	41
2.9	Constantes expérimentales de nitruration et de dénitruration - Moyennes. . . . .	42
2.10	Observation par microscopie optique de la couche de nitrures de titane d'un échan- tillon de Sieverts, vue de dessus. . . . .	44
2.11	Observation par MEB de la couche de nitrures de titane d'un échantillon de Sieverts, vue en coupe. . . . .	45
2.12	Résultats de l'expérience de précipitation du 29/01/2014. Modèle de nitruration couplé à un modèle de précipitation. . . . .	46
2.13	Évolution des variables du modèle couplé de nitruration - précipitation. . . . .	47
2.14	Évolution du titre massique en azote apparent sous pression réduite (106 mbar). . . . .	47
2.15	Deuxième nitruration, expérience du 29/01/2014. . . . .	49
2.16	Visualisation de l'effet des constantes $k_p$ et $D_{TiN}$ sur le modèle. . . . .	51
2.17	Comparaison des constantes thermodynamiques de nitruration dans le fer pur et le Durimphy (expérience, et valeur Thermo-Calc) . . . . .	53
2.18	Produit de solubilité des TiN dans le fer pur et calculé pour notre alliage par Thermo- Calc, et comparaison à l'expérience. . . . .	55

2.19	Application du modèle de dénitruration d'ordre 1 aux données du four VIM . . . . .	58
2.20	Abaques de dénitruration pour différentes teneurs initiales en azote au four VIM . . . . .	59
3.1	Observation d'inclusions de TiN sur la coulée M1310T . . . . .	62
3.2	Observations MEB, détecteurs d'électrons secondaires et d'électrons rétro-diffusés . . . . .	62
3.3	Mise en évidence des éléments constitutifs de la matrice . . . . .	63
3.4	Mise en évidence des éléments constitutifs du nitrure et du germe . . . . .	65
3.5	Préparation de la lame mince par FIB. Photos CMTc. . . . .	66
3.6	Vues en champ clair de la lame mince et clichés de diffraction. On distingue nettement le TiN par rapport à la matrice. La structure cristalline du TiN est cubique face centrée. . . . .	67
3.7	Cartographies EDX au MET ARM sur le germe et le TiN. . . . .	68
3.8	Vues en champ clair des germes. Analyses EDX. . . . .	69
3.9	Caractérisation séparée de chaque phase : sulfure de calcium, spinelle et nitrure de titane. . . . .	71
3.10	Mise en évidence des relations d'orientation entre ces trois phases. . . . .	72
3.11	Caractérisation du TiN et des grains de la matrice proches du TiN, même position de l'échantillon : aucune relation d'orientation . . . . .	73
4.1	Structure cubique face centrée du TiN (type NaCl) : maille, motif, repères. . . . .	78
4.2	Mise en évidence des plans denses de titane et des vecteurs d'une maille rhomboédrique dans un cristal CFC. Les atomes d'azote ne sont pas représentés. . . . .	79
4.3	Étude de convergence sur l'énergie de coupure ENCUT et le nombre de points de discrétisation des vecteurs de maille KPOINTS. . . . .	80
4.4	Détermination des paramètres de maille de différents composés . . . . .	82
4.5	Type de maille utilisé pour déterminer l'énergie de surface TiN - vide. Les atomes de Ti sont dessinés en bleu, ceux d'azote en mauve. . . . .	83
4.6	Type de maille utilisé pour déterminer l'énergie de surface TiN - MgO. Les atomes de Ti sont dessinés en bleu, ceux d'azote en mauve, Mg en vert et O en rouge. . . . .	86
4.7	Détermination de l'énergie de surface TiN - vide . . . . .	87
4.8	Détermination de l'énergie de surface MgO - vide . . . . .	88
4.9	Détermination de l'énergie de surface TiN - MgO . . . . .	88
4.10	Positions initiales des atomes de Ca sur la surface . . . . .	91
4.11	Énergies calculées pour 4 types d'atomes adsorbés sur 8 positions différentes . . . . .	92
5.1	Schéma du système 0D . . . . .	96
5.2	Distribution des oxydes initialement présents dans le bain liquide. $\Delta r = 0,05 \mu\text{m}$ . . . . .	97
5.3	Algorithme simplifié des calculs . . . . .	103
5.4	Calcul du titre massique d'équilibre de TiN dans un liquide initialement ségrégué au maximum. . . . .	105
5.5	Définition du chemin de solidification et évolution de la fraction solide au cours du temps . . . . .	106
5.6	Distributions finales de TiN dans le liquide et le solide, et d'oxydes activés dans le solide. $\Delta r = 0,05 \mu\text{m}$ . . . . .	106
5.7	Distribution finale de TiN dans le solide. $\Delta r = 0,05 \mu\text{m}$ . . . . .	107
5.8	Évolution des rayons $r_{97}^l$ et $r_{97}^s$ des distributions de TiN au cours de la solidification . . . . .	108

5.9	Évolution des titres massiques en titane, azote et nitrures de titane dans chaque phase au cours de la solidification . . . . .	109
5.10	Évolution de la sursaturation au cours du temps . . . . .	110
5.11	Influence de la densité d'oxydes sur la distribution finale de TiN en phase solide. Échelle semi-logarithmique, $t_f = 1000$ s. . . . .	111
5.12	Influence du temps local de solidification sur la croissance des nitrures - comparaison pour différentes densités initiales de germes. . . . .	112
5.13	Influence de la teneur initiale en azote sur le rayon $r_{97}^s$ des nitrures de titane pour la durée nominale de solidification (1000 s). . . . .	112
5.14	Influence de la densité d'oxydes et de la durée de solidification sur la distribution de TiN (échelle logarithmique). . . . .	113
5.15	Influence de la densité d'oxydes et de la durée de solidification sur la distribution de TiN (échelle logarithmique). Autre angle de vue. . . . .	114
5.16	Influence de la teneur initiale en azote sur le rayon $r_{97}^s$ des nitrures de titane pour des durées comprises entre 200s et 1400s. . . . .	115
5.17	Influence de la teneur initiale en azote sur le rayon $r_{97}^s$ des nitrures de titane pour des durées comprises entre 200s et 1400s : vues 2D . . . . .	116
5.18	Enveloppe des rayons susceptibles d'être obtenus en comptage inclusionnaire. Plage de durée de solidification [200 s, 1400 s]. . . . .	117
5.19	Évaluation expérimentale du diamètre $d_{97}$ des distributions de TiN obtenues pour différentes coulées industrielles. . . . .	119
5.20	Comparaison des rayons maximaux expérimentaux des TiN après VAR et laminage à chaud et des rayons $r_{97}^s$ minimum et maximum prédits par le modèle 0D pour $t_f \in [200; 1400]$ s, sans nitrures primaires. . . . .	120
6.1	Vitesse de fusion et volume de puits liquide calculé en fonction de la hauteur de lingot refondu. . . . .	127
6.2	Évolution des paramètres électriques utilisés dans la simulation. . . . .	127
6.3	Macrostructure d'une section axiale du lingot ( $\varnothing$ 400 mm) . . . . .	129
6.4	Hydrodynamique du bain - Lingot W2280 . . . . .	130
6.5	Résultats du modèle de précipitation . . . . .	131
6.6	Profil sur l'axe : points expérimentaux et courbe simulée des $r_{97}$ . . . . .	132
6.7	Comparaison des volumes de puits liquides des lingots industriels . . . . .	133
6.8	Températures des lingots industriels en fin de refusion . . . . .	134
6.9	Comparaison des titres massiques en TiN dans les lingots industriels (échelle commune) . . . . .	136
6.10	Comparaison des teneurs massiques en TiN dans les lingots industriels (échelles individuelles) . . . . .	137
6.11	Comparaison des rayons $r_{97\%}$ des inclusions de TiN en phase solide dans les lingots industriels (échelle commune) . . . . .	138
6.12	Comparaison des rayons $r_{97\%}$ des inclusions de TiN en phase solide dans les lingots industriels (échelles individuelles) . . . . .	139
6.13	Comparaison des titres massiques en Ti dans les lingots industriels . . . . .	140
6.14	Comparaison des titres massiques en N dans les lingots industriels . . . . .	141
6.15	Comparaison des temps locaux de solidification dans les lingots industriels . . . . .	143
6.16	Influence de la teneur initiale en azote sur la précipitation des TiN (échelle commune) . . . . .	144

6.17	Influence de la teneur initiale en azote sur la précipitation des TiN (échelles individuelles) . . . . .	144
6.18	Influence de la densité initiale en oxydes sur la précipitation des TiN ( $\omega_{\text{TiN}}^{\text{sol}}$ ) . . . . .	145
6.19	Influence de la densité initiale en oxydes sur la précipitation des TiN ( $\omega_{\text{TiN}}^{\text{sol}}$ ) (échelles individuelles) . . . . .	145
6.20	Influence de la densité initiale en oxydes sur la précipitation des TiN ( $r_{97}$ ) . . . . .	146
6.21	Influence de la densité initiale en oxydes sur la précipitation des TiN ( $r_{97}$ ) (échelles individuelles) . . . . .	146
6.22	Influence du chemin de solidification sur la précipitation des TiN . . . . .	147
6.23	Influence du refroidissement à l'hélium . . . . .	148
C.1	Courbes représentant la variation d'enthalpie libre $\delta G$ en fonction du rayon $r$ dans les cas où $\gamma_{sl} < 0$ (à gauche) et $\gamma_{sl} > 0$ (à droite) (inspiré de [15]) . . . . .	172
C.2	Schéma de la précipitation hétérogène d'un solide en forme de calotte sphérique (inspiré de [30]) . . . . .	174
C.3	Variation de $\Delta G$ en fonction du rayon $r$ dans le cas d'une précipitation hétérogène (inspiré de [15]) . . . . .	176
E.1	Plan de la nouvelle chambre de réaction (O. Devisme, S. Gerriet) . . . . .	182
E.2	Tracé du volume chaud . . . . .	193
E.3	Courbes de nitruration expérimentales $\omega_{\text{N}}^{\text{eq}} = f(\sqrt{P_{cr}/P_0})$ , $\omega_{\text{Ti}}^i = 0$ ppm initialement	196
E.4	Courbes de nitruration expérimentales $\omega_{\text{N}}^{\text{eq}} = f(\sqrt{P_{cr}/P_0})$ , $\omega_{\text{Ti}}^i$ variant de 50 à 200 ppm initialement . . . . .	197
E.5	Courbes de nitruration expérimentales $\omega_{\text{N}}^{\text{eq}} = f(\sqrt{P_{cr}/P_0})$ , $\omega_{\text{Ti}}^i$ variant de 300 à 600 ppm initialement . . . . .	198
E.6	Courbes de précipitation expérimentales $\omega_{\text{Ti}}^{\text{eq}} = f(1/\omega_{\text{N}}^{\text{eq}})$ , $\omega_{\text{Ti}}^i = 4500$ ppm initialement	199
E.7	Expérience du 21/01/2014, $\omega_{\text{Ti}}^i = 0$ ppm initialement . . . . .	200
E.8	Expérience du 15/01/2014, $\omega_{\text{Ti}}^i = 0$ ppm initialement . . . . .	201
E.9	Expérience du 21/11/2013, $\omega_{\text{Ti}}^i = 600$ ppm initialement . . . . .	202
E.10	Expérience du 11/02/2014, $\omega_{\text{Ti}}^i = 600$ ppm initialement . . . . .	202
E.11	Expérience du 03/02/2014, $\omega_{\text{Ti}}^i = 4500$ ppm initialement. Remarque : le modèle est difficile à ajuster sur ces deux expériences. . . . .	203
F.1	Abaques de dénitruration dans le film de l'électrode au four VAR . . . . .	206
G.1	Allure de la distribution finale en taille des inclusions de TiN dans le solide pour trois lois de vitesses simples . . . . .	213
G.2	Allure de la distribution finale en taille des inclusions de TiN dans le solide pour deux lois de vitesses composées . . . . .	214
G.3	Évolution des caractéristiques des distributions de TiN au cours de la solidification dans les deux phases. Cas nominal. . . . .	216
G.4	Distribution initiale de germes primaires . . . . .	217
G.5	Distribution finale de TiN en phase solide après deux réactions de précipitation enchaînées. . . . .	218
G.6	Résultats caractéristiques du calcul avec une distribution contenant initialement des germes. . . . .	219

G.7	Comparaison des rayons maximaux expérimentaux des TiN après refusion VAR et laminage à chaud et des rayons $r_{97}^s$ minimum et maximum prédits par le modèle 0D pour $t_f \in [200; 1400]$ s, avec des nitrures primaires dans l'électrode. . . . .	220
H.1	Comparaison des courbes théoriques de la loi log-normale à l'échantillonnage . . . . .	225
H.2	Effet de la troncature sur le calcul des fréquences et fréquences cumulées . . . . .	226
H.3	Résultat de l'optimisation sur la fonction de répartition. Décalage de la queue expérimentale de distribution par rapport à la queue théorique de la loi log-normale. . . . .	227
H.4	Ajustements d'une loi log-normale sur une distribution expérimentale . . . . .	229
I.1	Équilibre de précipitation : évolution du rayon équivalent des TiN à l'équilibre thermodynamique avec la température pour une densité fixée de $10 \text{ TiN} \cdot \text{mm}^{-2}$ et 13 ppm d'azote. Le calcul n'a pas de sens en dessous de $667^\circ\text{C}$ , car de nouvelles phases apparaissent . . . . .	235
I.2	Schéma du système modélisé sous Dictra. . . . .	236
I.3	Accroissement du rayon du TiN au cours du temps. Unités SI . . . . .	237
I.4	Teneurs en azote et en titane dissous autour de l'inclusion au cours de sa croissance. Visualisation des couches limites, puis de l'installation de l'équilibre. Unités SI. . . . .	238
I.5	Influence de la teneur en azote sur le rayon équivalent moyen des TiN à l'équilibre . . . . .	240
I.6	Évolution du rayon des TiN au cours du temps. Influence de la teneur en azote initialement présente dans l'acier. 55 h de maintien (les temps sont exprimés en secondes et les rayons en mètres sur les figures). . . . .	241
I.7	Croissance du TiN pour 3 températures. Mise en évidence du blocage cinétique de la réaction à basse température. . . . .	242
I.8	Évolution du rayon équivalent à l'équilibre des TiN en fonction de la densité surfacique de TiN. $T = 1280^\circ\text{C}$ . Initialement, $\omega_N = 13 \text{ ppm}$ . . . . .	242
J.1	Photographie de la goutte posée sur la pastille de TiN après solidification . . . . .	248
J.2	Profil en titane et azote établi par microsonde à partir de la pastille de TiN frittée (gauche) vers l'acier solidifié (droite). Les teneurs ont été divisées par 10 dans la zone frittée de manière à conserver une échelle adaptée aux teneurs mesurées dans l'acier. . . . .	249



# Nomenclature

TABLE 1 – Symboles et notations - lettres romaines

Symbole	Définition	Unités
$a_X, a_i$	Activité du soluté X ou i	$\emptyset$
$a$	Longueur caractéristique de défaut	m
$A$	Facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhénius	$\emptyset$
$A$	Aire de la surface (chap. 4)	$\text{Å}^2$
$C$	Constante d'un critère de rupture	$\text{Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$
$C_0$	Concentration nominale	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$C_X^l$	Concentration en titane, azote ou TiN dans le liquide	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$C_X^s$	Concentration en titane, azote ou TiN dans le solide	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$C_{\text{Ti}}^m, C_{\text{N}}^m$	Concentration moyenne en titane ou azote dans le bain	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$C_{\text{Ti}}^i, C_{\text{N}}^i$	Concentration en Ti ou en N à l'interface avec le précipité	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$C_s^*$	Concentration d'une espèce dans le solide à l'interface	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$C_l$	Concentration moyenne d'une espèce dans le liquide	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$D_{\text{Ti}}, D_{\text{N}}$	Diffusivité du titane ou de l'azote	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$E$	Module d'Young	Pa
$E$	Énergie d'un système (chap. 4)	J
$E_c$	Énergie cinétique (chap. 4)	J
$E(r)$	Espérance de la loi log-normale	m
$E_0$	Énergie d'activation d'Arrhénius	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$E_{\text{TiN}}$	Énergie d'un plan de TiN	eV
$E_{\text{MgO}}$	Énergie d'un plan de MgO	eV
$E_{\text{sys}}$	Énergie d'un assemblage TiN + MgO	eV
$E_{\text{Ca}}^{\text{adsorption}}$	Énergie d'adsorption d'un atome de Ca sur une surface de TiN	eV
$E_{\text{Ca}}^{\text{isolé}}$	Énergie d'un atome de Ca sans interactions	eV
$E_{\text{Ca/TiN}}$	Énergie du cristal de TiN avec un atome de Ca adsorbé sur sa surface supérieure	eV
$e_X^i$	Coefficient d'interaction du 1 <sup>er</sup> ordre sur X de l'espèce i	$\emptyset$
$f(r; \mu, \sigma)$	Fonction densité d'une distribution	$\text{m}^{-1}$
$F(r; \mu, \sigma)$	Fonction de répartition d'une distribution	$\emptyset$
$G$	Énergie de rupture d'une surface (équation 1.2)	$\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$
$G$	Enthalpie libre	J

Suite page suivante

TABLE 1 – suite de la page précédente

Symbole	Définition	Unités
$G$	Vitesse de croissance du rayon d'un TiN	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$g_l$	Fraction liquide	$\emptyset$
$g_s$	Fraction solide	$\emptyset$
$\Delta G^{hom}$	Variation d'enthalpie libre de l'agrégat en germination homogène	J
$\Delta G^{het}$	Variation d'enthalpie libre de l'agrégat en germination hétérogène	J
$\Delta_r G$	Enthalpie libre molaire de réaction chimique	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$h_{cal}$	Hauteur de la calotte sphérique	m
$\hbar$	Constante de Planck réduite (chap. 4)	$\text{J} \cdot \text{s}$
$H$	Opérateur hamiltonien (chap. 4)	J
$\vec{j}$	Vecteur densité de flux molaire de soluté	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
$\vec{j}_X$	Vecteur densité de flux molaire lié à la réaction chimique	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
$\vec{j}_X$	Vecteur densité de flux molaire de diffusion de soluté	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
$\Delta K$	Amplitude de variation de contrainte sur un cycle de fatigue	Pa
$k$	Coefficient de partage d'une espèce ( $k < 1$ )	$\emptyset$
$k_{1V}, k_{2V}$	Coeff. cinétique de la réaction de nitruration (ordre 1, 2)	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$k_1^n, k_2^n$	Coeff. cinétique de la réaction de nitruration (ordre 1, 2)	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
$k_1^d, k_2^d$	Coeff. cinétique de la réaction de dénitruration (ordre 1, 2)	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
$k_p$	Constante de vitesse de croissance de TiN	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$K_{\text{TiN}}$	Produit de solubilité des TiN	$\emptyset$
$K_{\text{TiN}}^{\text{acier}}$	Produit de solubilité apparent des TiN dans l'acier maraging	$\emptyset$
$K_N$	Constante thermodynamique de nitruration	$\emptyset$
$K$	Constante thermodynamique de réaction	$\emptyset$
$M_X$	Masse molaire du composé X	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
$m$	Masse d'un électron (chap. 4)	kg
$M$	Masse d'un noyau (chap. 4)	kg
$m_{tot}$	Masse totale de métal	kg
$m_{el}$	Masse de l'électrode	kg
$m_{film}$	Masse du film liquide de l'électrode	kg
$\vec{n}$	Vecteur normal à une surface	$\emptyset$
$N$	Nombre de cycles de fatigue	$\emptyset$
$N_A$	Nombre d'Avogadro	$\text{mol}^{-1}$
$n$	Densité électronique (chap. 4)	$\text{m}^{-3}$
$n_l$	Nombre d'atomes dans le système	$\emptyset$
$n_p$	Nombre de particules susceptibles de servir de support dans le système	$\emptyset$
$n_p$	Nombre de plans de Ti dans le cristal de TiN (chap. 4)	$\emptyset$
$n_{ox}^l, n_{ox}^s$	Densité totale d'oxydes en phase liquide ou solide	$\text{particules} \cdot \text{m}^{-3}$
$n_{\text{TiN}}^l, n_{\text{TiN}}^s$	Densité totale de TiN en phase liquide ou solide	$\text{particules} \cdot \text{m}^{-3}$

Suite page suivante

TABLE 1 – suite de la page précédente

Symbole	Définition	Unités
$n_{\text{OxAct}}^l, n_{\text{OxAct}}^s$	Densité totale d'oxydes activés en phase liquide ou solide	particules · m <sup>-3</sup>
$\Delta n_{sto}$	Variation de quantité de matière gazeuse dans l'enceinte de stockage	mol
$\Delta n_{cr}$	Variation de quantité de matière gazeuse dans la chambre de réaction	mol
$\Delta n_{\text{N}_2}^{\text{app}}$	Variation apparente de quantité de N <sub>2</sub> dissous dans le métal	mol
$n_{\text{ox}}^{\text{tot}}$	Densité numérale totale d'oxydes	particules · m <sup>-3</sup>
$n_i^{\text{ox}}$	Densité numérale de la classe $i$ d'oxydes	particules · m <sup>-3</sup>
$n^{\text{tot}}$	Densité numérale totale de particules	particules · m <sup>-3</sup>
$p_c$	Probabilité d'adsorption d'un atome en surface d'un agrégat	∅
$P$	Pression	Pa
$P_0$	Pression standard de référence (1 bar)	Pa
$P_{\text{N}_2}^{\text{eq}}$	Pression partielle en diazote à l'équilibre	Pa
$P_s^i, P_s^f$	Pressions initiales et finales dans l'enceinte de stockage	Pa
$P_{cr}^i, P_{cr}^f$	Pressions initiales et finales dans la chambre de réaction	Pa
$Q, Q_R, Q_s, Q_{\text{TiN}}$	Quotient réactionnel	∅
$r_X^{i,j}$	Coefficient d'interaction du 2 <sup>e</sup> ordre sur X des espèces $i$ et $j$	∅
$\vec{r}_i$	Position d'un électron $i$ (chap. 4)	m
$\vec{R}_I$	Position d'un noyau $I$ (chap. 4)	m
$r$	Rayon d'une particule	m
$\Delta r$	Pas spatial de discrétisation des rayons	m
$r_i$	Rayon moyen des particules de la classe $i$	m
$r_{\text{moy}}^{\text{ox}}$	Rayon moyen des oxydes	m
$R$	Constante des gaz parfaits	J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>
$R$	Rayon du domaine austénitique	m <sup>3</sup>
$R_{\text{hom}}^{\neq}$	Rayon critique de l'agrégat en germination homogène	m
$R_{\text{het}}^{\neq}$	Rayon critique de l'agrégat en germination hétérogène	m
$r_{97}^l, r_{97}^s$	Rayons à 97% des distributions de TiN	m
$S$	Sursaturation de la solution métallique	∅
$S_g, S_g(i)$	Sursaturation minimale de germination sur un oxyde (de classe $i$ )	∅
$d\vec{S}$	Élément infinitésimal de surface d'un précipité	m <sup>2</sup>
$\mathcal{S}$	Surface de la calotte sphérique	m <sup>2</sup>
$t$	Temps	s
$\Delta t$	Pas de discrétisation du temps	s
$t_f$	Durée de solidification	s
$t_{\text{film}}$	Durée de passage dans le film liquide de l'électrode	s
$t_{\text{ref}}$	Durée totale d'une refusion	s
$T$	Température	K

Suite page suivante

TABLE 1 – suite de la page précédente

Symbole	Définition	Unités
$T_{liq}$	Température de liquidus	K
$T_{sol}$	Température de solidus	K
$T_s^i, T_s^f$	Températures initiales et finales dans l'enceinte de stockage	K
$U$	Potentiel d'interaction électron-électron (chap. 4)	J
$V_{sto}$	Volume de l'enceinte de stockage	m <sup>3</sup>
$V_{cyl}$	Volume de l'ensemble des cylindres pleins introduits dans la chambre de réaction pour le calcul de $V_{sto}$	m <sup>3</sup>
$Var(r)$	Variance du rayon $r$	m <sup>2</sup>
$V_m$	Volume molaire	m <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup>
$V_{ext}$	Potentiel externe des noyaux ressenti par les électrons (chap. 4)	J
$v_c$	Vitesse limite inférieure pour la capture de particules par un front de solidification	m · s <sup>-1</sup>
$\vec{v}$	Vitesse moyenne débitante ( $= g_i \vec{v}_i$ )	m · s <sup>-1</sup>
$\vec{v}_l$	Vitesse de la phase liquide	m · s <sup>-1</sup>
$v_f$	Vitesse de fusion	kg · s <sup>-1</sup>
$x_i$	Fraction molaire du constituant $i$	∅
$z$	Hauteur du lingot	m

TABLE 2 – Symboles et notations - lettres grecques

Symbole	Définition	Unités
$\alpha$	Taux d'engloutissement des TiN dans le solide	∅
$\tilde{\beta}$	Coefficient de volume chaud	mol · Pa <sup>-1</sup>
$\gamma$	Énergie de surface	J · m <sup>-2</sup>
$\gamma_i$	Coefficients d'activité	∅
$\gamma_{Ti}, \gamma_N$	Coefficients d'activité du Ti et de N dans le Durimphy	∅
$\gamma_{TiN/acier}, \gamma_{sl}$	Énergie interfaciale entre un TiN et le Durimphy liquide	J · m <sup>-2</sup>
$\gamma_{TiN/MgO}$	Énergie de surface entre un plan de TiN et un plan de MgO	J · m <sup>-2</sup>
$\theta$	Angle de mouillage théorique d'un TiN sur un support (oxyde)	rad
$\mu, \sigma$	Paramètres de la loi log-normale	∅
$\mu_i$	Potentiel chimique	J · mol <sup>-1</sup>
$\nu_i$	Coefficient stœchiométrique positif associé à l'espèce $i$	∅
$\nu_0$	Fréquence de vibration	Hz
$\xi$	Avancement d'une réaction chimique	mol
$\rho$	Masse volumique	kg · m <sup>-3</sup>
$\rho_X$	Masse volumique du composé X	kg · m <sup>-3</sup>
$\rho_{acier}$	Masse volumique de l'acier	kg · m <sup>-3</sup>
$\phi$	Diamètre d'une particule support cylindrique ou sphérique	m

Suite page suivante

**TABLE 2** – suite de la page précédente

Symbole	Définition	Unités
$\phi$	Flux molaire	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
$\sigma_f$	Contrainte à rupture	Pa
$\sigma_r^{\text{ox}}$	Écart-type du rayon des oxydes	m
$\Psi$	Fonction d'onde (chap. 4)	$\emptyset$
$\omega_i, \omega_j$	Titre massique en constituant $i$ ou $j$	$\emptyset$
$\omega_{\text{TiN}}, \omega_{\text{Ti}}, \omega_{\text{N}}$	Titres massiques en TiN, Ti et N	$\emptyset$
$\omega_X^{\text{eq}}$	Titre massique à l'équilibre	$\emptyset$
$\omega_{\text{N}}^{\text{lim}}, \omega_{\text{N}}^{\text{sol}}$	Titre massique limite en azote avant précipitation (solubilité vis-à-vis de la réaction de précipitation)	$\emptyset$
$\Delta\omega_{\text{N}}^{\text{app}}$	Variation apparente de titre massique de N dissous dans le métal	$\emptyset$
$\omega_{\text{N}}^{\text{app}}$	Titre massique apparent en azote dissous	$\emptyset$
$\omega_0$	Constante de la loi de régression affine (en valeur absolue : titre massique en azote initialement présent)	$\emptyset$
$\omega_i^{\text{exp}}$	Titre massique expérimental en azote	$\emptyset$
$\omega_{\text{Ti}}^i, \omega_{\text{N}}^i$	Titres massiques initiaux en Ti et N	$\emptyset$
$\tau$	Constante de temps caractéristique	s



# Introduction générale

## Aciers maraging

L'entreprise Aperam élabore dans son aciérie d'Imphy dans la Nièvre un acier maraging à hautes performances mécaniques, appelé Durimphy, entrant dans la fabrication de courroies de boîte de vitesse automatique continûment variable (CVT). Cet alliage est une base fer composée de 18 % massique de nickel, 9 % de cobalt, 5 % de molybdène, et 0,45 % de titane. D'après le logiciel Thermo-Calc<sup>®</sup> et des expériences d'analyse thermique différentielle, les températures de liquidus et de solidus de l'alliage sont de 1450 °C et 1413 °C, respectivement. D'autres propriétés thermo-physiques de cet acier sont regroupées dans l'annexe A.

Comme l'indique Durand-Charre [1, p. 308], un refroidissement de ces alliages à la température ambiante permet d'obtenir une structure martensitique peu dure avec une forte densité de dislocations. Le mot « maraging » est un mot-valise anglais formé à partir de « Martensite aging » (vieillessement de la martensite). Les alliages de cette catégorie se distinguent des aciers inoxydables par l'absence de chrome, et des aciers de traitement thermique par la présence d'une forte teneur en éléments non carburigènes [1, p. 308]. Par rapport aux aciers au carbone, les aciers maraging présentent l'avantage de ne pas nécessiter de trempe pour obtenir la martensite, ce qui facilite leur transformation et rend leur mise en œuvre aisée. Ils peuvent être produits dans différents formats : fils, plaques, barres, produits massifs ou fins selon l'application visée.

La forte teneur en nickel confère aux aciers maraging une excellente ductilité. Le titre massique de carbone est abaissé autant que possible afin d'améliorer leur ténacité. Enfin, un durcissement structural est réalisé grâce à la présence du molybdène et du titane. Ces éléments se combinent avec le nickel au cours d'un traitement thermique pour former de fins précipités nanométriques de  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  et  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ . Ceux-ci sont recherchés, car ils agissent comme des barrières au passage des dislocations, ce qui rehausse le module d'Young et la limite d'élasticité et leur confère des performances mécaniques exceptionnelles. En contrepartie, la fabrication des aciers maraging demande des matières premières onéreuses, ce qui augmente le coût des produits et les cantonne à des applications à très haute valeur ajoutée [1, p. 308]. Citons, outre les courroies de boîtes de vitesse continûment variables, les ressorts d'horlogerie, les billes et cages pour roulements de précision, et des applications dans l'armement, les satellites, les appareillages électriques et l'électronique [2].

La complexité de l'élaboration pour des produits sollicités en fatigue provient de la nécessité de maintenir à des niveaux très faibles les teneurs en éléments résiduels comme l'oxygène, l'azote, et le soufre. En particulier, le titane entrant dans la composition de l'alliage réagit avec l'azote dissous pour former des inclusions de nitrure de titane  $\text{TiN}$ . Ces précipités peuvent être de grande taille (10  $\mu\text{m}$ ), ce qui dégrade les propriétés en fatigue du produit. Une métallurgie sous vide est donc indispensable pour protéger l'alliage de l'azote atmosphérique durant toute son élaboration.

## Procédés d'élaboration

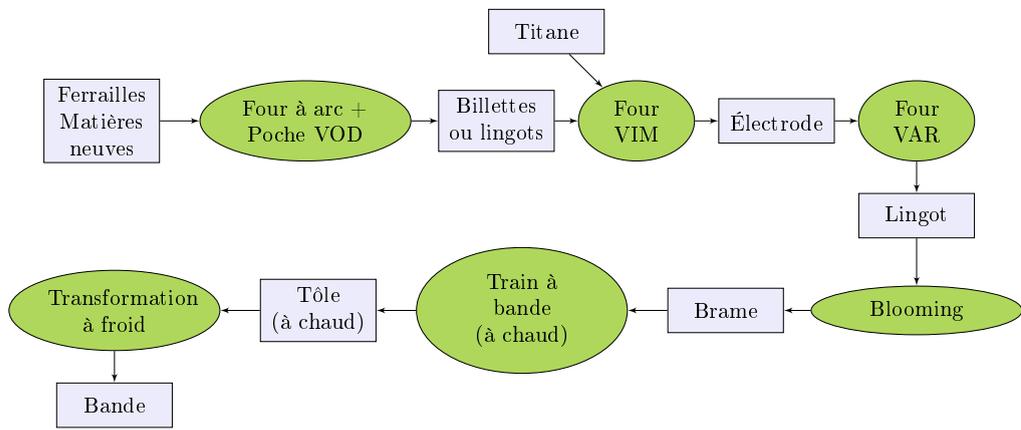
L'élaboration de l'alliage s'effectue par la voie liquide, à partir de ferrailles et de matières neuves ou recyclées (cf. figure 1(a)). Une charge solide est fondue dans un four à arc électrique à trois électrodes en graphite, reliées au réseau électrique triphasé. De l'oxygène est soufflé dans le bain par une lance pour réaliser une pré-décarburation et un pré-affinage de l'acier. La charge est ensuite transférée dans une poche d'affinage sous vide (VOD, « Vacuum Oxygen Decarburization »), dans laquelle on peut injecter de l'oxygène par une lance au-dessus du bain et de l'argon par un bouchon poreux à la base du bain. Ce réacteur permet de terminer la décarburation (lance à  $O_2(g)$ , vide et argon), de réaliser une désulfuration à l'aide d'agents réducteurs (sous vide et sous argon), et d'ajuster finement la composition chimique de l'alliage par des additions finales. Après cette mise à la nuance, le métal est coulé sous forme de billettes ou de lingots. À ce stade des opérations, sa composition est fixée, à l'exception du titane.

Les billettes ou lingots sont chargées dans un four à induction sous vide secondaire VIM (« Vacuum Induction Melting », figure 1(b)) et fondues. La pression régnant dans ce four est d'environ  $20 \mu\text{bar}$  (2 Pa). L'opération a pour but principal de faire chuter la teneur en azote par des transferts vers la phase gazeuse raréfiée, typiquement jusqu'à des teneurs de 6 ppm en fin d'affinage. C'est également à la fin de cette étape qu'est ajouté le titane pour atteindre la composition chimique désirée, en l'occurrence 0,45 % massique. Le métal est coulé pour former une électrode cylindrique.

Celle-ci est ensuite refondue dans un four à arc électrique sous vide VAR (« Vacuum Arc Remelting », figure 1(c)). Le procédé consiste à souder l'électrode à un support en acier (« stub »), et à suspendre le tout dans une lingotière en cuivre refroidie à l'eau, fermée et placée sous vide secondaire. Dans cette atmosphère raréfiée, un arc électrique est généré entre l'électrode et la base de la lingotière en les soumettant à une tension continue d'environ 20 V. Cet arc électrique provoque la fusion de l'électrode. Des gouttes de métal liquide tombent dans la lingotière et se solidifient, formant progressivement un lingot secondaire. Durant toute la refusion, l'arc électrique est maintenu entre l'électrode et le lingot. Ce dernier se compose de trois zones distinctes : un puits liquide au sommet, alimenté par la refusion de l'électrode, une zone pâteuse, mi-solide, mi-liquide, où a lieu la solidification, et une zone solidifiée. Les intensités électriques mises en œuvre sont de l'ordre de 5 à 15 kA, et conditionnent la vitesse de fusion de l'électrode.

La modélisation physique du procédé VAR est complexe, car elle nécessite de coupler plusieurs approches : phénomènes électriques, physique des plasmas au niveau de l'arc, fusion, solidification, transferts thermiques, mécanique du solide pour décrire le retrait du lingot durant son refroidissement, et mécanique des fluides pour décrire les mouvements du métal liquide à la surface de l'électrode (gouttes), dans le puits du lingot et dans la zone pâteuse. Des phénomènes chimiques s'ajoutent à cela : ségrégation à la solidification, échanges entre le métal et l'atmosphère raréfiée, vaporisation partielle de certains éléments d'alliage, éventuelle dissolution ou précipitation de phases dans le liquide ou le solide selon la température et l'alliage refondu.

Après refusion, le lingot VAR subit une première transformation à chaud appelée « blooming » dans un laminoir réversible (quarto) pour passer d'un lingot à un demi-produit sidérurgique de section rectangulaire (brame). L'opération s'effectue à haute température ( $> 1200^\circ\text{C}$ ), et durant plusieurs dizaines d'heures. Les brames sont ensuite relaminées à chaud sur un train à bande pour obtenir des tôles épaisses de 3,5 mm, larges de 630 mm, et longues de plusieurs centaines de mètres. Ces tôles sont ensuite laminées à froid pour obtenir leur épaisseur de livraison et l'état d'écroissage souhaité. Elles sont décapées et enfin livrées sous forme de bandes (ou couronnes).



(a) Schéma de la gamme de fabrication de tôle laminée à froid

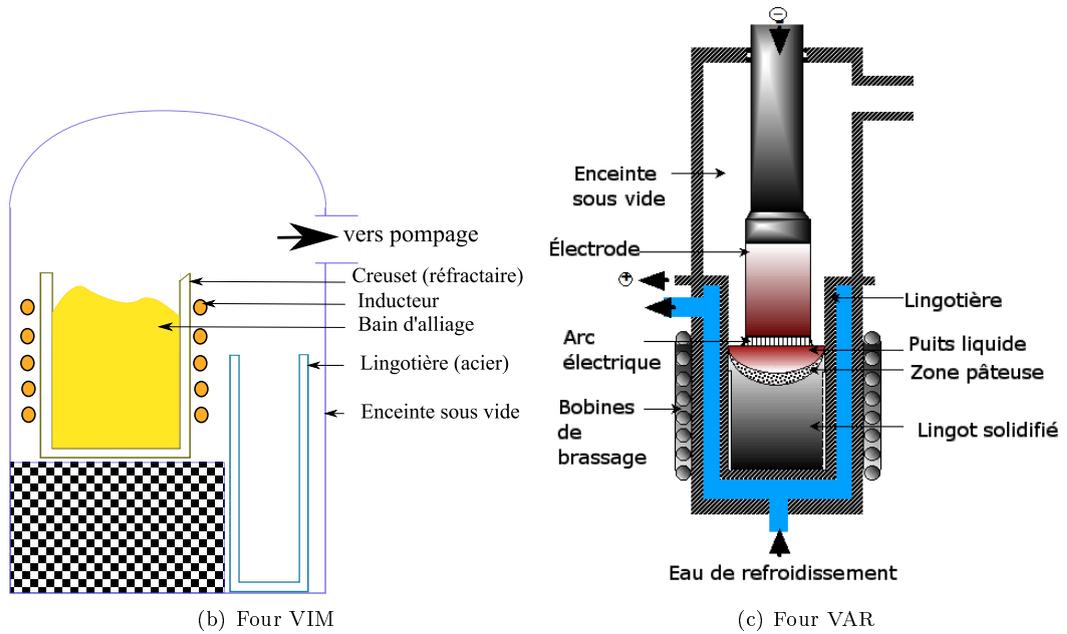


FIGURE 1 – Schéma d'élaboration et des fours de la métallurgie sous vide

## Objectif industriel et questions fondamentales

La microstructure d'un acier est fortement affectée par la présence d'éléments comme le carbone, l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore ou l'hydrogène. Ceux-ci peuvent se loger en position interstitielle dans le réseau cristallin ou former des phases secondaires, avec parfois comme conséquence une fragilisation du matériau, y compris pour des teneurs en oligoéléments très faibles. Des réacteurs métallurgiques spécifiques ont été conçus pour contrôler ces teneurs. Citons le convertisseur pour décarburer la fonte, puis les réacteurs constitutifs de la métallurgie secondaire : poche de brassage par des moyens pneumatiques (lance, tuyère, ou bouchon poreux), électromagnétique (procédé ASEA) ou mécanique (coulée en poche) ; poches d'affinage sous atmosphère d'argon, poches de traitement sous vide, poches de réchauffage, poches combinant plusieurs de ces fonctions ; et les fours de refusions à l'arc sous vide (VAR), ou sous laitier électro-conducteur (ESR).

Le piégeage des éléments interstitiels passe souvent par des additions en petite quantité d'espèces très réductrices dans les bains d'acier liquide, comme l'aluminium, le silicium, ou encore le zirconium. Les produits de leur oxydation forment généralement des particules qui s'agglomèrent et, par différence de densité, se regroupent en surface dans un laitier. Celui-ci peut parfois être éliminé par un « écrémage » de la surface avec un râteau. Si ces opérations diminuent les teneurs en oligoéléments, elles contribuent à introduire dans le bain de petites particules appelées inclusions, par opposition à la matrice principale. Outre celles produites par l'addition d'éléments réducteurs, les inclusions peuvent provenir des parois réfractaires des fours, précipiter durant la solidification du métal, ou encore plus tard lors du refroidissement et des traitements thermiques. Elles deviennent alors des zones d'hétérogénéité dans le matériau.

Prévenir la formation d'inclusion dans les lingots, ou à tout le moins réduire leur nombre, est devenu une préoccupation croissante des aciéristes, d'autant plus lorsque les alliages sont fortement alliés avec des éléments réactifs. En l'occurrence, l'acier maraging Durimphy contient des inclusions de nitrure de titane (TiN), de forme cubique, et d'environ 1 à 20  $\mu\text{m}$  de taille caractéristique. Pour améliorer les propriétés en fatigue de l'alliage, il est nécessaire de diminuer la taille et le nombre de ces inclusions, comme on le verra dans le chapitre suivant.

Cet objectif industriel soulève plusieurs questions fondamentales : quelle est l'origine des inclusions de TiN au cours de l'élaboration de l'alliage ? Quels sont les mécanismes de formation, de croissance et de dissolution de ces particules ? Quelle est l'influence du procédé d'élaboration sur leur formation et leur distribution en taille ?

Ces questions ont motivé la réalisation d'une thèse sur ce sujet entre Aperam Alloys Imphy et l'équipe 301 « Procédés d'élaboration » de l'institut Jean Lamour. On présente dans le premier chapitre une première approche du problème sur la base de la littérature existante, aboutissant à une hypothèse de travail quant au mécanisme de formation des nitrures. Le chapitre 2 propose une détermination expérimentale des lois thermodynamiques et cinétiques de dénitruration par le vide et de précipitation des nitrures de titane dans l'alliage. Nous poursuivons avec une observation microscopique des nitrures de titane (chapitre 3), complétée au chapitre 4 par un calcul *ab initio* de l'énergie de surface entre un nitrure TiN et un oxyde de magnésium MgO. Un modèle de précipitation des nitrures est construit et présenté dans le chapitre 5, puis introduit dans une modélisation plus générale de la solidification du lingot VAR (chapitre 6). Cet outil est utilisé pour expliquer les différences de propreté inclusionnaire constatées par le partenaire industriel sur les couronnes d'acier maraging. Une conclusion reprend les résultats et ouvre quelques perspectives.

# Chapitre 1

## Principes fondamentaux et analyse de la littérature

### 1.1 Introduction aux inclusions

Les inclusions sont présentes dans la grande majorité des alliages. Dans certains cas, elles procèdent d'une démarche volontaire : c'est le cas des alliages à durcissement structural. Bien souvent cependant, elles seront subies et considérées comme néfastes. Améliorer la propreté inclusionnaire est devenu une priorité de l'industrie sidérurgique dès les années 1960, lorsque les progrès des techniques d'analyse chimique et de la microscopie électronique ont permis d'étudier ces phases et de les caractériser [3].

La plupart des inclusions dans les alliages comportent des éléments lourds associés à un élément léger tel que le carbone, l'oxygène, le soufre, le phosphore, le chlore ou l'azote. On classe ainsi les inclusions par familles d'éléments légers : carbures, oxydes, sulfures, phosphures, chlorures, et nitrures. Des inclusions mixtes existent : oxysulfures, carbo-nitrures... La structure cristalline de ces inclusions est elle-même tout aussi variée que celle des matrices des alliages.

La stabilité des inclusions est souvent importante, de sorte qu'une faible proportion d'impuretés conduit à leur formation, y compris à haute température. Les étapes d'élaboration des alliages à l'état liquide sont particulièrement sujettes à des pollutions par l'atmosphère, par les matériaux réfractaires des creusets, ou tout simplement par les impuretés des ferrailles ou minerais utilisés dans la fabrication de l'alliage. Ce type d'inclusions est communément qualifié d'exogène, par opposition aux inclusions endogènes formées par réaction chimique entre les éléments d'alliages pendant une étape d'élaboration.

Les inclusions de nitrure de titane sont constituées d'une solution solide stœchiométrique de titane et d'azote, notée TiN. Elles sont illustrées sur la figure 1.1 avec deux micrographies prises au microscope optique et au microscope électronique à balayage (MEB). Les TiN cristallisent dans un système cubique à faces centrées, de type NaCl, avec un paramètre de maille de 4,24 Å. Cette structure se retrouve dans leurs morphologies, généralement très facettées et plutôt cubiques. Elles apparaissent naturellement avec une couleur orangée au microscope optique, de sorte qu'il est assez facile de les repérer au sein d'une microstructure sans attaque chimique. Leur taille est généralement inférieure à 20 µm dans les conditions d'élaboration du Durimphy.

Les inclusions sont jugées néfastes dans les aciers en général car elles dégradent la tenue en fa-

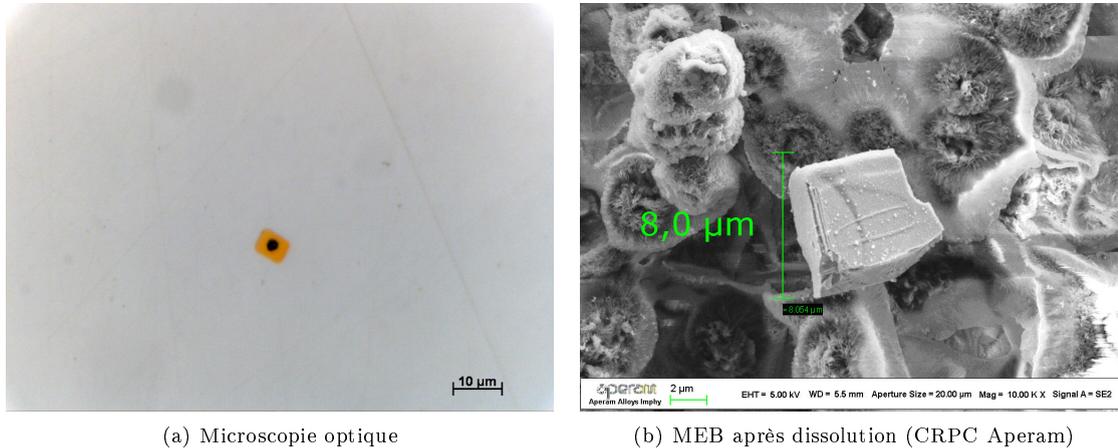


FIGURE 1.1 – Inclusions de nitrure de titane

tigue de l'alliage [4]. Un développement de ce phénomène est proposé dans la section 1.2. L'aciériste souhaite comprendre leur mode de formation, afin de pouvoir optimiser son procédé de fabrication et accroître la valeur d'usage de ses produits. Les calculs thermodynamiques présentés plus loin montrent que les étapes d'élaboration en phase liquide sont les plus critiques du point de vue de la formation des nitrures (cf. section 1.3.3).

La métallurgie du métal liquide étudie les réactions chimiques entre les éléments d'alliages, et fait donc appel à tous les outils développés traditionnellement en chimie. On aborde ainsi les réactions selon deux points de vue : la thermochimie, qui prédit le sens des réactions chimiques et les états d'équilibre ; et la cinétique qui traite des vitesses de réaction. L'originalité de la réaction de précipitation tient à la formation d'une nouvelle phase solide (l'inclusion), non miscible, dont la géométrie doit être prise en compte pour évaluer les échanges réactionnels.

Par ailleurs, l'élaboration de l'alliage passe par une étape de solidification. Ce changement de phase s'accompagne de phénomènes complexes : cristallisation de la matrice, redistribution des éléments d'alliage pendant la solidification entre les phases liquides et solides notamment. Cette transformation du milieu réactionnel affecte la précipitation des inclusions, et doit être prise en compte dans notre étude car elle peut renforcer les teneurs en réactifs (cf. section 1.5).

## 1.2 Effet des inclusions sur les propriétés mécaniques

Les inclusions de nitrure de titane possèdent une très grande raideur et une ductilité quasi nulle, contrairement à la matrice. Cette hétérogénéité des propriétés mécaniques crée une concentration de contraintes au niveau de l'inclusion, ce qui affecte directement les propriétés en fatigue d'un acier [4].

Classiquement, la mécanique de la rupture considère la matrice comme comportant des défauts d'une taille  $a$  donnée. A. A. Griffith a montré le premier que le produit de la racine carrée de la longueur du défaut et de la contrainte à rupture  $\sigma_f$  était à peu près constant [5] :

$$\sigma_f \sqrt{a} \approx C \quad (1.1)$$

La constante  $C$  s'exprime comme :

$$C = \sqrt{\frac{EG}{\pi}} \quad (1.2)$$

Pour un matériau fragile,  $G = 2\gamma \approx 2 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  où  $\gamma$  correspond à l'énergie de surface du cristal. Pour un matériau ductile, la dissipation plastique domine et l'ordre de grandeur du terme  $G$  est d'environ  $1000 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  [5].  $E$  désigne le module d'Young, de l'ordre de 200 GPa pour le Durimphy.

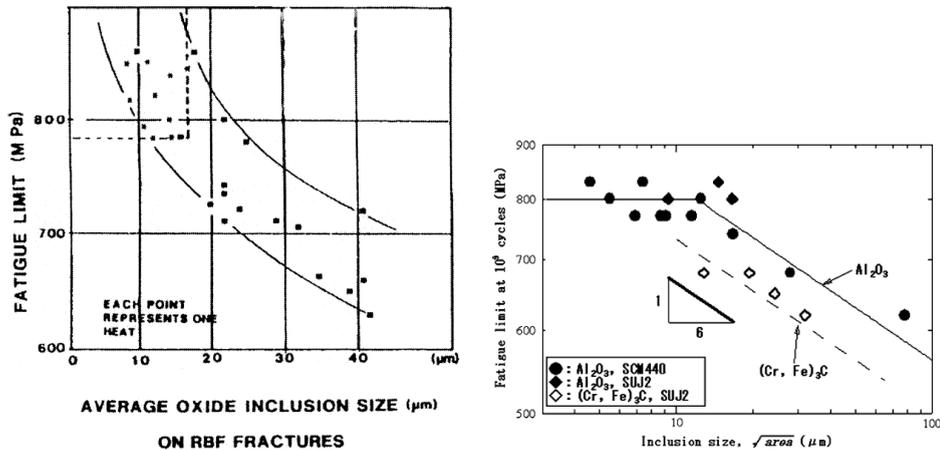
Si la cohérence entre une inclusion et la matrice est faible, elle peut être considérée en première approximation comme un trou de matière dans la matrice. Plus la dimension caractéristique de l'inclusion sera grande, plus la contrainte à rupture autour de cette inclusion sera faible. Le facteur de concentration de contrainte est d'autant plus élevée que la forme de l'inclusion est facettée. L'abaissement de la contrainte à rupture qui en résulte favorise la naissance et la propagation de micro-fissures.

L'application d'une contrainte cyclique sur un matériau dans son domaine élastique conduit, au bout d'un grand nombre de cycles, à la rupture du matériau. C'est ce qu'on appelle le phénomène de fatigue. Il peut se caractériser à l'aide de deux grandeurs : le nombre de cycles atteints avant rupture pour une contrainte donnée; et la vitesse de croissance d'une fissure en fonction de la contrainte, vitesse souvent modélisée par la loi de Paris [5] :

$$\frac{da}{dN} = C (\Delta K)^m \quad (1.3)$$

où  $a$  désigne la longueur de fissure,  $N$  le nombre de cycles,  $\Delta K$  l'amplitude de variation de contrainte sur un cycle, et  $C$  et  $m$  des coefficients dépendant du matériau.

Murakami a mis en évidence des corrélations entre les propriétés en fatigue des aciers et les inclusions présentes dans la matrice [4]. Le phénomène est étudié depuis longtemps, comme le mentionnent Atkinson et Shi [6]. La figure 1.2 reproduit deux courbes de fatigue tirées de publications anciennes, et montrant un abaissement de la limite en fatigue d'un matériau en fonction de la taille moyenne des inclusions qu'il contient.



(a) Limite de fatigue en fonction de la taille moyenne d'inclusions d'oxydes. Courbe tirée de [6].  
 (b) Limite de fatigue en fonction de la taille moyenne de divers types d'inclusions. Courbe tirée de [7].

**FIGURE 1.2** – Effet des tailles moyennes d'inclusions sur les propriétés en fatigue d'un matériau. Exemples de résultats expérimentaux de la littérature.

Des études expérimentales ont été menées principalement par des équipes japonaises pour dif-

férents types d'inclusion sur les propriétés en fatigue de différents alliages : inclusions d'alumine et de carbures  $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$  dans des aciers de construction faiblement alliés [7], inclusions de MnS, TiN et  $\text{SiO}_2$  dans un acier pour ressorts [8], inclusions de carbures dans un acier rapide et un acier à outils [9]. Certaines études portent plus spécifiquement sur la ténacité et les faciès de rupture en présence de TiN [10]. Elles sont complétées par des études numériques de l'amorçage des fissures de fatigue sur des défauts à proximité de la surface d'aciers martensitiques [11], ou en présence de pores et d'inclusions de TiN [12]. Fairchild et coll. [13] ont montré expérimentalement que les particules de TiN favorisent les ruptures par clivage dans un acier ferritique microallié. Un modèle mécanique du clivage est associé à ces observations [14].

Ces travaux concluent à une influence primordiale des plus grandes inclusions, notamment des nitrures de titane, et à une amélioration significative de la tenue en fatigue lorsque les tailles des plus grands nitrures sont réduites. Leurs résultats motivent notre recherche sur la précipitation des nitrures dans un acier maraging.

## 1.3 Approche thermodynamique

### 1.3.1 Notion d'activité (rappel)

Le potentiel chimique d'une phase est donné par la formule :

$$\mu_i(T, P, a_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i) \quad (1.4)$$

L'activité  $a_i$  d'un constituant  $i$  est une grandeur sans dimension. elle définit la variation du potentiel chimique autour d'un état de référence noté « 0 », pour lequel l'activité vaut 1 par convention. La construction d'une échelle d'activité dépend donc du choix de l'état de référence.

Dans le cas d'un gaz,  $\mu_i^0(T)$  est le potentiel chimique de  $i$  pur, se comportant comme un gaz parfait à la température  $T$  :

$$a_i = \gamma_i \frac{P_i}{P_0} = \gamma_i \cdot x_i \cdot \frac{P_{\text{tot}}}{P_0} = \frac{f_i}{P_0} \quad (1.5)$$

On a introduit la fugacité  $f_i = \gamma_i \cdot P_i$ , qui a la dimension d'une pression.  $P_0$  est la pression standard de référence, égale à 1 bar. Le facteur  $\gamma_i$  est appelé coefficient d'activité, et est sans dimension.

Pour un soluté très dissous, la référence raoultienne (le corps pur  $i$  dans le même état physique que la phase étudiée) n'est pas la plus pratique car elle est très éloignée de la solution réelle. Lorsque la loi de Henry est vérifiée, on peut définir de manière pertinente un grand nombre d'échelles, dont les deux plus usitées sont [15, pp. 485-487] :

- état de référence de Henry et titre molaire  $x_i$  : la référence est la solution idéale fictive pour laquelle  $x_i = 1$ , qui se comporte comme la solution réelle aux teneurs évanescences :  $a_i = \gamma_i \cdot x_i$  ;
- état de référence de Henry et pourcentage massique  $\%_i$  : la référence est la solution idéale fictive pour laquelle  $\%_i = 1\%$ , qui se comporte comme la solution réelle aux teneurs évanescences :  $a_i = \gamma_i \cdot \%_i$ .

On peut aisément passer de l'un à l'autre, mais lorsqu'on donne un coefficient d'activité, il est nécessaire de préciser la convention choisie.

En métallurgie, on définit plus volontiers les coefficients d'interaction par rapport aux pourcentages ou titres massiques [15, 16] et en prenant comme état de référence la solution infiniment diluée. On aura donc pour un élément X dans un alliage comportant  $i$  éléments différents les

formules suivantes :

$$a_i = \gamma_i \cdot \omega_i \quad (1.6)$$

$$\log_{10} \gamma_X = \log_{10} \gamma_X^0 + \sum_i e_X^i \omega_i + \sum_i r_X^{i,i} \omega_i^2 + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} r_X^{i,j} \omega_i \omega_j \quad (1.7)$$

avec :

$$e_X^i = \frac{\partial \log_{10} \gamma_X}{\partial \omega_i} \quad (1.8)$$

$$r_X^{i,j} = \frac{\partial^2 \log_{10} \gamma_X}{\partial \omega_i \partial \omega_j} \quad (1.9)$$

### 1.3.2 Loi d'action de masse (rappel)

Soit la réaction chimique suivante :

$$\sum_i \nu_i \cdot X_i = \sum_j \nu_j \cdot X_j \quad (1.10)$$

où  $X_i$  est un réactif et  $X_j$  un produit, et  $(\nu_i, \nu_j)$  les coefficients stoechiométriques positifs associés à chaque espèce. On note  $\xi$  l'avancement de la réaction.

L'enthalpie libre molaire de la réaction chimique s'écrit :

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r G(T, P) = \sum_j \nu_j \cdot \mu_j(T, P) - \sum_i \nu_i \cdot \mu_i(T, P) \quad (1.11)$$

On montre, en exprimant les potentiels chimiques dans leurs échelles d'activité, que :

$$\Delta_r G(T, P) = \Delta_r G_0(T) + RT \ln(Q_R) \quad (1.12)$$

$$\text{avec } Q_R = \frac{\prod_{j \text{ produits}} a_j^{\nu_j}}{\prod_{i \text{ réactifs}} a_i^{\nu_i}} \quad \text{quotient réactionnel.} \quad (1.13)$$

À l'équilibre :

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad Q_R^{eq} = K(T) = \frac{\prod_{j \text{ produits}} (a_j^{eq})^{\nu_j}}{\prod_{i \text{ réactifs}} (a_i^{eq})^{\nu_i}} \quad (1.14)$$

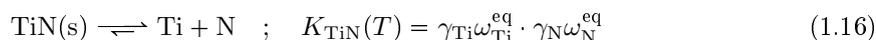
Le quotient réactionnel tend donc vers une constante  $K(T)$  dite constante d'équilibre, qui ne dépend que de la température. Cette loi est appelée loi d'action des masses, ou encore loi de Guldberg et Waage (1867). On a :

$$\Delta_r G_0(T) = -RT \ln(K(T)) \quad (1.15)$$

On note ici que l'expression de la constante d'équilibre est toujours sans dimension, mais dépend de l'équation bilan et des conventions choisies pour exprimer les activités.

### 1.3.3 Application à l'acier maraging

La présence de nitrures de titane dans l'alliage résulte d'une grande affinité entre le titane et l'azote initialement dissous dans le bain métallique liquide. Traditionnellement, on considère plutôt le produit de solubilité des nitrures, égal à l'inverse de la constante de précipitation. La réaction à caractériser sera donc écrite sous la forme :



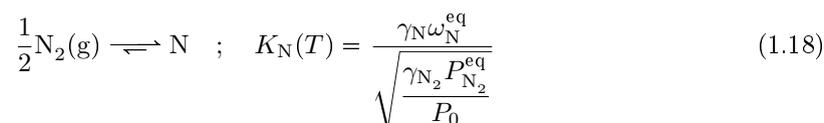
où  $K_{\text{TiN}}(T)$  désigne le produit de solubilité des nitrures dans le fer pur fonction de la température  $T$ ,  $\omega_{\text{X}}$  les titres massiques des éléments X (Ti ou N) en solution, et  $\gamma_{\text{X}}$  les coefficients d'activité des éléments X.

Les coefficients d'activité corrigent la valeur du produit de solubilité du nitrure de titane dans le fer pur selon l'influence des éléments d'alliage (Ni, Co, Mo, Ti, N, ...). La connaissance du quotient  $K_{\text{TiN}}/(\gamma_{\text{Ti}}\gamma_{\text{N}})$  donne la teneur minimale en azote au-delà de laquelle les nitrures sont susceptibles de précipiter, pour une teneur donnée en titane :

$$\omega_{\text{N}}^{\text{lim}} = \frac{K_{\text{TiN}}}{\gamma_{\text{Ti}}\gamma_{\text{N}}} \cdot \frac{1}{\omega_{\text{Ti}}^{\text{eq}}} \quad (1.17)$$

Au-dessus de cette limite, l'azote et le titane précipitent. Au-dessous, aucune précipitation n'est possible, et d'éventuels nitrures présents initialement dans le bain devraient évoluer vers une dissolution.

Par ailleurs, l'azote dissous dans l'alliage interagit avec le diazote gazeux de l'atmosphère régnant au-dessus du bain d'élaboration. Un équilibre de nitruration se met en place, décrit par une constante thermodynamique de nitruration, dite aussi constante de solubilité de l'azote dans l'alliage :



où  $K_{\text{N}}(T)$  désigne la constante de solubilité de l'azote dans le fer pur en fonction de la température  $T$ ,  $\omega_{\text{N}}$  le titre massique de l'élément N,  $\gamma_{\text{N}}$  le coefficient d'activité de l'élément N,  $P_{\text{N}_2}$  la pression partielle en azote régnant au-dessus du bain,  $\gamma_{\text{N}_2}$  le coefficient d'activité du gaz, et  $P_0$  la pression de référence égale à 1 bar. Ce cas particulier de la loi d'action de masse a reçu le nom de loi de Sieverts [17].

On admettra que à ces pressions, le gaz se comporte comme un gaz parfait. De ce fait, le coefficient d'activité du gaz vaut 1. La détermination expérimentale du quotient  $K_{\text{N}}/\gamma_{\text{N}}$  permet de connaître le niveau d'azote à l'équilibre dans le bain en fonction de la pression partielle d'azote. On observe immédiatement qu'une élaboration sous pression partielle d'azote faible doit permettre de réduire la teneur en azote présent dans l'alliage, et donc de réduire voire d'annuler la quantité de nitrures précipités à l'équilibre.

Les constantes thermodynamiques des réactions de précipitation et de dénitruration dépendent de la température et des éléments d'alliage. Elles peuvent être déterminées par des expériences, comme on le verra au chapitre 2. Autrement, l'utilisation de la méthode CALPHAD au travers de logiciels commerciaux comme Thermo-Calc<sup>®</sup> fournit ces informations, basées sur des interpolations de données obtenues sur les corps purs, les mélanges binaires et parfois ternaires ou quaternaires

[18]. Des estimations sont fournies dans l'annexe B. D'après nos calculs réalisés avec la base de données TCFE7 (aciers et alliages ferreux) [19], les inclusions de TiN ne peuvent *a priori* précipiter qu'au-dessus d'une teneur limite en azote de 17 ppm à 1450 °C, alors que l'élaboration au four VIM conduit à des teneurs en azote de l'ordre de 5 à 10 ppm. Par conséquent, la formation des nitrures de titane n'apparaît pas possible au cours des étapes d'élaboration de l'alliage à l'état liquide. On se trouve cependant à proximité de la limite, ce qui motive la réalisation d'expériences pour confirmer ces valeurs.

En phase solide, le produit de solubilité des nitrures diminue fortement : le titre d'équilibre en azote dissous ne vaut plus que 0,3 ppm à 1300 °C. À l'équilibre, l'ensemble de l'azote présent dans le solide se trouve donc sous forme de précipités de nitrures de titane.

### 1.3.4 Moyens d'étude expérimentaux

Deux méthodes sont généralement mentionnées dans la bibliographie pour caractériser les réactions intervenant dans le métal. Il s'agit des méthodes de Sieverts et d'échantillonnage.

La méthode d'échantillonnage consiste à mettre en contact un bain métallique liquide avec du diazote gazeux sous une pression connue. L'azote est absorbé jusqu'à atteindre la limite de solubilité lorsqu'aucune précipitation de nitrures n'est rendue possible. L'échantillon est alors trempé de manière à figer la composition chimique du métal au niveau de celle du liquide. Un dosage de l'échantillon par une méthode chimique globale donne accès à son titre massique en azote, qui est assimilé au titre massique en azote à l'équilibre dans le métal liquide avant trempe. Le dosage s'effectue souvent en sublimant l'alliage à haute température, puis en mesurant la composition du gaz par un spectromètre de masse [20]. Cette méthode est maintenant privilégiée par rapport à la méthode de Sieverts, comme l'indique Siwka [21]. Elle est souvent associée à un chauffage par lévitation magnétique dans une sole froide en cuivre, de manière à éliminer les interactions du métal avec un creuset en céramique.

La méthode d'échantillonnage est relativement aisée à mettre en œuvre, mais la solidification peut induire un biais entre le titre en azote dosé après la trempe et le titre en azote dans le métal liquide. L'échantillon peut en effet présenter un défaut d'homogénéité, ou bien avoir perdu de l'azote dissous lors de la solidification. Enfin, en cas de précipitation de nitrures, une partie de l'azote se trouve piégée sous forme d'inclusions, sans qu'il soit possible de savoir si ces inclusions existaient à l'état liquide. La sublimation de ces inclusions peut ne pas être complète, faussant ainsi la mesure.

L'expérience de Sieverts a été proposée en 1907 par Sieverts [17, 22] pour étudier la thermodynamique et la cinétique des interactions gaz - métal liquide. Elle a été largement utilisée, notamment par Morozov [23], Wada et Pehlke [24], et Wu et coll. [25]. Un appareil de Sieverts a été construit au laboratoire sur les indications de la thèse de Boorstein [26] pour étudier les interactions entre un alliage Ni-Cr liquide et le diazote gazeux. Ces travaux ont donné lieu à trois thèses, réalisées par Gardaix [27], Herrera Trejo [28] et Basquin-Petitnicolas [29], effectuées en collaboration avec la société Imphy S.A. (désormais Aperam Alloys Imphy). L'expérience consiste à estimer *in situ* le titre en azote dissous dans le métal à partir de mesures de pression et de température du gaz lors de détente successives entre une enceinte de stockage et une chambre de réaction.

Cette méthode a été choisie pour confirmer expérimentalement les données thermodynamiques de Thermo-Calc pour l'alliage Durimphy et établir des lois cinétiques de nitruration, de dénitruration et de précipitation des nitrures de titane. Elle est présentée en détails au chapitre 2.

### 1.3.5 Germination des inclusions de TiN dans l'acier

Des analogies très fortes existent entre la précipitation et la solidification, de sorte que les théories de ce domaine peuvent être utilisées pour bâtir un modèle de précipitation [15, 30].

Dans un liquide au repos, les molécules sont en mouvement permanent à cause de l'agitation thermique. Lorsque la concentration en soluté augmente, les interactions entre différentes molécules de soluté deviennent de plus en plus fréquentes. La limite de solubilité correspond au moment précis où la concentration en soluté est suffisante pour maintenir des liaisons fortes entre molécules de soluté malgré l'agitation thermique et malgré les interactions avec le liquide. On comprend que plus la solvatation est faible, plus la précipitation interviendra à de faibles concentrations [31].

Cependant, la création d'une interface solide est défavorable d'un point de vue énergétique [15]. La réaction de précipitation démarre donc avec une certaine sursaturation pour compenser la création de nouvelles surfaces : on dit que la sursaturation est la force motrice de la réaction de précipitation. Elle est définie par :

$$S = \frac{Q_s}{K_{\text{TiN}}} = \frac{\prod_j \text{produits} a_j^{\nu_j}}{\prod_i \text{réactifs} a_i^{\nu_i}} \cdot \frac{1}{K_{\text{TiN}}} \quad (1.19)$$

où  $Q_s$  est le quotient réactionnel pour la réaction de dissolution (inverse du quotient réactionnel de la réaction de précipitation) à l'état courant,  $K_{\text{TiN}}$  le produit de solubilité,  $a_{i,j}$  les activités des réactifs ( $i$ ) et des produits ( $j$ ), et  $\nu_i, \nu_j$  les coefficients stœchiométriques positifs des réactifs et produits de la réaction chimique de précipitation [31].

Au niveau microscopique, la précipitation correspond à deux phénomènes : la germination, à partir de la phase liquide, de petites particules solides stables appelées germes ; puis la croissance de ces germes [30]. Une fois le premier germe créé, croissance et germination ont lieu en parallèle, mais avec des cinétiques propres. La description de cette compétition est essentielle pour établir la distribution finale en taille des précipités solides. Quelle que soit cette distribution, la quantité totale de phase précipitée tend vers l'équilibre thermodynamique de la réaction chimique.

La germination est elle-même le résultat d'un rapprochement de molécules de soluté dans la phase liquide. Le rassemblement fortuit d'un petit nombre de molécules est appelé agrégat (« cluster » en anglais) [31]. Ces agrégats sont instables par nature, et peuvent se défaire au gré de l'agitation thermique et des interactions des molécules de soluté avec le solvant. Ils peuvent également croître, jusqu'à atteindre une taille telle qu'ils deviennent stables : on dit alors qu'un germe s'est formé. La définition précise de la taille minimale au-dessus de laquelle un agrégat peut être appelé germe est délicate : pour l'instant, disons seulement qu'un germe contient quelques centaines de molécules [31].

Les agrégats restent difficiles à observer et à modéliser. Par rapport à un solide macroscopique, le potentiel chimique moyen diffère du fait d'effets quantiques et de surface qui ne sont pas négligeables. Ce type d'étude fait appel à des modèles de dynamique moléculaire pour prévoir les effets de la température sur le mouvement des molécules, puis pour évaluer l'affinité des molécules entre elles. Il n'est actuellement pas envisageable de simuler *ab initio* la dynamique d'un ensemble plus de quelques centaines de molécules [31]. Les auteurs (Soustelle [31] en cinétique hétérogène, Lesoult [15] et Dantzig et Rappaz [30] en solidification) préfèrent donc en général utiliser une approche classique basée sur la thermodynamique : ils font l'hypothèse que l'agrégat peut être vu

comme un milieu continu, caractérisé par des fonctions d'état. Cette hypothèse, discutable pour les petits agrégats de quelques dizaines de nanomètres, devient largement acceptable pour les plus gros (quelques centaines de nanomètres) et *a fortiori* pour les germes micrométriques [31].

La précipitation peut avoir lieu directement à partir de la phase liquide, auquel cas on parlera de précipitation homogène. Mais elle est souvent aidée par la présence d'impuretés qui font office de substrats sur lesquels viennent germer les précipités : la précipitation est alors qualifiée d'hétérogène. En pratique, ce type de précipitation est beaucoup plus fréquent, car plus favorable d'un point de vue énergétique [30].

### Modèle de précipitation homogène

On considère un bain d'acier liquide à la température  $T_0$  constante et soumis à une pression  $P_0$  constante, dans lequel se trouvent de l'azote et du titane avec des teneurs initiales connues. L'énergie interfaciale des nitrures est supposée isotrope (par rapport aux directions cristallographiques) et indépendante de la taille des nitrures. On approxime la forme des nitrures par une sphère de rayon  $r$ . Par une modélisation thermodynamique de la réaction de précipitation détaillée dans l'annexe C et inspirée du livre de Dantzig et Rappaz [30], on peut montrer que la variation d'enthalpie libre liée à la formation de l'agrégat de rayon  $r$  obéit à la relation suivante :

$$\Delta G^{hom} = -\frac{4}{3}\pi \frac{\rho_{TiN} RT \ln S}{M_{TiN}} r^3 + \gamma_{sl} 4\pi r^2 \quad (1.20)$$

On note  $V_m = M_{TiN}/\rho_{TiN}$  le volume molaire. L'énergie interfaciale  $\gamma_{sl}$  est toujours positive, donc le terme  $4\pi\gamma_{sl}$  est toujours positif. On montre dans l'annexe C que lorsque la solution est sursaturée ( $S > 1$ ), la fonction  $\Delta G^{hom}(r)$  admet un maximum instable en  $r = R_{hom}^\ddagger$ , tel que :

$$R_{hom}^\ddagger = \frac{2\gamma_{sl} V_m}{RT \ln S} \quad (1.21)$$

$$\Delta G^{hom}(R_{hom}^\ddagger) = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{sl}^3 V_m^2}{(RT \ln S)^2} \quad (1.22)$$

Cela signifie qu'il faut apporter une certaine énergie au système pour qu'il passe d'un état totalement soluble à un état précipité. Cette énergie provient naturellement de l'agitation thermique.  $\Delta G(R_{hom}^\ddagger)$  représente la barrière énergétique minimale à franchir pour former un germe. Cette barrière est d'autant plus basse que la sursaturation est grande ( $S \gg 1$ ). Au contraire, pour une sursaturation qui tend vers 1,  $\Delta G(R_{hom}^\ddagger)$  tend vers  $+\infty$ .

La cinétique de germination homogène est généralement décrite par une fréquence de germination homogène [30, p. 254], obtenue à partir d'une distribution de Maxwell-Boltzmann des agrégats de rayons compris entre 0 et  $R_{hom}^\ddagger$  (cf. annexe C) :

$$\Gamma^{hom} = \nu_0 p_c n_{n^\ddagger} = \nu_0 p_c n_l \exp\left(-\frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{sl}^3 N_A V_m^2}{(RT)^3} \cdot \frac{1}{(\ln S)^2}\right) \quad (1.23)$$

où  $\nu_0$  désigne la fréquence de vibration des atomes,  $p_c$  une probabilité d'adsorption d'un atome en surface de l'agrégat, et  $n_l$  le nombre d'atomes dans le bain.

En réalité, la précipitation n'est jamais homogène dès lors que le milieu réactionnel n'est pas particulièrement pur : les TiN se formeront préférentiellement sur un substrat étranger de petite taille disséminé dans le liquide : oxydes ou sulfures dans notre cas.

## Précipitation hétérogène

La précipitation hétérogène consiste à supposer l'existence dans le bain de germes solides sur lesquels se forment préférentiellement les inclusions de nitrure de titane. Cette hypothèse est confortée par les observations microscopiques des inclusions, qui apparaissent parfois accolées à des oxydes ou sulfures d'une taille typique de 1  $\mu\text{m}$  (cf. chapitre 3). Le nitrure de titane est supposé avoir une affinité particulière pour ces germes par rapport à l'acier liquide, de sorte que l'énergie de surface du précipité est globalement diminuée.

On peut montrer (cf. annexe C et référence [15]) que la variation d'enthalpie libre de la réaction de précipitation sur un substrat plan infini s'écrit :

$$\Delta G^{het} = \underbrace{\left( -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{RT \ln S}{V_m} + \gamma_{sl} 4\pi r^2 \right)}_{\Delta G^{hom}} \cdot \underbrace{\frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4}}_{f(\theta)} \quad (1.24)$$

Cette expression est similaire à celle trouvée pour la germination homogène (équation 1.20), avec un facteur de multiplication  $f(\theta)$  qui ne dépend que de l'angle de mouillage  $\theta$ . L'aspect général de la courbe est donc totalement similaire à celui de la courbe pour la germination homogène. On trouve un résultat remarquable : le maximum est atteint pour un rayon identique à celui trouvé dans le cas de la précipitation homogène.

$$R_{het}^\# = R_{hom}^\# = \frac{2\gamma_{sl}V_m}{RT \ln S} \quad (1.25)$$

$$\Delta G^{het}(R_{het}^\#) = f(\theta) \cdot \Delta G^{hom}(R_{hom}^\#) = f(\theta) \cdot \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{sl}^3 V_m^2}{(RT \ln S)^2} \quad (1.26)$$

L'étude de la fonction  $f(\theta)$  montre que sur  $[0; \frac{\pi}{2}]$ ,  $f(\theta) \leq 0,5$ , et sur  $[\frac{\pi}{2}; \pi]$ ,  $0,5 \leq f(\theta) \leq 1$ . Dès lors que le mouillage est de bonne qualité, la valeur de l'enthalpie libre de réaction de la précipitation hétérogène sera beaucoup plus faible que celle de la précipitation homogène. En revanche, à la limite en  $\theta = \pi$ , on retrouve les valeurs de la précipitation homogène (démouillage total). Ceci explique pourquoi en pratique, la qualité du mouillage facilite toujours la précipitation hétérogène.

D'après Dantzig et Rappaz [30], il est possible de démontrer que quelle que soit la forme adoptée par l'agrégat sur le substrat, l'équation 1.24 resterait inchangée à l'exception du facteur de forme  $f(\theta)$ . Cette fonction est caractéristique de la géométrie du précipité.

La fréquence de germination hétérogène à l'instant initial s'exprime par :

$$\Gamma^{het} = \underbrace{\nu_0 p_c n_p}_{\Gamma_0^{het}} \exp \left( -\frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{sl}^3 N_A V_m^2}{(RT)^3} \cdot \frac{1}{(\ln S)^2} \cdot f(\theta) \right) \quad (1.27)$$

où  $n_p$  désigne la densité de particules dans le liquide susceptibles de servir de site de germination.

On remarque que  $n_p \ll n_l$ , mais cet effet est contrebalancé par la présence de la fonction  $f(\theta)$  dans l'exponentielle. En pratique, si  $\theta \leq \frac{\pi}{4}$ , pour une sursaturation donnée, le taux de germination hétérogène sera très largement supérieur au taux de germination homogène [15].

## Germination athermique

Les fréquences de germination sont généralement très élevées [30], de sorte que les temps caractéristiques de germination sont négligeables devant les temps caractéristiques de croissance des

précipités. On fera donc l'hypothèse dans notre modélisation d'une germination instantanée sur tous les germes, dès lors qu'elle apparaît comme thermodynamiquement possible. Cette condition est remplie lorsque  $\Delta G \geq \Delta G(R_{het}^\#)$  et lorsque le diamètre  $2 \cdot R_{het}^\# \sin \theta$  de la base du germe critique de TiN est inférieur au diamètre  $\phi$  du germe support, de manière à ce qu'il puisse s'y développer (figure C.2, dans l'annexe C).

Ceci conduit à :

$$\phi \geq 2 \cdot R_{het}^\# \sin \theta \quad \Leftrightarrow \quad \phi/2 \geq \frac{2\gamma_{sl}V_m \sin \theta}{RT \ln S} \quad (1.28)$$

Dans un bain de métal liquide, il existe toujours une distribution d'oxydes provenant notamment de l'abrasion des réfractaires et des opérations de désoxydation. Le rayon de ces particules est une donnée du problème. La précipitation d'un nitrure sur les germes de diamètre  $\phi$  sera alors possible à condition de disposer d'une sursaturation suffisante  $S \geq S_g$  où :

$$\ln S_g = \frac{4\gamma_{sl}V_m \sin \theta}{RT\phi} \quad (> 0) \quad (1.29)$$

La sursaturation de germination  $S_g$  doit être bien sûr supérieure à 1. Elle décroît lorsque  $\phi$  augmente et lorsque  $\theta$  diminue : les sites préférentiels de germination seront les particules de plus grande taille et pour lesquelles l'angle de mouillage TiN - particule ( $\theta$ ) est faible. En pratique, cet effet n'est pas toujours visible expérimentalement car les germes et les inclusions ne sont pas strictement sphériques. La germination étant un phénomène local, le rayon  $\phi/2$  des particules sur lesquelles s'effectue la germination doit alors être assimilé au rayon de courbure local. Ce rayon peut être sensiblement différent du rayon de la sphère équivalente du fait de la rugosité et de la morphologie de la particule support. Ceci explique que pour un même type chimique, certaines particules de grande taille puissent ne pas servir de support à un nitrure. Ce niveau de détail est cependant difficile à prendre en compte dans un modèle simple.

## 1.4 Approche cinétique

### 1.4.1 Modèles de cinétique des réactions métal liquide - diazote gazeux

Les mécanismes de la réaction de nitruration proposés dans la littérature sont très abondants, comme le mentionnent Young et Mitchell [32] dans leur revue du sujet. Cho et Rao [33] indiquent que les étapes de transport dans le gaz et dans le liquide sont bien plus rapides par rapport aux phénomènes ayant lieu en surface. On considèrera donc comme la plupart des auteurs, dont Basquin-Petitnicolas [29] et Wu et coll. [25], une étape d'adsorption du diazote sur la surface du métal, puis une étape de séparation de la molécule et enfin une étape de dissolution (solvation) dans le bain. Le mécanisme est réversible :



Si la troisième étape limite la cinétique globale de la réaction, une loi cinétique globale du premier ordre est attendue. En revanche, si les étapes 1 ou 2 limitent la cinétique, l'ordre global de la réaction devrait être plus proche de 2. Les deux lois cinétiques s'écrivent d'après Cho et Rao

[33] et Wu et coll. [25] :

$$r_{N,1} = k_{1V} (\omega_N^{\text{eq}} - \omega_N) \quad (1.33)$$

$$r_{N,2} = k_{2V} ((\omega_N^{\text{eq}})^2 - \omega_N^2) \quad (1.34)$$

où  $r_{N,i}$  désigne une vitesse de réaction.

Un bilan simple [29] conduit aux équations :

$$\frac{d\omega_N}{dt} = k_{1V} (\omega_N^{\text{eq}} - \omega_N) \frac{\mathcal{S}}{V} \quad (1.35)$$

$$\frac{d\omega_N}{dt} = k_{2V} ((\omega_N^{\text{eq}})^2 - \omega_N^2) \frac{\mathcal{S}}{V} \quad (1.36)$$

Dans sa thèse, Basquin-Petitnicolas [29] indique que la cinétique de nitruration des alliages Ni-Cr est contrôlée par une loi d'ordre 1, avec un coefficient de transfert  $k_{1V}$  valant  $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . La réaction de dénitruration, elle, suivrait une cinétique d'ordre 2 avec un coefficient de transfert  $k_{2V}$  valant  $3,8 \cdot 10^{-1} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  pour des pressions supérieures à 300 mbar, et  $8,0 \cdot 10^{-1} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  en dessous. Dans les conditions d'agitation de l'expérience de Sieverts ou d'un four VIM de 10 kg de laboratoire, Basquin-Petitnicolas [29] montre que la cinétique de réaction est essentiellement contrôlée par la réaction chimique et non par le transport dans le bain. Ce point est bien mis en évidence par Takahashi et coll. [34], qui notent aussi un accroissement de la constante cinétique de dénitruration lorsqu'un bullage d'argon est installé. Selon Harada et Janke [35], le transport des molécules de  $\text{N}_2$  en phase gazeuse dans le vide ne limite pas non plus la cinétique de réaction.

Si on se réfère à la littérature, on peut dire que la cinétique de dénitruration suit une loi d'ordre 2 [36], dont la constante cinétique dépend de l'activité de l'oxygène, de l'activité du soufre, de la température et de la pression partielle en azote [36]. Elle croît avec la température, et décroît avec les activités d'oxygène et de soufre, et avec la pression partielle en azote.

Un effet de la pression ne se conçoit que sur l'étape de désorption (éjection des molécules de  $\text{N}_2$  de l'interface vers le vide) : c'est la seule qui fasse intervenir les molécules libres de  $\text{N}_2$  de l'atmosphère. Le modèle de Langmuir utilisé par Ono et coll. [36] traite l'effet tensioactif de N par une fraction de sites de surface occupés (inertes) par l'azote, proportionnelle à l'activité d'azote dans le bain, donc à la racine de la pression partielle de  $\text{N}_2$  qui règne au-dessus. Ainsi, l'augmentation de pression provoque une augmentation de cette fraction de sites, au détriment des sites réactionnels : la constante cinétique de dénitruration diminue [36].

En suivant le raisonnement proposé par Harada et Janke [35], on peut imaginer :

- qu'à haute pression, tous les sites réactionnels sont colonisés par de l'oxygène ou de l'azote, qui agissent comme des freins à la désorption. La dénitruration est d'ordre 2 [36], limitée par l'étape de désorption [35], ou par une cinétique mêlant les étapes de combinaison et de désorption.
- qu'à basse pression, la vitesse de désorption augmente car il y a un plus grand nombre de sites réactionnels disponibles. La cinétique de l'étape de combinaison n'est sans doute pas modifiée, tandis que la cinétique de désorption est augmentée. L'étape de combinaison pourrait donc devenir l'étape limitante du processus, ce qui se traduirait par un ordre global de 2, mais avec une constante de vitesse plus importante. Les auteurs expliquent ainsi l'effet constaté de la pression sur la cinétique globale de la réaction de dénitruration [35].

Pour accélérer la dénitruration au four VIM, il convient donc de réaliser la réaction à basse

pression, en limitant les teneurs en éléments tensioactifs (oxygène, soufre) et d'augmenter le rapport  $S/V$  par différents moyens (bulles d'argon, ultrasons, vaguelettes en surface...).

### 1.4.2 Croissance et dissolution des inclusions de TiN

On a vu plus haut que la germination pouvait être considérée comme instantanée une fois réunies des conditions thermodynamiques favorables. Deux phénomènes régissent ensuite la croissance d'un précipité. Il s'agit de la diffusion des réactifs (N et Ti) vers le précipité, et de la réaction chimique proprement dite à l'interface ( $N + Ti \rightleftharpoons TiN_{(s)}$ ). Aucune diffusion n'est supposée avoir lieu dans le précipité lui-même puisqu'il reste stœchiométrique.

En cinétique hétérogène, la forme du germe intervient dans sa vitesse de croissance. En effet, l'interface réactionnelle se situe au niveau de la surface du germe. Un accroissement de cette surface entraînera un accroissement de la probabilité de réaction. La forme des nitrures est assimilée à une sphère. La réaction peut être modélisée par un flux réactionnel et une densité de flux :

$$\phi(r, t) = -\vec{j}(r, t) \cdot 4\pi r^2(t) \cdot \vec{n} \quad (1.37)$$

où  $\phi$  désigne le flux molaire ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\vec{j}$  le vecteur densité de flux ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $\vec{n}$  la normale. Des flux massiques peuvent être définis en multipliant ces quantités par la masse molaire de l'élément.

Le bilan molaire sur le précipité s'écrit :

$$\frac{\rho_{TiN}}{M_{TiN}} \frac{dV_{TiN}}{dt}(r, t) = j_{TiN}(r, t) \cdot 4\pi r^2(t) \quad (1.38)$$

La variation de volume pour une sphère s'exprime simplement comme :

$$\frac{dV_{TiN}}{dt} = 4\pi r^2 \frac{dr}{dt} \quad (1.39)$$

On obtient alors :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{M_{TiN}}{\rho_{TiN}} \cdot j_{TiN}(r, t) \quad (1.40)$$

Le terme  $j_{TiN}$  peut se décomposer en une densité de flux d'azote, une densité de flux de titane, et une densité de flux liée à une réaction de combinaison au niveau de l'interface pour former un nitrure de titane stœchiométrique.

On choisit de modéliser la réaction de combinaison à l'interface par une loi cinétique d'ordre 1, proportionnelle donc à l'écart à l'équilibre des titres massiques à l'interface :

$$j_X = \frac{\rho_{TiN}}{M_{TiN}} k_p \left( \frac{\omega_{Ti}^i \omega_N^i}{\gamma_{Ti} \gamma_N} - 1 \right) \quad (1.41)$$

où  $k_p$  s'exprime en  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Les densités de flux de transport de titane et d'azote peuvent être modélisées par la loi :

$$j_X = \frac{D_X}{r} (\omega_X^m - \omega_X^i) \quad (1.42)$$

Cette loi s'applique normalement dans un écoulement de vitesse nulle, dans un volume infini [37-39].

La stœchiométrie du nitrure de titane impose l'égalité entre ces trois flux :

$$j_X = j_{\text{Ti}} = j_{\text{N}} = j_{\text{TiN}} \quad (1.43)$$

Ceci détermine les teneurs à l'interface et la densité de flux  $j_{\text{TiN}}$  (cf. annexe D). À l'IRSID, Kandel et coll. [40] ont initié avec Gaye, Lehman et Rocabois des travaux de modélisation de la précipitation des TiN dans des aciers à dispersion d'oxyde et des nuances au bore-titane. Ils ont fait le choix au début de leurs recherches de négliger la cinétique interfaciale [40], avant de l'introduire dans leur modèle par la suite [38, 39, 41]. Leurs simulations tendent à montrer que la réaction serait limitée par la réaction à l'interface [41]. Cependant, l'estimation des diffusivités apparentes des éléments dans le métal liquide est délicate, et aucune expérience n'a encore été réalisée pour mesurer effectivement la vitesse de la réaction interfaciale.

Dans cette thèse, nous avons donc choisi de faire l'hypothèse que la réaction est uniquement limitée par le flux chimique (équation 1.41), ce qui a pour conséquence de rendre la vitesse de croissance du rayon de la particule  $\frac{dr}{dt}$  indépendante de  $r$  (équation 1.40). Ce choix revient en fait à considérer une constante cinétique globale de réaction avec une couche limite de diffusion indépendante du rayon des particules.

### 1.4.3 Phénomène de rejet ou de capture au front de solidification

Shibata et coll. [42] présentent le phénomène de capture ou de rejet des particules par le front de solidification dans des aciers faiblement alliés, calmés à l'aluminium ou au silicium. Ce phénomène a été étudié à l'aide d'un microscope confocal. Les auteurs montrent que au-delà d'une vitesse critique du front de solidification, une particule d'un rayon donné est capturée. Deux types de particules sont analysées : des agrégats d'alumines et des particules de silice plus globulaires. Les vitesses de déplacement plus faibles de l'interface solide - liquide ont pour effet de repousser ces particules au-devant du front de solidification. Les auteurs ont mesuré la vitesse critique de transition a été mesurée selon le type d'inclusions [42] :

$$v_c = \frac{60}{r} \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{avec } r \text{ en } \mu\text{m}, \text{ pour des agrégats d'alumine} \quad (1.44)$$

$$v_c = \frac{23}{r} \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{avec } r \text{ en } \mu\text{m}, \text{ pour des particules de silice globulaires} \quad (1.45)$$

Le fait que la vitesse critique dépende du type de particule s'expliquerait par une différence de conductivité thermique entre les agrégats d'alumine et les particules de silice, ce qui modifierait localement le comportement du front de solidification.

En régime permanent, nous pouvons calculer que le front de solidification dans le lingot VAR progresse à des vitesses comprises entre 10 et 40  $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ , suivant la vitesse de fusion de l'électrode. En supposant que les vitesses critiques d'engloutissement proposées par Shibata et coll. [42] soient valables pour des nitrures de titane dans un acier maraging, les rayons minimaux d'engloutissement des particules de TiN seraient alors de l'ordre de 1,5 à 6  $\mu\text{m}$ , suivant la loi choisie. Cet ordre de grandeur correspond à celui des rayons des nitrures observés dans le Durimphy.

En l'absence d'expériences réalisées sur des inclusions de nitrure de titane dans le Durimphy, il apparaît donc difficile de conclure formellement quant à l'engloutissement ou au rejet systématique des nitrures de titane au front de solidification. De plus, les vitesses du fluide au sein de la zone pâteuse sont non négligeables d'après Yu [43], ce qui peut modifier le phénomène de capture par

le front de solidification. Au plan expérimental, on remarque cependant que les inclusions de TiN se situent parfois au milieu des grains, et parfois dans les joints de grain. On peut donc penser que l'engloutissement des particules par le front de solidification est possible.

## 1.5 Solidification et ségrégation mineure

Lorsqu'une solution initialement liquide comportant un élément d'alliage à la concentration  $C_0$  se solidifie, on assiste à une répartition inégale du soluté entre les phases solides et liquides [44]. Au front de solidification, la concentration du solide est donnée par le diagramme de phase, qui peut être approché par une droite. On a alors :

$$C_s^* = k \cdot C_l^* \quad (1.46)$$

où  $k$  est le coefficient de partage ( $k < 1$  généralement : le liquide est enrichi en soluté),  $C_s^*$  la concentration dans la phase solide à l'interface, et  $C_l^*$  la concentration dans la phase liquide à l'interface.

Le liquide est habituellement considéré comme parfaitement agité. Dans le solide, les modélisations courantes considèrent deux cas limites [44] :

- diffusion nulle du soluté dans le solide (modèle de Scheil-Gulliver) ;
- diffusion infinie du soluté dans le solide (modèle des bras de levier).

Dans la première hypothèse, un gradient de concentration s'établit dans la phase solide. La conservation de la quantité totale de soluté s'écrit :

$$C_0 = g_s C_s + (1 - g_s) C_l \quad (1.47)$$

où  $g_s$  désigne la fraction solide,  $C_s$  la concentration dans la phase solide, et  $C_l$  la concentration dans la phase liquide.

En différenciant, on a à l'interface :

$$dC_0 = 0 \quad \Leftrightarrow \quad g_s \underbrace{dC_s}_{=0} + (C_s^* - C_l) dg_s + (1 - g_s) dC_l = 0 \quad (1.48)$$

Cela conduit à l'expression :

$$\frac{1 - k}{1 - g_s} dg_s = \frac{dC_l}{C_l} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{C_l}{C_0} = \frac{1}{(1 - g_s)^{1-k}} \quad (1.49)$$

Pour  $k < 1$ , la concentration dans le liquide tend alors vers l'infini lorsque  $g_s \rightarrow 1$ . En pratique, la solidification se termine généralement par une solidification eutectique.

Au contraire, avec la deuxième hypothèse, l'équilibre thermodynamique est considéré comme toujours atteint dans l'ensemble de la phase solide. La concentration dans le solide est uniforme, égale à celle de l'interface, et peut être calculée par la règle des bras de levier. On a alors une variation de la concentration du solide de l'interface qui s'exprime comme :

$$dC_s = dC_s^* = k dC_l \quad (1.50)$$

L'équation bilan 1.48 devient :

$$dC_0 = 0 \Leftrightarrow kg_s dC_l + (C_s - C_l) dg_s + (1 - g_s) dC_l = 0 \quad (1.51)$$

$$\Leftrightarrow (1 - g_s + kg_s) dC_l = C_l (1 - k) dg_s \quad (1.52)$$

$$\Leftrightarrow \frac{dC_l}{(1 - k) C_l} = \frac{dg_s}{1 - (1 - k) g_s} \quad (1.53)$$

$$\Leftrightarrow \frac{C_l}{C_0} = \frac{1}{1 - (1 - k) g_s} \quad (1.54)$$

Cette fois, la concentration dans le liquide varie dans l'intervalle  $[C_0; C_0/k]$  tandis que celle dans le solide appartient à l'intervalle  $[kC_0; C_0]$ .

L'hypothèse de diffusion infinie dans le solide est généralement considérée comme acceptable pour les atomes diffusant rapidement dans les sites interstitiels, comme le carbone, l'azote ou l'hydrogène. Au contraire, le modèle de Scheil-Gulliver sera préféré pour des atomes tels que le titane. Des modèles intermédiaires comme le modèle de Kurz-Fischer permettent de prendre en compte la diffusion des atomes dans le solide, aboutissant ainsi à des solutions intermédiaires entre ces deux cas limites [44].

La ségrégation mineure est susceptible d'élever considérablement les teneurs en azote et en titane dans le liquide interdendritique au moment de la solidification, car les coefficients de partage de ces éléments sont assez faibles : typiquement 0,37 pour l'azote et 0,25 pour le titane. Le bain de Durimphy contient initialement 0,45 % de titane et environ 10 ppm d'azote. Avec le modèle des bras de levier, la dernière goutte de liquide a pour composition 1,8 % de titane et 27 ppm d'azote, ce qui donne une sursaturation de 6 : la précipitation de nitrures devient alors largement favorisée du point de vue thermodynamique pendant la solidification de l'alliage.

## 1.6 Procédé de refusion sous vide à l'arc électrique VAR

### 1.6.1 Modèles de simulation du procédé

La modélisation du fonctionnement des fours de refusion VAR (Vacuum Arc Remelting) a démarré par des modèles du comportement thermique du lingot, d'abord aux États-Unis avec Ballantyne et Mitchell [45], puis en France avec la thèse de Jardy [46]. Des équipes russes ont également travaillé sur ce sujet [47–49]. Les premiers modèles ont été appliqués à différents métaux : acier [50], zirconium [51], titane [47], superalliages [52]. Les transferts thermiques dans la lingotière et dans l'électrode du procédé VAR ont également fait l'objet de travaux séparés [51].

Les logiciels de calculs ont ensuite progressivement pris en compte les phénomènes liés au transport convectif et turbulent produit par les forces de convection naturelle et électromagnétiques. Une unification des travaux nancéiens a été opérée durant la thèse de Hans [53] pour créer le code SOLAR, qui effectue un calcul complet des transferts thermiques et des caractéristiques de l'écoulement du bain dans le four VAR en régime transitoire. Aux États-Unis, le code BAR, issu des travaux menés dans le cadre du consortium SMPC, remplit un rôle similaire [54, 55]. L'arc électrique a fait l'objet d'études séparées par Bertram et Zanner [56] puis Chapelle [57], couplées souvent à l'étude des disjoncteurs électriques [58, 59].

Dans SOLAR, la turbulence est modélisée par un modèle  $k-\epsilon$ . Un module de calcul de la ségrégation par bras de leviers est inclus dans le code. La simulation des forces électromagnétiques de brassage permet l'étude de ce paramètre sur la refusion du lingot [53]. Le développement de

la modélisation dans SOLAR s'est poursuivi avec la thèse de Quatravaux [60] dans laquelle les algorithmes régissant l'évolution du maillage, les transferts thermiques à la lingotière et le modèle de turbulence ont été modifiés. Un modèle trajectographique adapté aux petites particules a également été introduit lors de ce travail. La thèse de Ghazal [61] a conduit, entre autres, à l'écriture d'un nouveau modèle trajectographique pour des inclusions de grande taille. Ce modèle permet de suivre la dissolution au cours du temps de défauts de titane nitrurés durant la refusion de titane. Enfin, Revil-Baudard [62] a incorporé dans SOLAR durant sa thèse des modèles de solidification et de ségrégation plus élaborés : Scheil-Gulliver, mais aussi rétro-diffusion.

### 1.6.2 Rôle du procédé

L'amélioration de la micro-structure du lingot est le but principal du procédé de refusion à l'arc sous vide (VAR) pour les aciers spéciaux et les aciers maraging. La refusion lente et contrôlée de l'électrode conduit à une solidification en continu du puits liquide. Selon Durand-Charre [1], par rapport à une solidification de toute une charge en lingotière, la refusion VAR favorise la croissance d'une structure équiaxe au centre du lingot. Le procédé permet également un masselottage efficace, réduisant ainsi la retassure finale par rapport à une solidification classique en moule.

Le fait de solidifier en continu un puits liquide de faible dimension permet de limiter la ségrégation majeure, sans toutefois l'éliminer [62]. Ce phénomène est le principal facteur limitant la taille des lingots refondus [43]. Dans le cas du titane et du zirconium, le procédé est aussi utilisé pour l'élaboration d'un premier lingot à partir d'éponges, puis pour densifier l'alliage avec une ou deux refusions supplémentaires.

## 1.7 Influence des éléments d'alliages sur la précipitation des TiN

Ohta et Suito [63] décrivent l'influence des éléments N, C et Si ainsi que de MgO sur la dispersion des TiN dans un alliage Fe-Mn-C. La présence d'inclusions de MgO dans le bain liquide aurait tendance selon ces auteurs à favoriser de plus petits nitrures de titane en permettant une précipitation hétérogène plutôt que homogène des nitrures sur ces particules. Le produit de solubilité des nitrures augmenterait avec les teneurs en carbone et silicium. Par ailleurs, augmenter la teneur initiale en azote augmente la taille des plus grands précipités, avec une relation à peu près linéaire jusqu'à 60 ppm d'azote, puis une stabilisation au-delà. Les auteurs notent aussi que l'ajout de MgO et la précipitation fine qui en résulte semble être la cause d'une plus fine taille de grains. Les petits TiN seraient des germes préférentiels de cristallisation de la matrice.

Shmulevitsh et coll. [64] analysent la stabilité d'inclusions de type  $Ti(C_xN_{1-x})$  et  $Ti_4C_2S_2$  dans un acier maraging durant des traitements thermiques. Ils concluent à l'impossibilité de redissoudre les carbonitrures de titane. Ces inclusions ont tendance à se renforcer en azote, ce qui suggère une plus grande stabilité thermodynamique des TiN par rapport aux TiC. En revanche, les inclusions de  $Ti_4C_2S_2$  se dissolvent complètement dans l'austénite après un traitement à 1523 K (1250 °C) pendant une heure. Les échantillons sont analysés au microscope électronique à balayage par spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDX). Les auteurs observent parfois la présence d'inclusions  $Al_2O_3$  et AlN au centre des carbonitrures, ce qui laisse supposer que leur précipitation est hétérogène.

## 1.8 Conclusion : hypothèse de recherche et stratégie

D'un point de vue thermodynamique, les premières estimations du produit de solubilité du nitrure de titane dans l'alliage Durimphy montrent une instabilité des inclusions à la température de liquidus et au-delà, pour les niveaux d'azote couramment observés dans les lingots. La teneur en azote est cependant proche de la limite de solubilité. La ségrégation des éléments d'alliage dans le liquide interdendritique lors de la solidification est donc tout à fait susceptible de modifier cet état en créant les conditions d'une précipitation.

On formule donc l'hypothèse de travail suivante : *les inclusions de TiN se forment durant la solidification de l'alliage sur des germes préexistants type oxydes ou sulfures par dépassement de la solubilité de TiN dans le liquide interdendritique.*

Pour valider cette hypothèse, plusieurs études sont proposées dans les chapitres suivants :

- détermination de la constante de nitruration et du produit de solubilité des TiN dans le Durimphy par la méthode de Sieverts ;
- détermination de la cinétique de dénitruration de l'azote et de croissance des TiN par la méthode de Sieverts ;
- observation microscopique des nitrures et de leurs germes ;
- formulation d'un modèle de précipitation des TiN, et couplage avec une modélisation de la solidification du lingot durant la refusion VAR ;
- comparaison des prédictions du modèle avec une coulée d'essai.

## Chapitre 2

# Expériences de Sieverts

### 2.1 Introduction

Ce chapitre présente les modèles thermodynamiques et cinétiques utilisés, le principe de l'appareillage de Sieverts et du traitement des mesures, et les résultats de nos expériences. Une discussion est engagée sur la base de ces résultats et de quelques données bibliographiques. Ces concepts sont enfin appliqués au problème industriel de la dénitruration dans le four à induction sous vide, avant de conclure par un récapitulatif.

### 2.2 Principe de l'expérience

L'expérience de Sieverts consiste à mettre en présence dans un volume fermé du diazote gazeux et un bain métallique. Le suivi au cours du temps des pressions et températures fournit une estimation *in situ* de la quantité d'azote pénétrant dans le métal à l'état liquide. On en déduit les constantes de modèles thermodynamiques et cinétiques des phénomènes de nitruration, dénitruration, et précipitation des TiN.

#### 2.2.1 Montage expérimental et échantillons

##### Schéma général

L'appareillage de Sieverts est principalement constitué d'une chambre de réaction en quartz et d'une enceinte de stockage en acier de volume connu. Ces deux chambres communiquent par une vanne pneumatique (schéma figure 2.1). L'échantillon de métal (environ 40 g) se trouve dans un double creuset en alumine au centre d'une bobine d'induction, et est en contact avec les gaz par sa face supérieure. L'enceinte de stockage est reliée à des bouteilles d'argon et de  $N_2$ . Les deux chambres peuvent être indépendamment mises sous vide par un système de pompage. La pression est enregistrée dans les deux chambres par des manomètres. Un thermocouple donne la température du gaz de l'enceinte de stockage, en supposant qu'il est en équilibre avec le rayonnement des parois.

Les détails de la conception de l'appareil de Sieverts sont regroupés dans l'annexe E. On dispose notamment de deux enceintes de stockage de hauteurs différentes pour réaliser les expériences de thermodynamique ou de cinétique, et d'un enregistrement des pressions et températures mesurées toutes les 2 s.

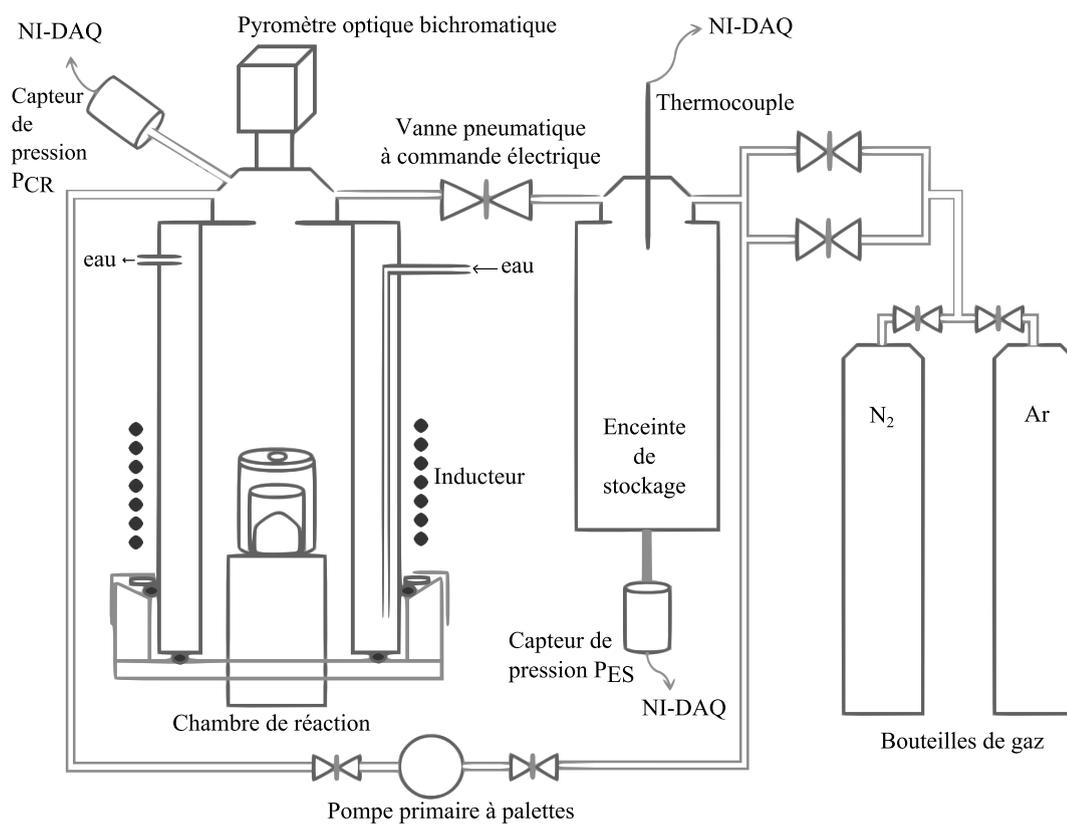


FIGURE 2.1 – Schéma de l'appareillage de Sieverts

## Échantillons

Des échantillons semblables au Durimphy, mais à teneur variable en titane, ont été élaborés au four VIM du centre de recherche P. Chevenard d'Aperam (Imphy) en vue de ces expériences. Les alliages sont composés d'une base fer, comprenant 18 % de nickel, 9 % de cobalt, 5 % de molybdène, et des teneurs en titane variant de 0 à 4500 ppm. Ceci offre la possibilité de réaliser une nitruration du bain sans précipitation d'une phase TiN lorsque les teneurs en titane restent inférieures à 600 ppm. L'influence de la teneur en titane sur la constante thermodynamique de nitruration pourra ainsi être caractérisée. Les expériences de précipitation seront, elles, conduites avec les échantillons de Durimphy (4500 ppm de titane).

### 2.2.2 Protocole expérimental - thermodynamique

L'expérience met en jeu une détente d'un volume connu de diazote gazeux dans une chambre de réaction initialement placée sous vide et contenant un échantillon de métal liquide. L'application de la loi des gaz parfaits donne accès à la quantité d'azote dissoute dans le métal à partir de mesures de pression et de température, par comparaison avec le comportement d'un gaz insoluble dans le métal liquide : l'argon. Ce calcul nécessite la connaissance préalable du volume  $V_{sto}$  de l'enceinte de stockage, de la masse de métal, et d'un coefficient  $\tilde{\beta}$  dit de « volume chaud » qui agrège le volume de la chambre de réaction et la température moyenne du gaz dans cette chambre. Les paragraphes suivants décrivent ces différentes étapes pour une expérience de thermodynamique, c'est-à-dire de détermination des constantes de nitruration  $K_N/\gamma_N$  et de précipitation  $K_{TiN}/(\gamma_{Ti}\gamma_N)$ .

#### Volume de l'enceinte de stockage

Le volume de l'enceinte de stockage  $V_{sto}$  est déterminé une fois pour toutes via deux séries de détentes à l'argon : l'une effectuée avec une chambre de réaction vide, l'autre après avoir introduit des cylindres de géométrie connue dans la chambre. L'application de la loi des gaz parfaits permet de remonter à  $V_{sto}$ , comme cela est détaillé dans l'annexe E.

#### Chauffage et fusion

L'échantillon de métal est pesé, puis chargé dans l'appareil de Sieverts. On chauffe lentement sous un vide dynamique jusqu'à 1400 °C. Il est essentiel de monter lentement en température afin de laisser le temps aux matériaux en alumine de se dilater sans se voir imposer de trop fortes contraintes thermiques. Autrement, on provoque la fissuration ou la fracture des creusets. Des paliers de 20 °C toutes les 10 min sont observés à partir de 1100 °C. Un dégazage est observé via la jauge de Pirani durant les premières minutes de chauffage.

On isole ensuite la chambre de réaction du circuit de pompage, et on y injecte de l'argon jusqu'à établir une pression de 400 mbar environ. On augmente la puissance de chauffage pour arriver au solidus. On fond ainsi l'ensemble de la charge métallique. Le chauffage se poursuit ensuite jusqu'à atteindre la température souhaitée, avec une précision de  $\pm 5$  °C sur l'afficheur.

#### Volume chaud

Dès que le métal est liquide et sa température stabilisée, on procède à la détermination dite du volume chaud. Il s'agit de réaliser une abaque donnant la pression finale dans la chambre de

réaction lorsqu'un gaz contenu initialement dans l'enceinte de stockage est détendu dans la chambre de réaction.

Pour ce faire, on remplit l'enceinte de stockage avec de l'argon à une pression et température connue  $(P_s^i, T_s^i)$ . L'argon contenu dans la chambre de réaction est évacué. Cette étape est délicate, car un dégazage violent peut survenir dans le bain du fait de la diminution de la pression. De plus, le couvercle est parfois brutalement soulevé à l'ouverture de la vanne de pompage. . . On suit sur la jauge de Pirani l'abaissement de la pression jusqu'à obtenir un bon vide dans la chambre, de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-2}$  mbar.

Il n'est pas nécessaire de chercher à revenir au vide limite de la pompe. Au contraire, il est essentiel d'aller assez vite durant l'expérience pour limiter au maximum l'évaporation des constituants de l'alliage. Les mesures de pression n'étant précises qu'à 0,1 mbar près, il n'est pas besoin de descendre en dessous de  $5,0 \cdot 10^{-2}$  mbar. De plus, le vide est propre, dans le sens où l'oxygène et l'azote de l'atmosphère ont normalement été éliminés par le balayage d'argon et par le premier pompage avant l'expérience [65].

Une fois atteint un vide satisfaisant, la chambre de réaction est isolée de la pompe. On note  $P_{cr}^i$ . On relève la pression et la température de l'argon  $(P_s^i, T_s^i)$  dans l'enceinte de stockage, puis on ouvre la vanne de communication entre la chambre et l'enceinte de stockage. Cette étape est délicate, car elle peut amener le creuset à bouger, notamment son couvercle. . . Les pressions entre les deux chambres s'équilibrent au bout d'une dizaine de secondes, et on relève les pressions et températures  $P_s^f, T_s^f$  et  $P_{cr}^f$ . En théorie, si les sondes de pression sont bien calibrées,  $P_{cr}^f = P_s^f$ . En pratique, il subsiste toujours un léger écart de quelques dixièmes de millibars.

Une fois les mesures effectuées, on referme le passage entre les deux chambres. On remplit l'enceinte de stockage avec une pression d'argon différente, sans évacuer la chambre de réaction. On peut alors refaire une détente en mesurant les variations de pression et de température. On accumule ainsi une dizaine de points expérimentaux.

Le volume de l'enceinte  $V_{sto}$  est supposé connu (annexe E). L'argon est un gaz noble, dont la solubilité dans les métaux est supposée nulle. La conservation de la matière en l'absence de toute réaction d'absorption impose :

$$\Delta n_{sto} + \Delta n_{cr} = 0 \quad (2.1)$$

Ayant effectué plusieurs détentes à partir de l'enceinte de stockage vers la chambre de réaction, on cherche par régression linéaire le coefficient dit de « volume chaud »  $\tilde{\beta}$  :

$$\begin{aligned} \Delta n_{sto} &= -\Delta n_{cr} \\ \Leftrightarrow \left( \frac{P_s^i}{T_s^i} - \frac{P_s^f}{T_s^f} \right) \cdot \frac{V_{sto}}{R} &= \tilde{\beta} \cdot (P_{cr}^f - P_{cr}^i) \quad \text{où} \quad \tilde{\beta} = \frac{V_{cr}}{RT_{cr}} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Cet étalonnage doit absolument être effectué dans des conditions où :

- le bain n'absorbe pas de gaz (d'où le choix de l'argon) ;
- le volume intérieur de la chambre de réaction est le même que celui qui sera disponible lors de l'expérience de dissolution (pas de dilatation de la chambre, bain liquide) ;
- la température du gaz est identique à celle de l'expérience de dissolution.

Du fait des variations du volume des échantillons et des températures, la détermination du volume chaud doit être recommencée à chaque expérience. En effet, au vu de l'expression de  $\tilde{\beta}$ , celui-ci dépend de la température du gaz dans la chambre et du volume alloué à ce gaz dans la chambre.

## Séquence détente - absorption

On vide au maximum l'enceinte de stockage et la chambre de réaction. Le pompage est ici important, car on va passer de l'argon à l'azote. On attend donc typiquement 5 minutes en pompant. Il faut trouver un compromis entre la propreté de l'atmosphère et le temps de pompage qui augmente les risques d'évaporation des éléments d'alliage et de fatigue des creusets. Dans l'enceinte de stockage, on effectue plusieurs balayages d'azote pour chasser l'argon résiduel.

L'enceinte de stockage est remplie d'azote à la pression souhaitée, relativement basse (mais supérieure à 50 mbar). Après la stabilisation de la pression et de la température du gaz dans l'enceinte, on libère le passage entre l'enceinte et la chambre. Les pressions s'équilibrent entre les deux chambres, puis diminuent du fait de la dissolution d'une partie de l'azote dans le bain métallique.

Lorsque la pression dans la chambre ne varie plus, l'équilibre est considéré comme atteint. On ferme alors la vanne de passage, on remplit l'enceinte de stockage avec de l'azote, et on réouvre la communication entre les deux. On réalise ainsi une deuxième absorption à partir de l'équilibre précédant.

Cette procédure est répétée jusqu'à ce que la pression dans la chambre soit proche de 600 mbar, par paliers de 50 à 100 mbar.

Température et pression dans l'enceinte de stockage et dans la chambre sont relevées avant et après chaque détente. L'azote contenu dans l'ensemble {chambre de réaction + enceinte de stockage} se retrouve sous trois formes :

- gaz dans l'enceinte de stockage :  $n_{sto}, P_s, T_s, V_{sto}$  ;
- gaz dans la chambre de réaction :  $n_{cr}, P_{cr}, T_{cr}, V_{cr}$  ;
- gaz apparemment dissous dans le métal :  $n_{N_2}^{app}$ .

Ces mesures permettent de remonter expérimentalement au titre massique d'azote apparemment dissous dans le métal en utilisant uniquement la loi des gaz parfaits, le coefficient  $\tilde{\beta}$  déterminé précédemment, le volume  $V_{sto}$ , et un bilan matière :

$$\Delta n_{N_2}^{app} + \Delta n_{sto} + \Delta n_{cr} = 0 \quad \text{où} \quad \Delta n_{N_2}^{app} = n_{N_2}^{f \text{ dissous}} - n_{N_2}^{i \text{ dissous}} \quad (2.3)$$

$$\Leftrightarrow \quad \Delta n_{N_2}^{app} = \tilde{\beta} (P_{cr}^i - P_{cr}^f) + \left( \frac{P_s^i}{T_s^i} - \frac{P_s^f}{T_s^f} \right) \cdot \frac{V_{sto}}{R} \quad (2.4)$$

Lorsque la molécule de diazote  $N_2$  se dissout dans le métal, on suppose qu'elle se dissocie en deux atomes d'azote, solvatés par les atomes métalliques. On écrit donc :

$$\Delta n_{N \text{ dissous}}^{app} = 2 \Delta n_{N_2}^{app} \quad (2.5)$$

$$\Leftrightarrow \quad \Delta \omega_N^{app} = \frac{\Delta m_N}{m_{tot}} = \frac{2 \Delta n_{N_2}^{app} \cdot M_N}{m_{tot}} = 2 \cdot M_N \frac{\Delta n_{N_2}}{m_{tot}} \quad (2.6)$$

Finalement, le titre massique expérimental en azote apparemment dissous dans l'alliage est donc calculé à partir des mesures de pression et de température par l'équation :

$$\Delta \omega_N^{app} = \frac{2M_N}{m_{tot}} \cdot \left[ \tilde{\beta} (P_{cr}^i - P_{cr}^f) + \left( \frac{P_s^i}{T_s^i} - \frac{P_s^f}{T_s^f} \right) \cdot \frac{V_{sto}}{R} \right] \quad (2.7)$$

En fonction de la composition de l'alliage, on considérera deux possibilités :

- aucun nitrure ne s'est formé : le titre massique en azote apparent correspond au titre mas-

sique en azote dissous :  $\omega_N^{\text{app}} = \omega_N$  ;

- des nitrures se sont formés : le titre massique en azote apparent correspond à la somme des contributions de l'azote dissous et de l'azote piégé dans les nitrures de titane :  $\omega_N^{\text{app}} = \omega_N + \frac{M_N}{M_{\text{TiN}}} \omega_{\text{TiN}}$ .

### 2.2.3 Protocole expérimental - cinétique

La même procédure est appliquée pour les expériences de cinétique avec une enceinte de stockage de grande dimension, jusqu'à l'étape de volume chaud. Une fois  $\tilde{\beta}$  connu, la chambre de réaction est mise sous vide tandis que l'enceinte de stockage est remplie d'azote jusqu'à la pression d'environ 910 mbar. Au temps  $t = 0$ , l'enregistrement en continu des deux sondes de pression et de la température est démarré. On enregistre l'état initial pendant quelques secondes, puis on ouvre la vanne de communication. Les enregistrements permettent ainsi de suivre la diminution de la pression dans la chambre de réaction, après une phase d'équilibrage rapide. Le traitement ultérieur de ces données permet de déterminer au cours du temps un titre massique expérimental en azote apparent dans l'alliage  $\omega_N^{\text{app}}(t)$ , selon l'équation :

$$\Delta\omega_N^{\text{app}}(t) = \frac{2M_N}{m_{\text{tot}}} \cdot \left[ \tilde{\beta} (P_{cr}^i - P_{cr}(t)) + \left( \frac{P_s^i}{T_s^i} - \frac{P_s(t)}{T_s(t)} \right) \cdot \frac{V_{sto}}{R} \right] \quad (2.8)$$

Une fois l'équilibre atteint, au bout d'environ 20 min, la vanne de communication est refermée et les enregistrements arrêtés. L'enceinte de stockage est mise sous vide, sans modifier les conditions régnant dans la chambre de réaction. Les enregistreurs sont redémarrés, le chronomètre réinitialisé, et la vanne réouverte. La pression s'établit typiquement autour de 112 mbar, un niveau très inférieur au précédent. L'azote dissous dans le métal a donc tendance à désorber : on enregistre une remontée de la pression, correspondant à la dénitruration du bain. L'enregistrement est arrêté une fois atteint l'équilibre et on obtient une nouvelle courbe expérimentale des titres massiques apparents en azote dissous au cours de la dénitruration, l'état initial correspondant à l'équilibre issu de la première nitruration. On peut ensuite choisir de faire le vide pour revenir à un niveau d'azote initial proche de 0, et recommencer un nouveau cycle de nitruration - dénitruration.

### 2.2.4 Principales hypothèses de ce protocole expérimental

Comme on l'a vu précédemment, l'obtention expérimentale du titre massique en azote apparemment dissous dans l'alliage se base sur les hypothèses suivantes :

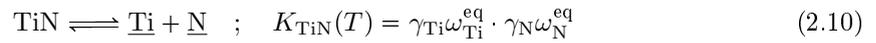
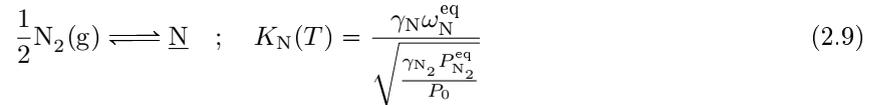
- l'appareillage est parfaitement étanche ;
- la température de l'échantillon métallique est constante au cours de l'expérience ;
- pour une température donnée du bain métallique, le terme de volume chaud  $\tilde{\beta}$  est constant : le gaz est isotherme quelles que soient sa nature (diazote ou argon) et les évolutions de la pression ; sa température ne varie pas entre la phase de détermination du volume chaud et les différentes phases d'absorption ou de désorption d'azote.
- la pression partielle en azote est égale à la pression totale.

En pratique, l'hypothèse d'un gaz à température constante et indépendante de la pression est difficile à garantir. Il s'agit de la principale source d'incertitude de l'expérience.

## 2.3 Modèles théoriques

### 2.3.1 Thermodynamique

Notre étude s'intéressera à deux réactions : la réaction entre le diazote gazeux et l'azote dissous, d'une part, et la réaction de précipitation des nitrures de titane, d'autre part. Les réactions chimiques et les constantes thermodynamiques associées sont :



On retrouve ainsi la loi de Sieverts dans le premier cas, le coefficient d'activité du gaz étant égal à 1 :

$$\omega_{\text{N}}^{\text{eq}} = \frac{K_{\text{N}}}{\gamma_{\text{N}}} \cdot \sqrt{\frac{P_{\text{N}_2}^{\text{eq}}}{P_0}} \quad (2.11)$$

Le tracé de  $\omega_{\text{N}}^{\text{eq}}$  expérimental en fonction de  $\sqrt{\frac{P_{\text{N}_2}^{\text{eq}}}{P_0}}$  permet d'accéder à la constante de nitruration de l'alliage  $K_{\text{N}}/\gamma_{\text{N}}$  par régression linéaire.

Dans le cas où les nitrures de titane précipitent, l'équilibre des deux réactions doit être atteint. Lorsque la réaction de précipitation a lieu, le titane dissous est consommé ce qui fait augmenter la teneur limite en azote dissous à l'équilibre de précipitation. Tant que cette teneur n'est pas égale à la valeur prédite par la loi de Sieverts, la réaction de précipitation se poursuit. Lorsque l'équilibre des deux réactions est atteint, on obtient :

$$\omega_{\text{Ti}}^{\text{eq}} = \frac{K_{\text{TiN}}}{\gamma_{\text{Ti}}\gamma_{\text{N}}} \cdot \frac{1}{\omega_{\text{N}}^{\text{eq}}} \quad (2.12)$$

La teneur  $\omega_{\text{N}}^{\text{eq}}$  est donnée par la loi de Sieverts (équation 2.11). La teneur d'équilibre en titane peut être obtenue expérimentalement à partir de la teneur en azote apparent et la teneur en azote dissous : la différence se trouve prisonnière sous la forme de TiN, initialement absent du système, et dont la formation a consommé du titane à raison d'une mole de titane et d'azote pour une mole de TiN. On a :

$$\begin{cases} \omega_{\text{N}}^{\text{eq}} = \frac{K_{\text{N}}}{\gamma_{\text{N}}} \cdot \sqrt{\frac{P_{\text{N}_2}^{\text{eq}}}{P_0}} \\ \omega_{\text{N}}^{\text{app,eq}} = \omega_{\text{N}}^{\text{eq}} + \frac{M_{\text{N}}}{M_{\text{TiN}}}\omega_{\text{TiN}}^{\text{eq}} \Leftrightarrow \omega_{\text{TiN}}^{\text{eq}} = \frac{M_{\text{TiN}}}{M_{\text{N}}}(\omega_{\text{N}}^{\text{app,eq}} - \omega_{\text{N}}^{\text{eq}}) \\ \omega_{\text{Ti}}^{\text{eq}} = \omega_{\text{Ti}}^{\text{initial}} - \frac{M_{\text{Ti}}}{M_{\text{TiN}}}\omega_{\text{TiN}}^{\text{eq}} \end{cases} \quad (2.13)$$

$$\Rightarrow \omega_{\text{Ti}}^{\text{eq}} = \omega_{\text{Ti}}^{\text{initial}} - \frac{M_{\text{Ti}}}{M_{\text{N}}} \left( \omega_{\text{N}}^{\text{app,eq}} - \frac{K_{\text{N}}}{\gamma_{\text{N}}} \cdot \sqrt{\frac{P_{\text{N}_2}^{\text{eq}}}{P_0}} \right) \quad (2.14)$$

Le tracé de  $\omega_{\text{Ti}}^{\text{eq}}$  expérimental (équation 2.14) en fonction de  $1/\omega_{\text{N}}^{\text{eq}}$  donne accès à la constante de précipitation via la formule 2.12, à condition que les équilibres soient bien atteints et que la constante de nitruration ait été correctement déterminée auparavant.

En pratique, les régressions linéaires ont été réalisées par la méthode d'estimation de Gauss-

Markov totale, qui pondère chaque point de mesure par son incertitude (annexe E).

### 2.3.2 Cinétique des réactions gaz - métal liquide

Le mécanisme de la réaction de nitruration proposé dans la littérature [26, 28, 29] fait généralement intervenir une étape d'adsorption du diazote sur la surface du métal, puis une étape de séparation de la molécule avant sa dissolution :



Si la troisième étape limite la cinétique globale de la réaction, une loi cinétique globale du premier ordre est attendue. En revanche, si les étapes 1 ou 2 limitent la cinétique, l'ordre global de la réaction devrait être plus proche de 2. Les deux lois cinétiques s'écrivent :

$$\frac{d\omega_{\text{N}}}{dt} = k_1 (\omega_{\text{N}}^{\text{eq}} - \omega_{\text{N}}) \frac{\mathcal{S}}{m_{\text{tot}}} \quad (2.18)$$

$$\frac{d\omega_{\text{N}}}{dt} = k_2 ((\omega_{\text{N}}^{\text{eq}})^2 - \omega_{\text{N}}^2) \frac{\mathcal{S}}{m_{\text{tot}}} \quad (2.19)$$

Après intégration, on obtient :

$$\ln \left( \frac{\omega_{\text{N}}^{\text{eq}} - \omega_{\text{N}_0}}{\omega_{\text{N}}^{\text{eq}} - \omega_{\text{N}}} \right) = k_1 \frac{\mathcal{S}}{m_{\text{tot}}} t \quad (2.20)$$

$$\frac{1}{2\omega_{\text{N}}^{\text{eq}}} \ln \left( \frac{\omega_{\text{N}} + \omega_{\text{N}}^{\text{eq}}}{\omega_{\text{N}} - \omega_{\text{N}}^{\text{eq}}} \cdot \frac{\omega_{\text{N}_0} - \omega_{\text{N}}^{\text{eq}}}{\omega_{\text{N}_0} + \omega_{\text{N}}^{\text{eq}}} \right) = k_1 \frac{\mathcal{S}}{m_{\text{tot}}} t \quad \text{si } \omega_{\text{N}}^{\text{eq}} \neq 0 \quad (2.21)$$

Dans les études [26, 28, 29], les lois sont exprimées avec le rapport  $\mathcal{S}/V$  plutôt que  $\mathcal{S}/m_{\text{tot}}$ . Les coefficients de cinétique de ces thèses sont reliés aux nôtres par la relation :

$$k_{iV} = \frac{k_i}{\rho_{\text{acier}}} \quad \text{où } i \in \{1; 2\} \quad (2.22)$$

L'expression de la loi cinétique en fonction du rapport  $\mathcal{S}/m_{\text{tot}}$  présente l'avantage de travailler avec la masse, paramètre aisément mesurable avant les expériences et insensible à la température. Le rapport  $\mathcal{S}/m_{\text{tot}}$  sera utilisé dans l'ensemble du traitement des résultats, mais les deux valeurs  $k_1$  et  $k_{1V}$  seront indiquées lors de la discussion bibliographique et dans la conclusion.

### 2.3.3 Cinétique de précipitation

On verra dans la suite que lorsque des inclusions de nitrure de titane se forment durant une expérience de Sieverts, elles naissent directement à la surface du bain, et créent progressivement une couche de nitrures en surface. Dans ces conditions, considérer qu'il existe une étape de germination hétérogène dans l'ensemble de l'échantillon ne fait plus sens. En revanche, il est possible de développer un modèle simplifié à trois phases.

Le système se compose du bain liquide et du gaz contenu dans l'appareil de Sieverts. Lorsque la nitruration débute, il y a d'abord absorption d'azote jusqu'à atteindre la limite de solubilité des nitrures de titane. La sursaturation provoque ensuite la précipitation des nitrures que nous

modéliserons sous la forme d'une couche cylindrique à la surface du bain, caractérisée par son extension verticale  $h$  (figure 2.2).

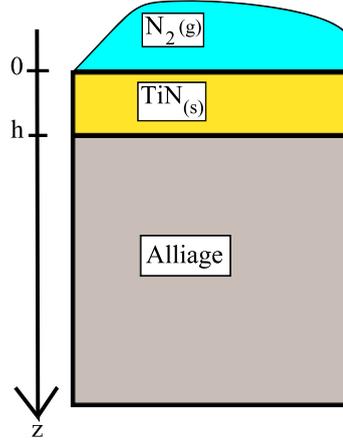


FIGURE 2.2 – Schéma du modèle de nitruration à deux phases

La présence de la couche de nitrures perturbe la cinétique d'absorption d'azote, en introduisant une étape de diffusion dans la phase TiN caractérisée par une diffusivité  $D_{\text{TiN}}$ . En régime pseudo-stationnaire, le flux de diffusion est égal au flux d'absorption en surface, ce qui se modélise par un coefficient de transfert global égal à la moyenne harmonique du coefficient de transport à la surface et du coefficient de diffusion  $\rho_{\text{acier}} D_{\text{TiN}}/h$  [37].

Cette cinétique est donc modélisée par la loi :

$$\frac{d\omega_{\text{N}}}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_1^n} + \frac{h}{\rho_{\text{acier}} D_{\text{TiN}}}} \frac{\mathcal{S}}{m_{\text{tot}}} (\omega_{\text{N}}^{\text{eq}} - \omega_{\text{N}}) \quad (2.23)$$

En parallèle, si la sursaturation est supérieure à 1, la réaction de précipitation des nitrures se traduit par une augmentation de la quantité de matière de TiN dans le système. On modélise ce processus par un flux de molécules de TiN vers la couche nitrurée. Le modèle s'écrit dans le chapitre 1 (équations 1.38 et 1.41) :

$$\begin{cases} \frac{dn_{\text{TiN}}}{dt} = j_{\text{TiN}} \cdot \mathcal{S} \\ j_{\text{TiN}} = \frac{\rho_{\text{TiN}}}{M_{\text{TiN}}} k_p \left( \frac{\omega_{\text{N}} \omega_{\text{Ti}}}{K_{\text{TiN}}} - 1 \right) \end{cases} \quad (2.24)$$

où  $n_{\text{TiN}}$  désigne la quantité de matière de TiN.

Du fait de la croissance uniaxiale de la couche de TiN le long de l'axe  $z$ , on en déduit une loi sur l'évolution de la hauteur de la couche de TiN :

$$\frac{dn_{\text{TiN}}}{dt} = \frac{\rho_{\text{TiN}}}{M_{\text{TiN}}} \mathcal{S} \cdot \frac{dh}{dt} \quad (2.25)$$

$$\Rightarrow \frac{dh}{dt} = k_p \left( \frac{\omega_{\text{N}} \omega_{\text{Ti}}}{K_{\text{TiN}}} - 1 \right) \quad (2.26)$$

Cette croissance correspond bien entendu à une variation des titres massiques en TiN, en titane

et en azote dans le bain :

$$\frac{d\omega_{\text{TiN}}}{dt} = \frac{\rho_{\text{TiN}}}{m_{\text{tot}}} \cdot \mathcal{S} \frac{dh}{dt} \quad (2.27)$$

$$\frac{d\omega_{\text{X}}}{dt} = -\frac{M_{\text{X}}}{M_{\text{TiN}}} \frac{d\omega_{\text{TiN}}}{dt} \quad \text{où X = N ou Ti} \quad (2.28)$$

On peut enfin calculer un titre massique d'azote apparent, regroupant l'azote dissous et l'azote prisonnier sous forme de nitrures :

$$\omega_{\text{N}}^{\text{app}} = \omega_{\text{N}} + \frac{M_{\text{N}}}{M_{\text{TiN}}} \omega_{\text{TiN}} \quad (2.29)$$

Enfin, l'absorption d'azote dans le métal a fait diminuer la pression régnant au-dessus du bain selon l'équation :

$$\frac{dP_{\text{N}_2}}{dt} = \frac{RT}{V} \left( -2 \frac{m_{\text{tot}}}{M_{\text{N}}} \frac{d\omega_{\text{N}}^{\text{app}}}{dt} \right) \quad (2.30)$$

En toute rigueur, il faudrait calculer cette variation de pression, ce qui a pour effet de modifier progressivement le titre massique d'équilibre en azote dissous. En pratique, vu la faiblesse des variations de pression, on considérera un titre  $\omega_{\text{N}}^{\text{eq}}$  constant pour simplifier le calcul et éviter certains écueils (quelle température choisir pour le gaz par exemple?).

Pour résoudre les équations couplées 2.23 et 2.26, on utilise un schéma numérique explicite :

— étape d'absorption / désorption :

$$\Delta_1 \omega_{\text{N}} = k_1^n \frac{\mathcal{S}}{m_{\text{tot}}} (\omega_{\text{N}}^{\text{eq}} - \omega_{\text{N}}) \Delta t \quad (2.31)$$

$$\omega_{\text{N}}^* = \omega_{\text{N}}(t) + \Delta_1 \omega_{\text{N}} \quad (2.32)$$

— étape de précipitation / dissolution :

$$\Delta h = k_p \left( \frac{\omega_{\text{N}}^* \omega_{\text{Ti}}(t)}{K_{\text{TiN}}} - 1 \right) \Delta t \quad (2.33)$$

$$\Delta \omega_{\text{TiN}} = \frac{\rho_{\text{TiN}} \cdot \mathcal{S} \Delta h}{m_{\text{tot}}} \quad (2.34)$$

$$\Delta_2 \omega_{\text{N}} = -\frac{M_{\text{N}}}{M_{\text{TiN}}} \Delta \omega_{\text{TiN}} \quad (2.35)$$

$$\Delta \omega_{\text{Ti}} = -\frac{M_{\text{Ti}}}{M_{\text{TiN}}} \Delta \omega_{\text{TiN}} \quad (2.36)$$

— étape de mise à jour des titres massiques

$$\omega_{\text{N}}^{\text{app}}(t + \Delta t) = \omega_{\text{N}}^{\text{app}}(t) + \Delta_1 \omega_{\text{N}} \quad (2.37)$$

$$\omega_{\text{N}}(t + \Delta t) = \omega_{\text{N}}(t) + \Delta_1 \omega_{\text{N}} + \Delta_2 \omega_{\text{N}} \quad (2.38)$$

$$\omega_{\text{Ti}}(t + \Delta t) = \omega_{\text{Ti}}(t) + \Delta \omega_{\text{Ti}} \quad (2.39)$$

$$\omega_{\text{TiN}}(t + \Delta t) = \omega_{\text{TiN}}(t) + \Delta \omega_{\text{TiN}} \quad (2.40)$$

$$h(t + \Delta t) = h(t) + \Delta h \quad (2.41)$$

Pour pallier les erreurs de ce schéma, on fait en sorte de rester sursaturé une fois la précipitation

démarrée : ceci nous amène à calculer l'avancement maximal de réaction. Soit l'équation suivante :

$$\left(\omega_N - \frac{M_N}{M_{\text{TiN}}} \Delta\omega_{\text{TiN}}\right) \cdot \left(\omega_{\text{Ti}} - \frac{M_{\text{Ti}}}{M_{\text{TiN}}} \Delta\omega_{\text{TiN}}\right) = K_{\text{TiN}} \quad (2.42)$$

$$\Leftrightarrow (\Delta\omega_{\text{TiN}})^2 - \left(\frac{M_{\text{TiN}}}{M_{\text{Ti}}} \omega_{\text{Ti}} + \frac{M_{\text{TiN}}}{M_N} \omega_N\right) \Delta\omega_{\text{TiN}} + \frac{M_{\text{TiN}}^2}{M_{\text{Ti}} M_N} (\omega_N \omega_{\text{Ti}} - K_{\text{TiN}}) = 0 \quad (2.43)$$

Le discriminant est toujours positif :

$$\Delta = \left(\frac{M_{\text{TiN}}}{M_{\text{Ti}}} \omega_{\text{Ti}} + \frac{M_{\text{TiN}}}{M_N} \omega_N\right)^2 - 4 \frac{M_{\text{TiN}}^2}{M_{\text{Ti}} M_N} (\omega_N \omega_{\text{Ti}} - K_{\text{TiN}}) \quad (2.44)$$

$$\Leftrightarrow \Delta = \left(\frac{M_{\text{TiN}}}{M_{\text{Ti}}} \omega_{\text{Ti}} - \frac{M_{\text{TiN}}}{M_N} \omega_N\right)^2 + 4 \frac{M_{\text{TiN}}^2}{M_{\text{Ti}} M_N} K_{\text{TiN}} > 0 \quad (2.45)$$

La seule racine physique est alors donnée par l'expression :

$$\Delta\omega_{\text{TiN}} = \frac{1}{2} M_{\text{TiN}} \left( \frac{\omega_{\text{Ti}}}{M_{\text{Ti}}} + \frac{\omega_N}{M_N} - \sqrt{\left(\frac{\omega_{\text{Ti}}}{M_{\text{Ti}}} - \frac{\omega_N}{M_N}\right)^2 + 4 \frac{K_{\text{TiN}}}{M_{\text{Ti}} M_N}} \right) \quad (2.46)$$

Cette expression est insérée dans le code de calcul à la place des formules 2.33 et 2.34 lorsque la cinétique de précipitation est trop rapide par rapport à celle d'absorption. Ceci permet d'assurer l'obtention de l'équilibre sans trop diminuer les pas de temps numériques. On recalcule ensuite la variation de hauteur de la couche de nitrures et tous les autres titres massiques.

## 2.4 Résultats

### 2.4.1 Thermodynamique de la réaction de nitruration à 1510 °C

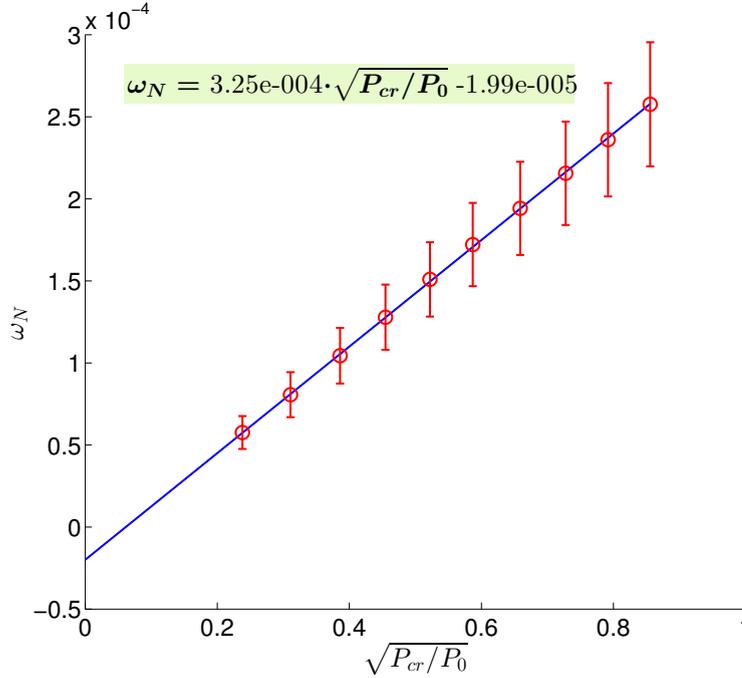
L'expérience de Sieverts permet d'accéder au titre massique en azote dissous dans le bain métallique liquide et à la pression totale d'azote régnant au-dessus. Après environ une demi-heure d'attente pour chaque point, on suppose que l'équilibre est atteint, les valeurs ne variant plus. On relie alors la pression d'équilibre en azote et le titre d'azote dissous à l'équilibre dans le bain par une loi affine, dont la pente correspond à la loi de Sieverts :

$$\omega_N^{\text{eq}} = K_N \sqrt{\frac{P_{\text{N}_2}^{\text{eq}}}{P_0}} + \omega_0 \quad (2.47)$$

où  $P_0$  vaut 1 bar et permet d'exprimer l'activité du gaz. Le terme  $\omega_0$  a été ajouté à l'équation 2.11 et permet de prendre en compte un calibrage imparfait des capteurs de pression, du coefficient de volume chaud  $\tilde{\beta}$ , et du niveau d'azote initial. Celui-ci reste faible, de l'ordre de quelques dizaines de ppm.

L'accord entre les expériences et cette loi est globalement excellent, avec des résidus des moindres carrés conduisant à une erreur inférieure à 0,5% sur la constante  $K_N/\gamma_N$ . La figure 2.3 donne un aperçu de cette adéquation.

Plusieurs expériences ont été réalisées avec différents teneurs en titane dans les échantillons, de manière à caractériser l'évolution de la constante de nitruration en fonction de la teneur en titane dans l'alliage et à observer la reproductibilité des résultats. Les résultats des estimations de  $K_N/\gamma_N$  sont regroupés dans le tableau 2.1, et la figure 2.4 en donne une représentation graphique.



**FIGURE 2.3** – Exemple de résultat expérimental (23/07/2013) - Constante thermodynamique de nitruration (loi de Sieverts) à 1510 °C, méthode de Gauss-Markov totale. Barres d'erreur  $\pm\sigma$ .

On constate une variation sensible de la pente  $K_N/\gamma_N$  suivant les expériences, y compris lorsque la teneur initiale en titane est identique entre les expériences. Cette dispersion des estimations est bien plus importante que ne le laissent supposer les courbes de Sieverts prises séparément (figure 2.3 et annexe E.6), et peut s'expliquer par deux observations.

**TABLE 2.1** – Détermination expérimentale de la constante de nitruration  $K_N/\gamma_N$

Réf. coulée	Date	$\omega_{Ti}$ initial	$K_N/\gamma_N (\cdot 10^{-6})$	$\omega_0$ (ppm)	Erreur $\sigma$ (%)
TD-951-1	23/02/2012	0	235,3	7,0	9,4
TD-951-1	18/09/2012	0	330,7	-12,0	7,7
TD-951-1	13/03/2012	0	320,1	-13,7	10,5
TD-951-1	23/07/2013	0	324,7	-19,9	10,5
TD-951-2	14/03/2012	50	344,6	-6,9	11,2
TD-951-3	20/03/2012	100	296,8	-9,3	9,8
TD-951-3	20/09/2012	100	345,6	-16,5	15,2
TD-951-4	21/03/2012	200	327,9	-17,4	11,3
TD-951-5	02/05/2012	300	416,8	-24,8	12,5
TD-951-6	24/04/2013	400	584,2	-85,9	12,6
TD-952-1	04/07/2013	600	286,8	-5,9	10,1
TD-952-1	24/07/2013	600	256,0	-0,2	13,3

Premièrement, on doit remarquer que la détermination des titres massiques en azote dissous est le résultat d'un calcul faisant intervenir des mesures de pression et de températures, et des paramètres expérimentaux déterminés au préalable ( $m_{tot}$ ,  $V_{sto}$  et  $\tilde{\beta}$ ). La prise en compte de l'ensemble des erreurs associées aux différentes étapes de calcul par la méthode de Gauss-Markov totale conduit donc à une estimation de l'écart-type des mesures et de  $K_N/\gamma_N$  plus importante, de l'ordre de 10 à 15%, comme les barres d'erreur le matérialisent sur les figures 2.3 et 2.4.

Deuxièmement, les constantes  $K_N/\gamma_N$  et  $\tilde{\beta}$  sont sensibles à la température du bain métallique.

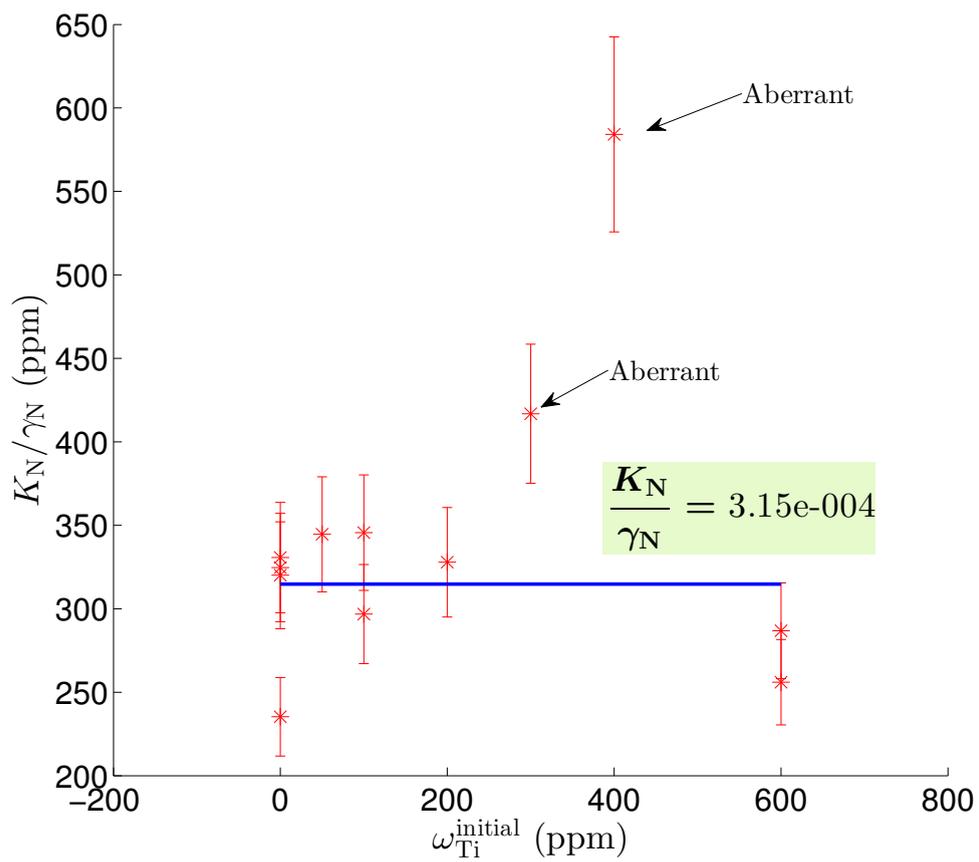


FIGURE 2.4 – Détermination de la constante de nitruration  $K_{\text{N}}/\gamma_{\text{N}}$ , barres d'erreur  $\pm\sigma$ .

La mesure de cette température a été effectuée par pyrométrie optique bichromatique. Une valeur proche de 1510°C a été choisie pour réaliser toutes nos expériences, et la puissance de chauffage inductif a été ajustée en conséquence. Cet ajustement n'est cependant pas parfait durant les expériences, pour plusieurs raisons :

- l'asservissement de la puissance inductive à la température mesurée est réalisé à la main par l'opérateur ;
- une mince couche oxydée se forme sur le sommet du bain liquide, occasionnant une modification des transferts thermiques entre le bain et le gaz, et faisant écran à une mesure directe de la température du bain liquide ; cette couche oxydée modifie les émissivités et occasionne des réflexions qui peuvent perturber la mesure pyrométrique ;
- la température du bain métallique est sensible au niveau de pression dans l'enceinte : l'augmentation de pression provoque la mise en place d'une convection naturelle qui refroidit efficacement le bain et les creusets. Des variations d'environ  $-100$  °C ont été systématiquement observées entre un système sous vide et un système sous une pression de 400 mbar, pour une puissance de chauffage constante.

Ces considérations nous amènent à augmenter l'estimation de l'erreur sur la température à laquelle ont été effectuées nos mesures, et à rejeter certains résultats. En particulier, les deux valeurs obtenues pour 300 et 400 ppm initiaux de titane semblent aberrantes (figure 2.4). On constate d'ailleurs dans le tableau 2.1 que la constante  $\omega_0$  du modèle est dans ces deux cas bien plus importante en valeur absolue que dans les autres cas, ce qui est peut-être le signe d'un problème de calibration.

*En éliminant ces valeurs, on obtient en moyenne une valeur pour  $K_N/\gamma_N$  valant  $3,15 \cdot 10^{-4}$  à 1510°C (1783,15 K), avec une erreur de l'ordre de  $\pm 10\%$  sur la constante, et de  $\pm 15$  °C sur la température réelle du bain liquide à laquelle ont été faites ces mesures. L'influence de la teneur en titane sur la constante de nitruration n'a pas pu être clairement mise en évidence pour des valeurs de l'ordre de la centaine de ppm, et sera donc considérée comme négligeable jusqu'à 4500 ppm. La dispersion des résultats de la figure 2.4 est attribuée au faible contrôle des températures du bain et du gaz.*

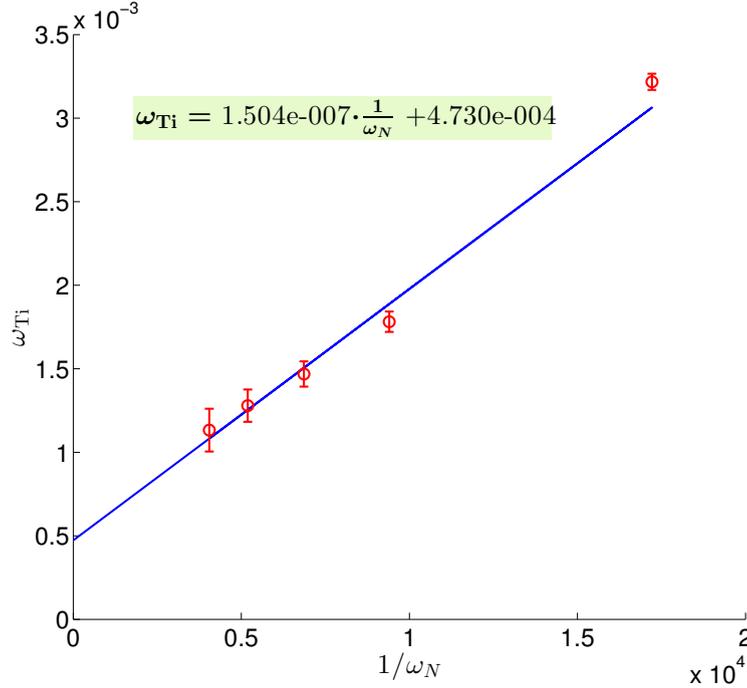
## 2.4.2 Thermodynamique de la réaction de précipitation à 1510 °C

Le produit de solubilité des nitrures a été déterminé par trois expériences. Les calculs consistent à estimer l'avancement de la réaction à partir des variations de pression d'azote en considérant que le gaz et le bain sont à l'équilibre, ce qui fixe la teneur en azote dissous. Cet avancement est utilisé pour estimer la teneur à l'équilibre en titane dans le bain. Ces deux teneurs doivent vérifier la loi de Guldberg et Waage. On ajoute une constante  $\omega_0$  au modèle (équation 2.12) pour prendre en compte les dérives liées à l'étalonnage des capteurs de pression, ce qui donne l'équation 2.48.

$$\omega_{\text{Ti}}^{\text{eq}} = \frac{K_{\text{TiN}}}{\gamma_{\text{N}}\gamma_{\text{Ti}}} \cdot \frac{1}{\omega_{\text{N}}^{\text{eq}}} + \omega_0 \quad (2.48)$$

Cette mesure est encore plus indirecte que la précédente, et est aussi plus délicate, car les nitrures se forment majoritairement en surface du bain liquide. La couche crée rapidement une barrière peu perméable entre le gaz et le métal liquide, bloquant ainsi les échanges. Dans ces conditions, la recherche d'un état d'équilibre est très délicate et doit se faire pour des pressions d'azote faibles. Par ailleurs, les problèmes de mesure de température du bain mentionnés plus haut

sont ici exacerbés, la couche de nitrure créant une zone d'émissivité très différente de celle du métal, avec un coefficient de réflexion important. Un exemple de résultat expérimental est donné sur la figure 2.5.



**FIGURE 2.5** – Détermination expérimentale du produit de solubilité du nitrure de titane dans le Durimphy, barres d'erreurs  $\pm\sigma$ . Mesures du 19/07/2013.

Le tableau 2.2 résume nos résultats, qui sont également présentés sous forme graphique (figure 2.6). Contrairement à ce qui a été fait précédemment, on ne procède pas ici à une moyenne entre les trois constantes obtenues. En effet, la mesure du 19/07/2013 se distingue clairement des deux autres par ses conditions de réalisation et sa meilleure précision (5 points de mesure au lieu de trois, cf. annexe E.6). Elle est donc privilégiée. Les deux autres expériences semblent tout de même confirmer l'ordre de grandeur du produit de solubilité.

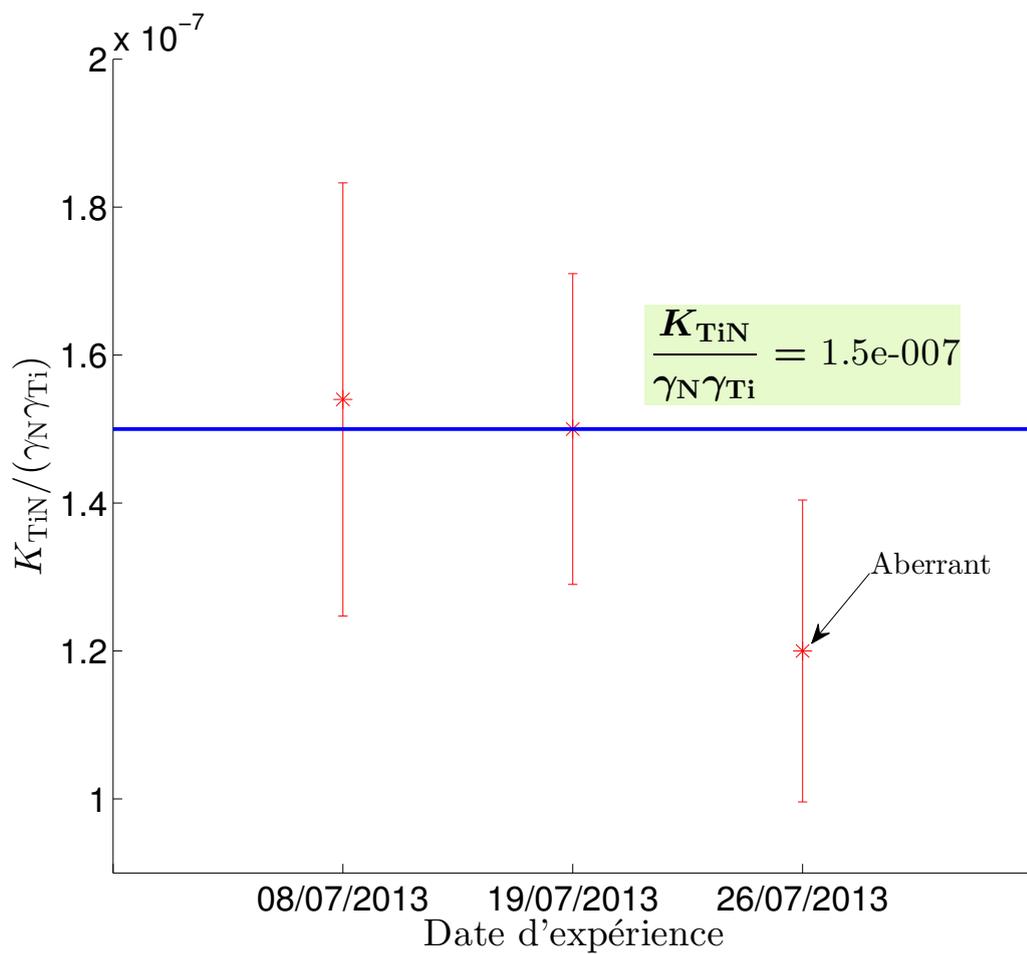
**TABLE 2.2** – Détermination du produit de solubilité du nitrure de titane TiN à 1510 °C

Réf. coulée	Date	$\omega_{Ti}$ initial	$K_{TiN}/(\gamma_N\gamma_{Ti})$	$\omega_0$ (ppm)	Erreur $\sigma$ (%)
TD-952-2	08/07/2013	4500	1,54E-07	2220	19
TD-952-2	19/07/2013	4500	1,50E-07	473	14
TD-952-2	26/07/2013	4500	1,20E-07	202	17

La valeur du produit de solubilité à 1510 °C est ainsi estimée à  $1,5 \cdot 10^{-7}$ , avec une erreur de l'ordre de  $\pm 15\%$  sur cette constante, et de  $\pm 15^\circ\text{C}$  sur la température du bain liquide ( $\pm 1,1\%$  de la valeur en kelvin). On remarque que l'erreur calculée est elle-même très largement dépendante de l'erreur obtenue sur la constante de nitruration : on accumule les incertitudes (annexe E).

### 2.4.3 Cinétique de la réaction de nitruration à 1510 °C

L'appareil de Sieverts permet d'accéder au titre massique en azote au cours du temps. L'obtention de résultats exploitables est malheureusement rendue délicate du fait des échanges thermiques



**FIGURE 2.6** – Résultats de l'estimation du produit de solubilité des nitrures de titane TiN, barres d'erreur  $\pm\sigma$ .

entre le gaz, les parois de la chambre de réaction (refroidies) et les zones chaudes (creuset, métal). Ces échanges modifient la température moyenne du gaz, et donc le terme de volume chaud  $\tilde{\beta}$  intervenant dans le calcul des titres massiques. Ce phénomène est d'autant plus prégnant que les pressions de travail sont plus élevées (800 mbar au lieu de 400 mbar) et que le volume de l'enceinte de stockage a été multiplié par 5 par rapport aux expériences de thermodynamique, ce qui renforce la variabilité du coefficient  $\tilde{\beta}$ . Des ajustements de ce coefficient ont été nécessaires pour retrouver des valeurs asymptotiques cohérentes par rapport à la constante d'équilibre déterminée précédemment.

Deux modèles sont proposés dans la littérature [26, 28, 29, 32] pour caractériser la cinétique des réactions gaz-métal liquide selon des modèles d'ordre 1 ou 2. La notion d'ordre s'entend ici au sens global.

Toutes les expériences ont été réalisées dans des creusets de diamètre interne 24 mm, soit un rayon  $r$  de 12 mm. La hauteur de la calotte sphérique  $h_{\text{cal}}$  est estimée à 1,5 mm, sur la base des mesures réalisées après solidification. L'aire de la surface en contact avec le gaz est alors obtenue par l'équation :

$$\mathcal{S} = \pi (r^2 + h_{\text{cal}}^2) \quad (2.49)$$

L'application numérique donne :  $\mathcal{S} = 1,82 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ . Cette valeur sera utilisée pour toutes les expériences, puisque les conditions électromagnétiques sont normalement identiques d'une expérience à l'autre.

Un exemple typique des titres massiques obtenus au cours du temps à partir des mesures de pression et de température est fourni figure 2.7. Les barres d'erreur n'ont pas été tracées pour éviter de surcharger le graphique. Elles sont de l'ordre de  $\pm 10\%$ . On doit prendre garde au fait que les points situés entre 0 et 20 s sont aberrants, puisque les capteurs de pression et de température du gaz subissent encore les effets de l'équilibrage des pressions à l'ouverture de la vanne de communication. Les données peuvent être considérées comme correctes après cette phase de régime transitoire. En fin d'expérience, on observe une dispersion plus importante des titres massiques. Ceci provient du fait que la réaction d'absorption d'azote atteint son équilibre : le bruit de mesure est alors le seul à subsister. Qualitativement, on observe bien une croissance du titre massique en azote dissous, puis une stabilisation autour d'une valeur d'équilibre.

Les figures 2.8(a) et 2.8(b) présentent un exemple de détermination du paramètre cinétique des modèles d'ordre 1 ou 2 par régression linéaire sur les 100 premières secondes. Au-delà, l'écart à l'équilibre est trop faible pour pouvoir réaliser une estimation correcte.

On trace sur la figure 2.8(c) l'évolution du titre massique expérimental en azote et les prédictions des deux modèles. Une bonne adéquation générale entre les modèles et les points expérimentaux est observée. Les deux courbes présentent des formes très similaires. *Compte-tenu de la précision des résultats expérimentaux et des écarts aux modèles, il n'est pas possible de se prononcer clairement sur une éventuelle supériorité d'un des modèles. Dans toute la suite, on choisira donc de ne conserver que le modèle cinétique du premier ordre, car il s'agit du modèle le plus simple.*

Le traitement des autres expériences révèle un accord globalement assez bon entre les modèles et les courbes expérimentales (annexe E.7). L'équilibre est atteint dans la majeure partie des cas. Le maintien de cet équilibre en dénitruration s'avère délicat : la dérive des points expérimentaux pourrait être attribuée à un phénomène thermique non contrôlé venant biaiser les mesures de pression.

Les tableaux 2.3(a) et 2.3(b) synthétisent les constantes cinétiques estimées pour chaque expé-

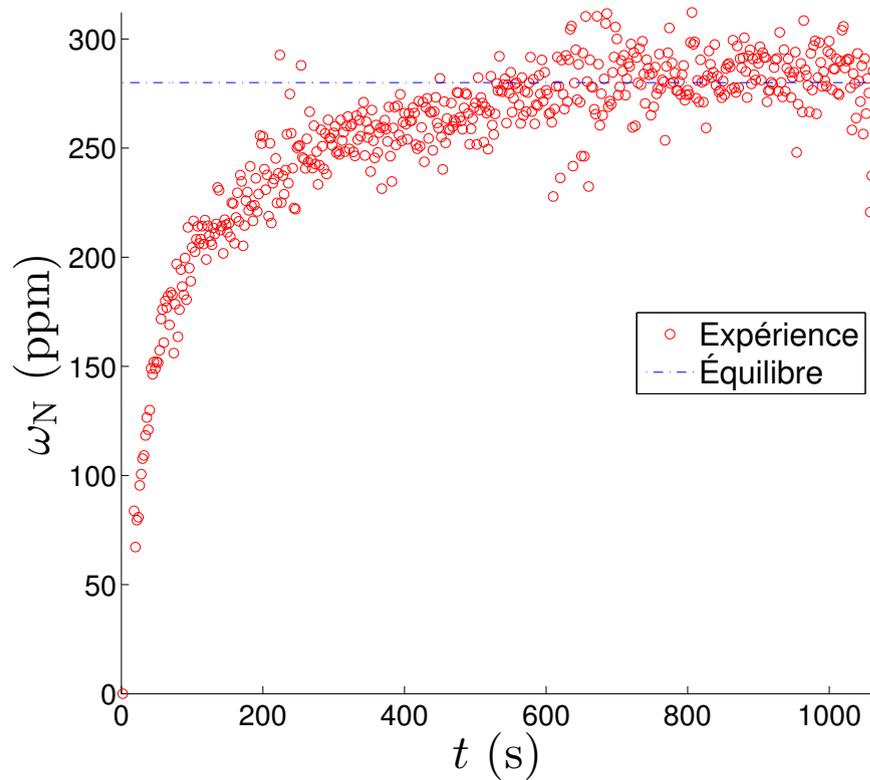


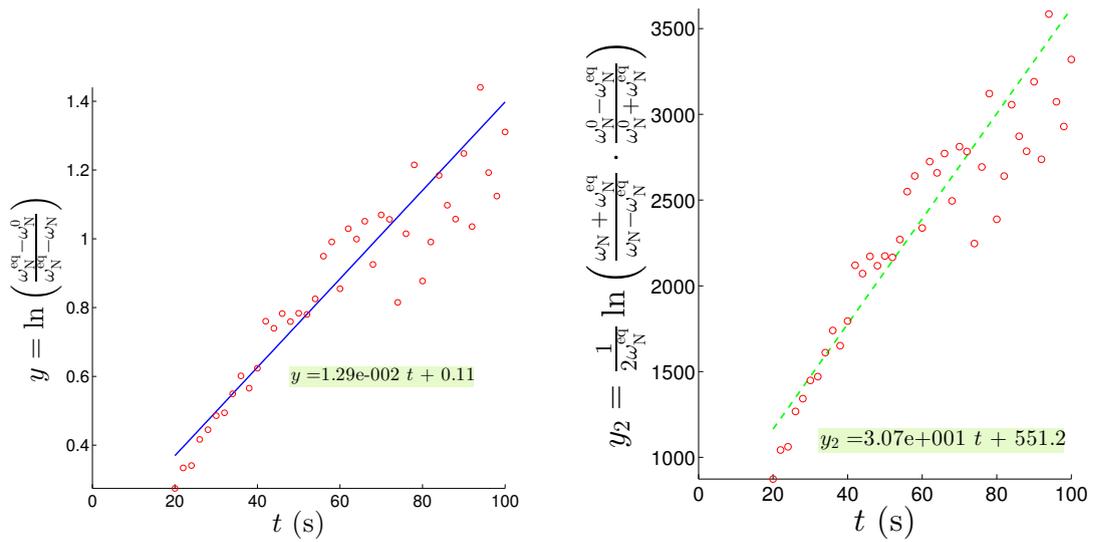
FIGURE 2.7 – Exemple typique d’enregistrement du titre massique en azote au cours d’une nitruration. Données du 15/01/2014.

TABLE 2.3 – Résultats - constantes cinétiques du premier ordre

(a) Nitruration				
Ref. coulée	Date	$\omega_{\text{Ti}}^{\text{initial}}$ (ppm)	$1/\tau$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_1^n$ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
TD-951-1	15/01/2014	0	$1,29 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$
		0	$7,03 \cdot 10^{-3}$	$8,8 \cdot 10^{-2}$
TD-951-1	21/01/2014	0	$2,24 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-1}$
TD-952-1	21/11/2013	600	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$
		600	$1,61 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$
TD-952-1	11/02/2014	600	$1,12 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$

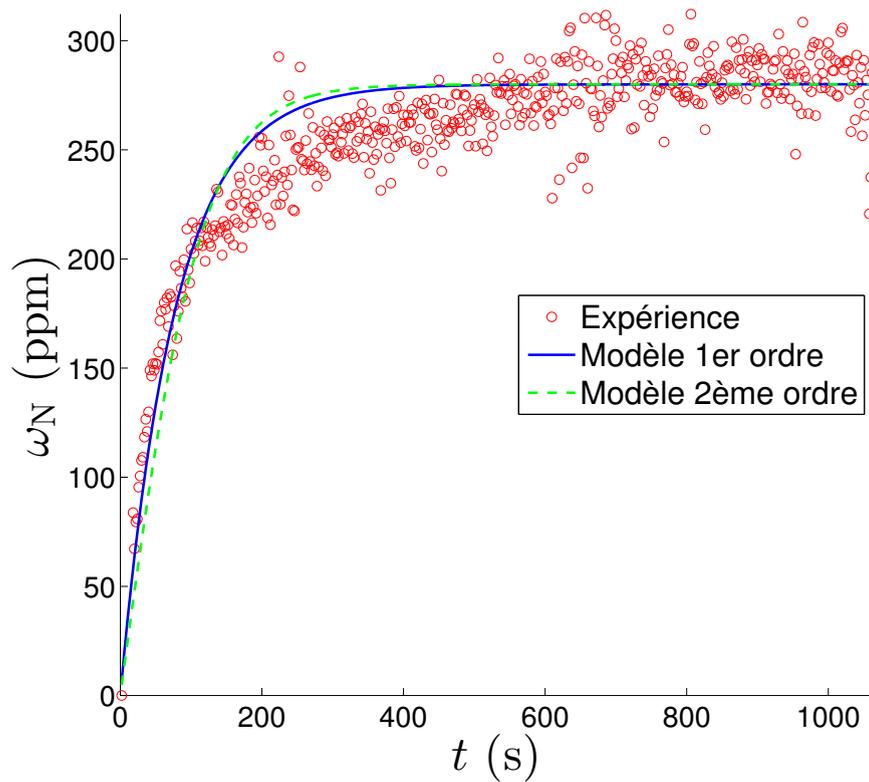
  

(b) Dénitruration				
Ref. coulée	Date	$\omega_{\text{Ti}}^{\text{initial}}$ (ppm)	$1/\tau$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_1^d$ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
TD-951-1	15/01/2014	0	$4,59 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-2}$
TD-951-1	21/01/2014	0	$8,96 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$
TD-952-1	21/11/2013	600	$3,29 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-1}$
TD-952-1	11/02/2014	600	$6,90 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$



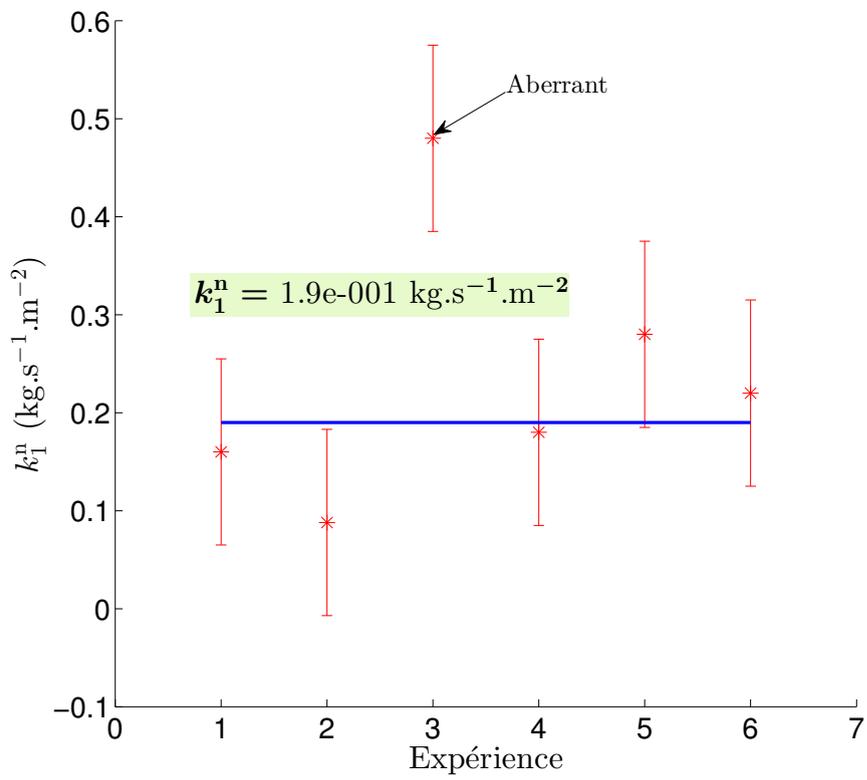
(a) Régression linéaire ordre 1

(b) Régression linéaire ordre 2

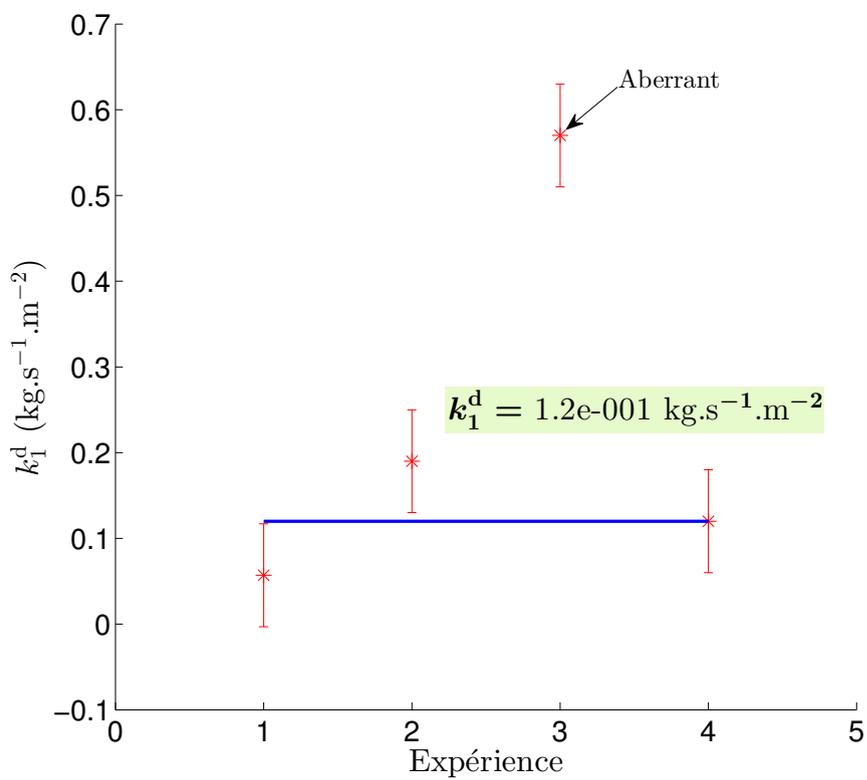


(c) Comparaison directe des deux modèles de cinétique

**FIGURE 2.8** – Détermination des coefficients cinétiques des modèles d'ordre 1 et 2, et comparaison des deux modèles. Données de la 1<sup>re</sup> nitruration du 15/01/2014, 0 ppm de titane dans l'alliage.



(a) Nitruration



(b) Dénitruration

FIGURE 2.9 – Constantes expérimentales de nitruration et de dénitruration - Moyennes.

rience. Les figures 2.9(a) et 2.9(b) offrent une représentation graphique de la dispersion des résultats en nitruration et en dénitruration. Deux points expérimentaux nous ont paru aberrants et ont été éliminés des moyennes pour établir les coefficients (figure 2.9). *Les valeurs des coefficients cinétiques d'ordre 1 des réactions de nitruration et de dénitruration sont donc respectivement estimées à  $1,9 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$  et  $1,2 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$ . Vu la figure 2.9, une incertitude assez large d'environ  $\pm 50\%$  peut être associée à ces estimations.*

#### 2.4.4 Cinétique de la réaction de précipitation à 1510 °C

Les problèmes de stabilité thermique discutés précédemment sont aussi rencontrés dans ce type d'expérience. La constante de volume chaud  $\tilde{\beta}$  doit donc être ajustée afin de retrouver des asymptotes cohérentes avec les données thermodynamiques. Le modèle de cinétique de précipitation fournit également une valeur d'épaisseur de la couche de TiN de surface, dont on peut mesurer un ordre de grandeur sur l'échantillon. Enfin, le dosage du titane et de l'azote dans la zone en dessous de la couche de nitrure de titane doit corroborer les prédictions du modèle de précipitation.

#### Observations microscopiques et résultat des dosages

Les échantillons contenant 4500 ppm initiaux de titane et soumis à une pression d'azote proche de 800 mbar présentent à la sortie de l'expérience une couleur dorée attribuée aux nitrures de titane (figure 2.10(a)). La surface est bombée, ce qui rend son observation à petite échelle difficile. Seule une petite zone du champ d'observation apparaît nette au microscope optique, même à faible grandissement.

L'ensemble de la surface a été nitrurée, comme la figure 2.10 le montre bien. On distingue çà et là quelques zones découvertes ou fissurées (figure 2.10(d)). Ces zones sont probablement créées par l'agitation de la surface du bain et par la présence d'oxydes qui entrent en concurrence avec les nitrures pour coloniser la surface du bain.

L'échantillon de l'expérience du 29/01/2014 a été découpé en deux suivant un plan contenant l'axe et une génératrice du cylindre. Une moitié a été enrobée dans un alliage à bas point de fusion Pb-Bi-Sn pour être ensuite observée au microscope électronique à balayage (figure 2.11). L'observation avec le détecteur BSE révèle bien une extension verticale très faible de la couche de TiN, de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ .

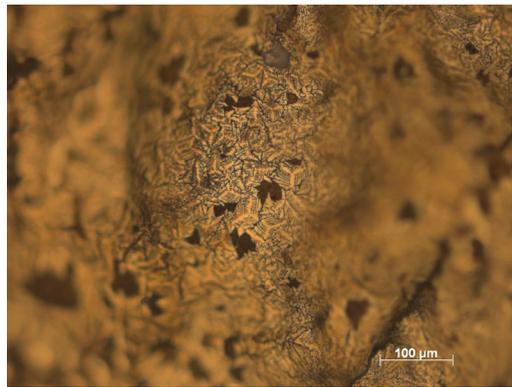
L'autre moitié a été polie de manière à éliminer au maximum la couche de nitrures de titane située sur le dessus de l'échantillon, puis envoyée à l'entreprise EAG pour un dosage du titane par ICP et de l'azote par IGA. La teneur en titane dans l'échantillon privé de sa couche de nitrures s'établit à 4200 ppm au lieu des 4500 ppm initiaux, tandis que la teneur en azote varie entre 16 et 49 ppm, pour une valeur moyenne estimée par EAG à 30 ppm. On est donc loin des 287 ppm d'azote dissous à l'équilibre lorsqu'il n'y a pas ou peu de titane dans l'alliage (figures 2.3 et 2.4).

#### Résultats du modèle après ajustements

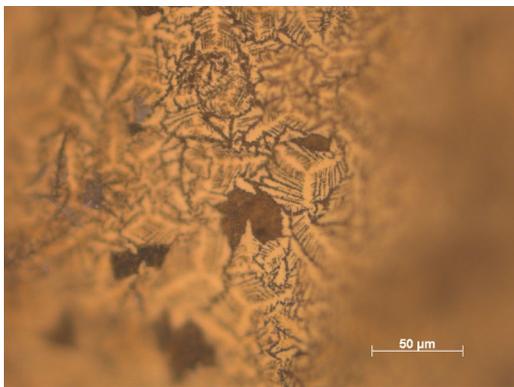
Le modèle couplé de nitruration - précipitation présenté à la section 2.3.3 permet de décrire nos résultats expérimentaux, comme on peut l'observer sur la figure 2.12. Les coefficients utilisés



(a) Échantillon Sieverts, 4500 ppm de Ti



(b) Détail de la couche de TiN

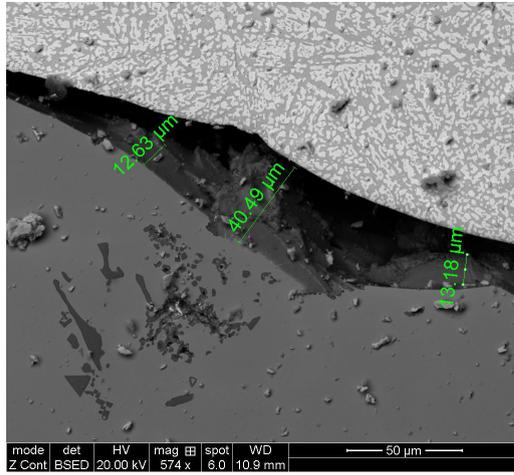


(c) Détail, fort grossissement

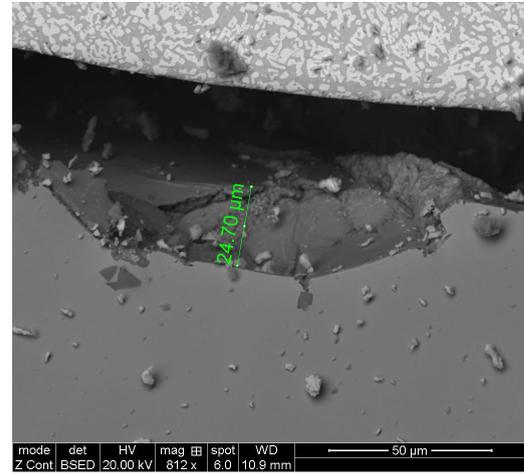


(d) Zone partiellement découverte

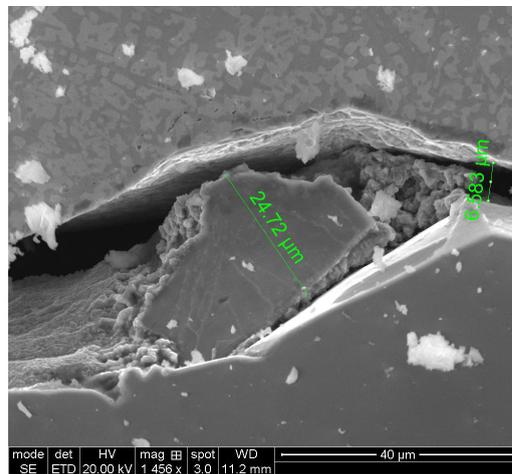
**FIGURE 2.10** – Observation par microscopie optique de la couche de nitrures de titane d'un échantillon de Sieverts, vue de dessus.



(a) Détecteur d'électrons rétro-diffusés



(b) Détecteur d'électrons rétro-diffusés



(c) Détecteur d'électrons secondaires

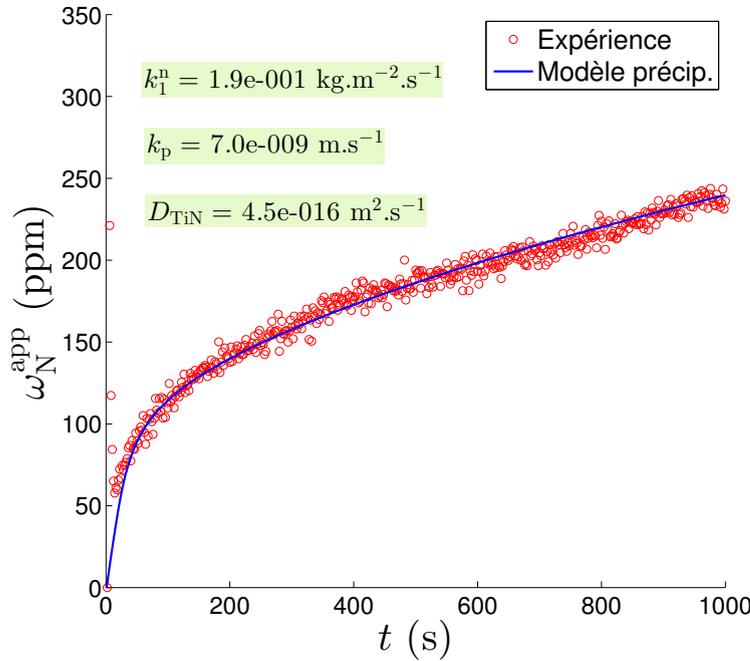
**FIGURE 2.11** – Observation par MEB de la couche de nitrures de titane d'un échantillon de Sieverts, vue en coupe.

pour ajuster ce modèle valent :

$$k_1^n = 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.50)$$

$$k_p = 7 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.51)$$

$$D_{\text{TiN}} = 4,5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.52)$$



**FIGURE 2.12** – Résultats de l'expérience de précipitation du 29/01/2014. Modèle de nitruration couplé à un modèle de précipitation.

La faiblesse du coefficient de diffusion apparente a pour effet de ralentir fortement l'absorption d'azote, en modifiant le coefficient global de transfert au fur et à mesure de la formation de la couche de nitrures (équation 2.23). Le titre massique d'azote dissous reste pourtant relativement bas et proche de la limite de solubilité du fait de la réaction de précipitation qui consomme l'azote pour former des nitrides de titane. La figure 2.13 donne une représentation graphique des différents titres massiques. On visualise ainsi clairement l'évolution du titre massique en azote dissous, qui se situe en fin de réaction à 44 ppm alors que la limite de solubilité de l'azote vis-à-vis des nitrides s'établit à 37 ppm, et que la teneur maximale d'azote capable de se dissoudre dans l'alliage hors précipitation est de 287 ppm.

On remarque que l'équilibre est loin d'être atteint. Le modèle met en évidence un blocage cinétique dû à la formation de la couche très peu perméable des nitrides en surface. En théorie, tant que la solubilité maximale de l'azote dissous dans le métal n'est pas atteinte, la réaction de nitruration doit se poursuivre, contribuant ainsi indirectement à la croissance des nitrides de titane.

L'échantillon pris dans son état final hors équilibre a ensuite été exposé à une pression d'azote plus faible, de 106 mbar, correspondant à un titre d'équilibre en azote dissous de 102 ppm d'après la loi de Sieverts. Cette opération a habituellement pour but d'étudier la dénitruration. Dans le cas présent cependant, le titre massique en azote initial n'est que de 44 ppm, d'après notre modèle. La réaction de nitruration devrait donc se poursuivre.

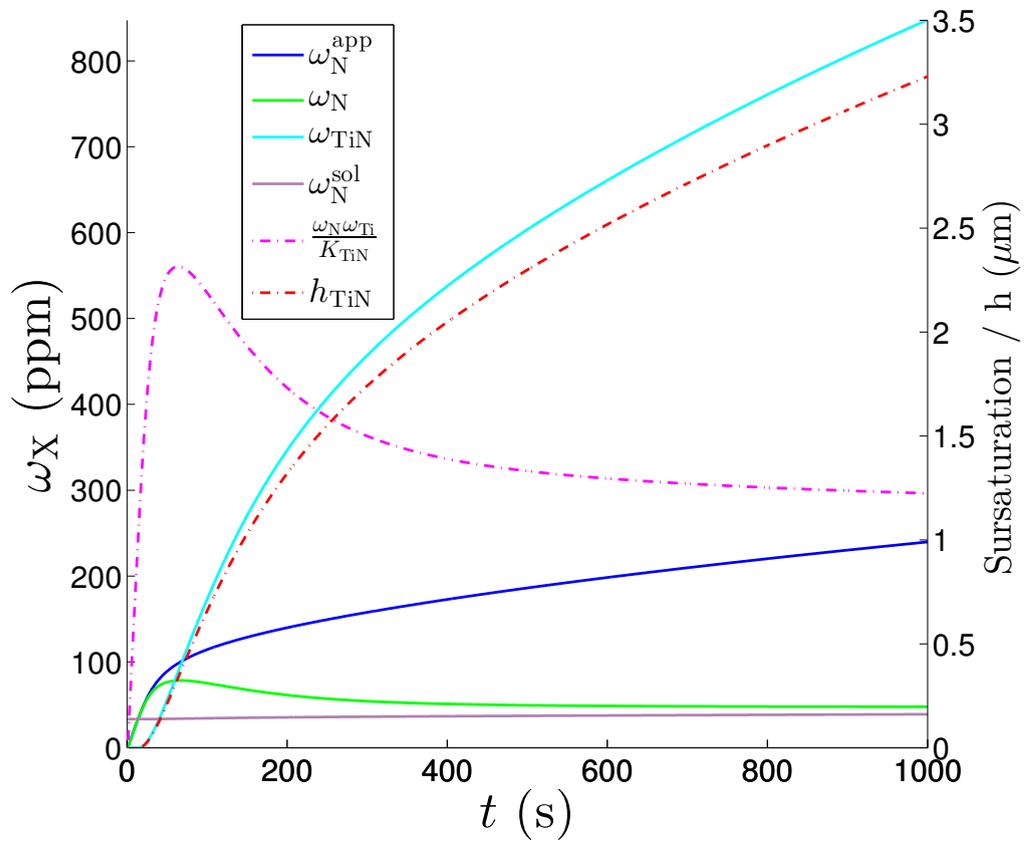


FIGURE 2.13 – Évolution des variables du modèle couplé de nitruration - précipitation.

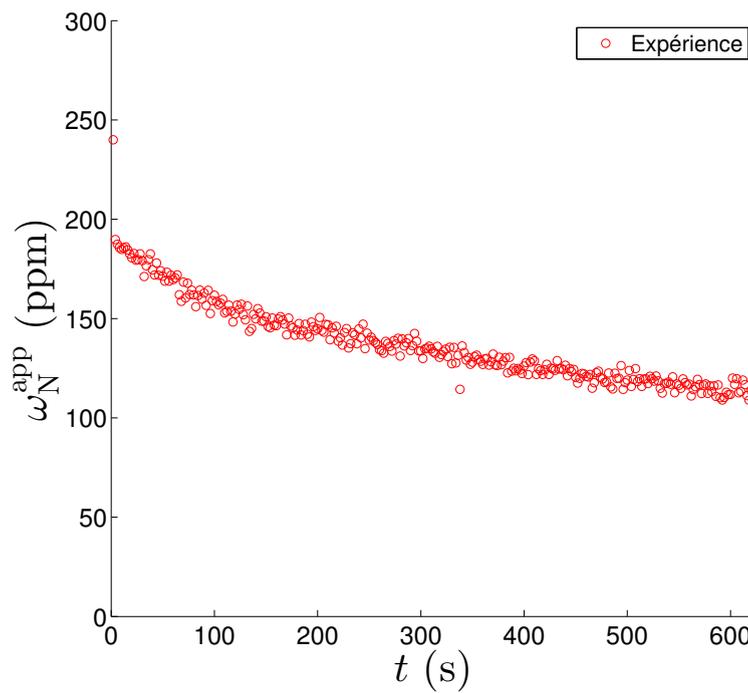


FIGURE 2.14 – Évolution du titre massique en azote apparent sous pression réduite (106 mbar).

Ce sens de réaction n'est pas observé expérimentalement, comme on peut le voir sur la figure 2.14. La pression en azote dans la chambre de réaction augmente de 1,1 mbar, ce qui se traduit par une diminution du titre massique d'azote apparent d'environ 80 ppm. Cette contradiction par rapport au calcul thermodynamique peut s'expliquer par un blocage cinétique de la réaction d'adsorption du gaz associé à une augmentation involontaire de la température, car la convection naturelle diminue à basse pression. Le terme de volume chaud  $\tilde{\beta}$  n'est alors plus constant.

L'expérience a effectivement donné l'impression d'être plus instable au niveau thermique dans les phases de dénitruration. Il s'avère de toute façon impossible d'utiliser les points de la figure 2.14 pour déterminer une cinétique de dissolution de la couche de nitrure de titane.

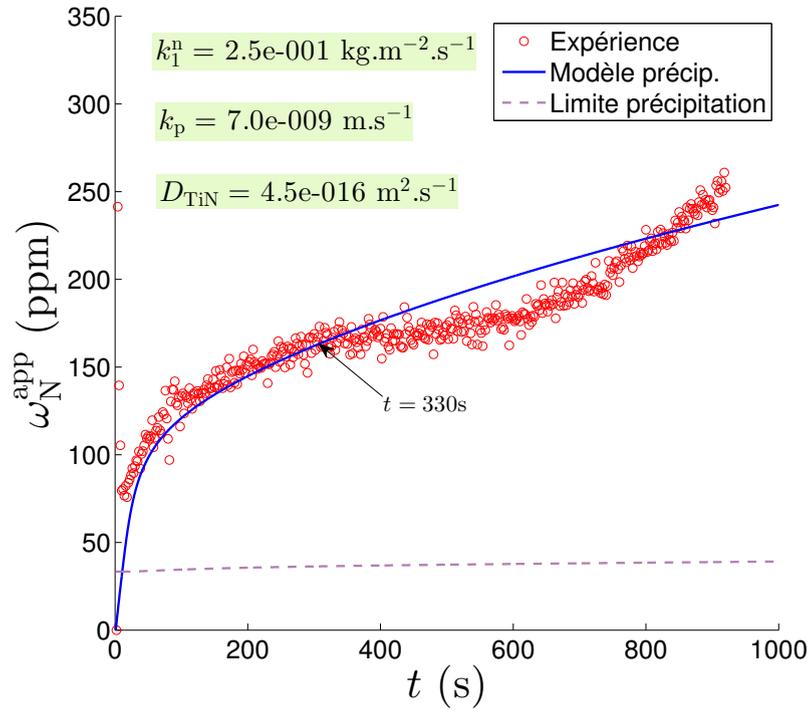
Un pompage sous vide primaire durant 3 min permet de redissoudre entièrement la couche de nitrure de titane, comme cela a pu être constaté visuellement. À la suite de cette dénitruration forcée, une deuxième expérience de nitruration peut être réalisée. Les résultats (figure 2.15) sont assez similaires à la première nitruration. On peut notamment interpréter l'évolution du titre massique apparent en azote avec la même constante cinétique de la réaction de précipitation, et un coefficient de diffusion assez proche du précédent. En revanche, à 330 s, un point d'inflexion est observé. Cette augmentation peut résulter d'une rupture de la couche de nitrures, permettant un apport d'azote dans le bain plus rapide. Il peut également s'agir d'un artefact lié à des problèmes de température et de début de solidification de l'alliage. Un changement du coefficient de diffusion de notre modèle peut évidemment permettre de rendre compte de ce point d'inflexion, mais un tel ajustement nous a semblé trop artificiel.

Un deuxième essai a été effectué le 3 février 2014, avec un échantillon du même alliage (annexe E, figure E.11). Le même traitement a été appliqué aux courbes expérimentales. On observe les mêmes phénomènes : teneur finale en azote apparent plus faible que l'équilibre prédit par la loi de Sieverts, sens de réaction inversé à basse pression (phase intermédiaire), et points d'inflexion sur le régime pseudo-permanent. La même constante cinétique de la réaction de nitruration peut cependant être utilisée. Lors de la deuxième nitruration, la teneur en azote apparent montre un point d'inflexion très marqué à 744 s, suivi d'une forte augmentation du titre en azote apparent. Cette augmentation ne peut être représentée par le modèle, même en augmentant très fortement le coefficient de diffusion de l'azote dans la couche de nitrures. Un autre phénomène est à l'œuvre : une diminution (probable) de la température avec solidification du métal, ou bien une précipitation qui se développerait dans l'ensemble de l'échantillon et non plus seulement en surface.

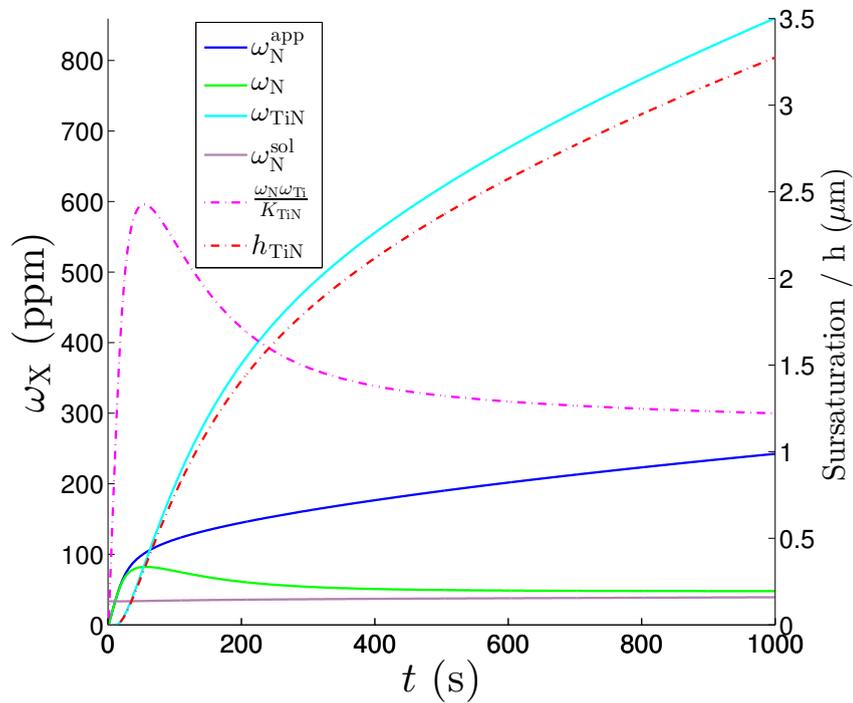
**TABLE 2.4** – Résultats des expériences de Sieverts sur la précipitation des TiN

Expérience	$k_1^n$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$D_{\text{TiN}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$k_p$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )
29/01/2014, 1	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$4,5 \cdot 10^{-16}$	$7 \cdot 10^{-9}$
29/01/2014, 2	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$4,5 \cdot 10^{-16}$	$7 \cdot 10^{-9}$
03/02/2014, 1	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$2,9 \cdot 10^{-16}$	$7 \cdot 10^{-9}$
03/02/2014, 2	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-16}$	$7 \cdot 10^{-9}$

Le tableau 2.4 récapitule les paramètres ajustés sur les quatre essais. Malgré une certaine dispersion des diffusivités et des constantes de nitruration obtenues, *toutes les expériences ont pu être interprétées avec le même coefficient cinétique pour la réaction de précipitation* :  $k_p = 7 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . *L'incertitude sur cette estimation est élevée, supérieure à  $\pm 50\%$  : il s'agit plus d'un ordre de grandeur.* La dispersion des constantes cinétiques de nitrurations et des diffusivités calculées peut provenir de variations de l'état de la surface, plus ou moins oxydée, et des fissures dans la couche de nitrures.



(a) Résultats expérimentaux, ajustement du modèle de précipitation



(b) Évolution des variables du modèle de précipitation

FIGURE 2.15 – Deuxième nitruration, expérience du 29/01/2014.

## Simulations complémentaires

La figure 2.16 permet de mieux comprendre l'effet des variables  $k_p$  et  $D_{\text{TiN}}$  sur le modèle. Les paramètres de simulation sont regroupés dans le tableau 2.5.

**TABLE 2.5** – Paramètres des trois simulations complémentaires

Paramètres	Cas 1	Cas 2	Cas 3
$k_1^n$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$
$k_p$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$7 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-10}$
$D_{\text{TiN}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$4,5 \cdot 10^{-16}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$
$t_f$ (s)	$1 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^3$

On constate qu'avec les paramètres nominaux déterminés lors de l'expérience du 29/01/2014, l'équilibre aurait pu être atteint après  $1 \cdot 10^5$  s, soit 28 h environ. La décroissance du titre massique en titane est clairement visible au fur et à mesure de sa consommation par précipitation. La sursaturation reste presque tout le temps proche de 1, ce qui signifie que la réaction d'absorption de l'azote est limitante par rapport à celle de précipitation. La limite de solubilité des nitrures s'élève graduellement avec l'abaissement de la teneur en titane dans le bain.

Dans le deuxième cas, la diffusivité a été augmentée à  $1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ce qui rend la couche de nitrures plus perméable et l'absorption plus rapide. L'équilibre est ainsi pratiquement atteint après 3600 s (1 h). La sursaturation est légèrement plus élevée du fait de l'augmentation de la vitesse d'absorption de l'azote.

Dans le troisième cas, la constante cinétique de la réaction de précipitation a été diminuée par 10, tandis que la réaction d'absorption d'azote dans le bain reste pilotée par les mêmes paramètres. On provoque ainsi une augmentation de la sursaturation, notamment en début de réaction. Elle atteint une valeur de 7, ce qui peut également se visualiser par le décollement marqué entre le titre en azote et la teneur limite avant précipitation  $\omega_{\text{N}}^{\text{sol}}$ . L'équilibre n'est plus tout à fait atteint après 1 h de réaction.

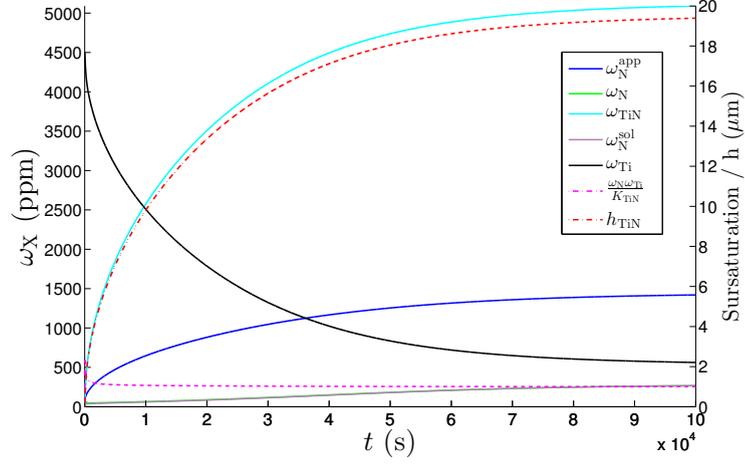
## 2.5 Comparaison avec les données bibliographiques

### 2.5.1 Réaction diazote gazeux - métal liquide

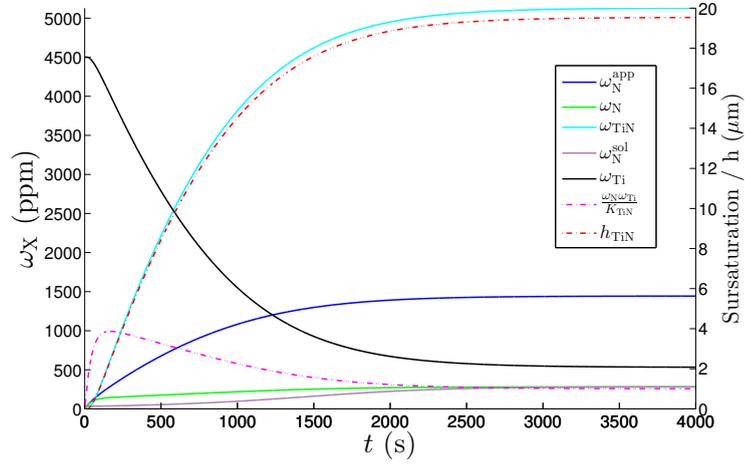
#### Thermodynamique

La nitruration du fer pur liquide a fait l'objet de plusieurs publications, dont on peut trouver une synthèse partielle dans [32] et [25], reprise dans le tableau 2.6. À 1600 °C, la constante de nitruration du fer pur  $K_{\text{N}}$  varie entre  $436 \cdot 10^{-6}$  et  $460 \cdot 10^{-6}$ , selon les auteurs, avec une légère dépendance en température mais qui reste peu marquée. Une extrapolation est faite à la température de 1510 °C. On note que cette extrapolation est purement théorique, puisqu'à cette température, le fer pur est normalement solide. La constante se situerait cette fois dans l'intervalle  $[417 \cdot 10^{-6}; 454 \cdot 10^{-6}]$ . En moyenne, on obtient une constante dans le fer pur liquide extrapolée à 1510 °C valant  $436 \cdot 10^{-6}$ .

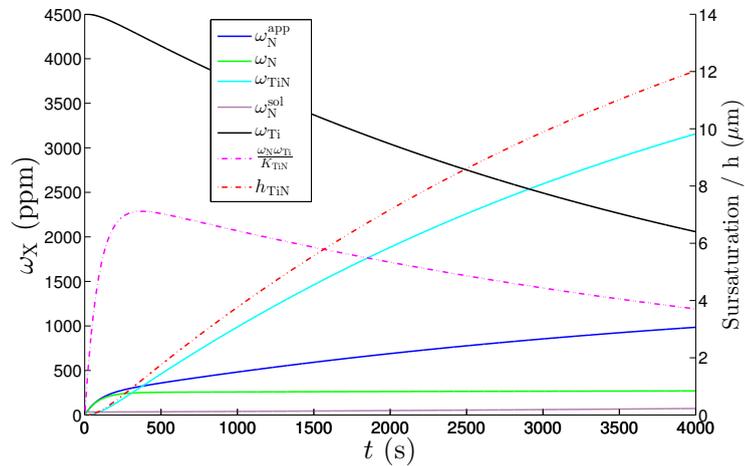
La solubilité de l'azote dans le nickel pur est très faible. Elle a fait l'objet de plusieurs déterminations expérimentales, résumées dans un tableau de la thèse [28] et repris dans le tableau 2.7. En moyenne, on trouve une valeur d'environ  $16 \cdot 10^{-6}$  pour la constante de nitruration du nickel à 1600 °C.



(a) Cas 1, paramètres nominaux



(b) Cas 2, augmentation de  $D_{TiN}$



(c) Cas 3, diminution de  $k_p$

FIGURE 2.16 – Visualisation de l'effet des constantes  $k_p$  et  $D_{TiN}$  sur le modèle.

**TABLE 2.6** – Constantes de nitruration du fer pur (tiré de [25])

Référence	Technique	$\log_{10} K_N^{\%}$	$\omega_N$ (ppm), 1510 °C, 1 bar N <sub>2</sub>
Parlee et Kashyap (1958)	Sieverts	$-665/T - 1.000$	424
Schlenck et al. (1959)	Échantill.	$-767/T - 0.950$	417
Elliott et Humbert (1960)	Sieverts	$-225/T - 1.218$	453
Turnock et Pehlke (1966)	Sieverts	$-276/T - 1.200$	442
Gomersall et al. (1968)	Lévitacion	$-285/T - 1.210$	427
Morita et Kunisada (1977)	Échantill.	$-941/T - 0.841$	428
Wada et Pehlke (1981)	Sieverts	$-226/T - 1.216$	454
Schürmann et Kättlitz (1981)	Sieverts	$-297/T - 1.198$	432
Ishii et al. (1982)	Sieverts	$-400/T - 1.126$	446
Ishii et al. (1982)	Échantill.	$-518/T - 1.063$	443
Wada et al. (1986)	Lévitacion	$-430/T - 1.125$	430

**TABLE 2.7** – Constantes de nitruration du nickel pur (tiré de [28])

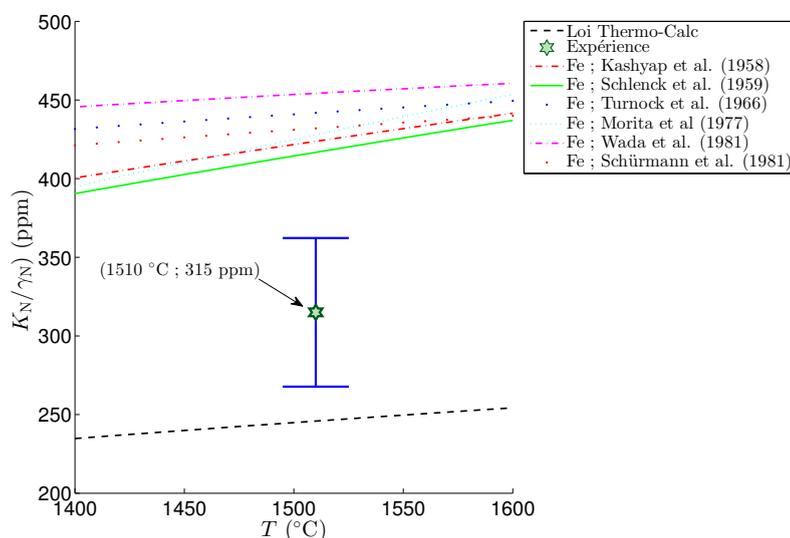
Référence	Technique	$\omega_N^{\text{eq}}$ (ppm), 1600 °C, 1 bar N <sub>2</sub>
Schenck et Frohberg (1959)	Échantill.	25
Humbert et Elliott (1960)	Sieverts	10
Blossey et Pehlke (1966)	Sieverts	13
Wada et al. (1968)	Sieverts	13
Lange et Schenck (1970)	Échantill.	14
Benner et Parlee (1973)	Cell. de diff.	13
Kojima et al. (1975)	Capillaire	35
Wada et Pehlke (1977)	Sieverts	13
Chesnokov et Linchevskiy (1977)	Capillaire	14
Ishii et al. (1982)	Échantill.	15
Kim et al. (1986)	Échantill.	11

Enfin, des expériences de nitruration sur un alliage Ni-20%Cr ont été réalisées au LSG2M (Nancy) dans les années 1980-2000. Le tableau 2.8 synthétise leurs résultats et montre une augmentation très significative de la solubilité de l'azote lorsque du chrome est additionné au nickel.

**TABLE 2.8** – Constantes de nitruration dans un alliage Ni-20%Cr

Référence	Technique	$\omega_N^{\text{eq}}$ (ppm) à 1600 °C, 1 bar $N_2$
Gardaix [27] (1984)	Sieverts	582
Herrera Trejo [28] (1991)	Sieverts	526
Basquin-Petitnicolas [29] (1996)	Sieverts	574

L'usage de Thermo-Calc permet de donner par la méthode Calphad une estimation théorique de la constante de nitruration pour la composition de l'alliage Durimphy sans titane : Fe, 18%Ni, 9%Co, 5%Mo. Les conditions du calcul sont résumées en annexe B.2. À 1510 °C, on obtient une constante de nitruration valant  $246 \cdot 10^{-6}$ .



**FIGURE 2.17** – Comparaison des constantes thermodynamiques de nitruration dans le fer pur et le Durimphy (expérience, et valeur Thermo-Calc)

Ceci est à comparer à la valeur de  $315 \cdot 10^{-6}$  à 1510 °C obtenue dans le cadre de nos expériences. Cela correspond à 315 ppm d'azote dans le bain sous une pression partielle de diazote de 1 bar. Ces valeurs sont tracées sur la figure 2.17. L'écart d'environ 120 ppm par rapport au fer pur s'explique *a priori* par l'influence des éléments d'alliage sur la solubilité de l'azote, et notamment du nickel dans lequel l'azote est très peu soluble. *Le coefficient d'activité déterminé expérimentalement par rapport au fer pur vaudrait :  $\gamma_N = 1,38$ . Un écart de 30% est observé par rapport au calcul théorique Thermo-Calc.* Cet écart peut s'expliquer soit par la qualité de nos mesures, soit par la fiabilité des données de la base TCFE7 de Thermo-Calc.

## Cinétique

En cinétique, les résultats sont plus difficiles à comparer directement du fait de la variabilité des modèles. Pour la dénitruration du fer, les constantes d'ordre 1 se situent généralement entre  $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  d'après l'article [32]. Le tableau 2.9 présente quelques données pour des alliages de Ni-Cr et pour du fer pur. Les courbes présentées par ces auteurs semblent bien

plus précises que les nôtres, permettant de statuer sur l'ordre global de réaction.

**TABLE 2.9** – Constantes cinétiques du premier ordre de l'absorption et la désorption d'azote, déterminées pour différents alliages à 1600 °C.

Auteurs	Méthode	Alliage	$k_{1V}^n$ (m · s <sup>-1</sup> )	$k_{1V}^d$ (m · s <sup>-1</sup> )
Herrera Trejo [28]	Echantill.	Ni-20%Cr	∅	$4,1 \cdot 10^{-5}$
Basquin-Petitnicolas [29]	Sieverts	Ni-20%Cr	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$
Wu et coll. [25]	Sieverts	Fe	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$

Nos résultats expérimentaux peuvent être exprimés dans les mêmes unités en divisant nos constantes par la masse volumique de l'alliage à la température de l'expérience. *La masse volumique du Durimphy liquide est évaluée à :  $\rho_{acier} = 7,6 \cdot 10^3$  kg · m<sup>-3</sup> à 1510 °C. Cette valeur a été calculée à partir d'une extrapolation au domaine liquide de la courbe expérimentale de dilatation de l'alliage [66]. On trouve alors :*

$$k_{1V}^n = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.53)$$

$$k_{1V}^d = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.54)$$

Les coefficients de transfert en nitruration et dénitruration dans le Durimphy liquide sont donc 16 à 25 fois plus faibles que dans l'alliage Ni-Cr et 10 fois plus faibles que dans le fer. Ceci peut s'expliquer par des température plus faibles pour nos expériences, par la différence de composition chimique et par la propreté de la surface du bain.

## 2.5.2 Précipitation du nitrure de titane

### Thermodynamique

Le produit de solubilité des nitrures de titane dans le fer pur est donné en fonction de la température dans quelques articles scientifiques. Le tableau 2.10 propose un résumé de ces informations. La constante thermodynamique est systématiquement modélisée par une loi d'Arrhenius, dont on peut extrapoler les valeurs aux températures inférieures au point de fusion du fer pur de manière à pouvoir les comparer à notre alliage.

**TABLE 2.10** – Produit de solubilité des TiN dans le fer pur liquide, données bibliographiques.

Référence	Produit de solubilité
Evans et Pehlke [67]	$\log_{10} K_{\text{TiN}}^{\%} = -16433/T + 6.19$
Morita et Kunisada [68]	$\log_{10} K_{\text{TiN}}^{\%} = -19800/T + 7.78$
Kim et coll. [69]	$\log_{10} K_{\text{TiN}}^{\%} = -15780/T + 5.63$

À partir de la valeur du produit de solubilité dans le fer pur, il est théoriquement possible de calculer les coefficients d'activité et de remonter ainsi à la valeur du produit de solubilité dans un alliage. Les modèles sont généralement bâtis sous la forme :

$$\log_{10} K_{\text{Fe-X}_j} = \log_{10} K_{\text{Fe}} + \sum_{i=\text{N,Ti}} \sum_j \left( e_i^j(\%j) + \frac{1}{2} r_i^j(\%j)^2 \right) + \sum_{i=\text{N,Ti}} \sum_{\substack{j,k \\ j \neq k}} \left( e_i^{j,k}(\%j \cdot \%k) \right) \quad (2.55)$$

Le logiciel Thermo-Calc a été utilisé pour calculer à différentes températures le produit de solubilité pondéré par les coefficients d'activité. En appliquant une loi d'Arrhenius aux données

Thermo-Calc, on trouve :

$$\frac{K_{\text{TiN}}}{\gamma_{\text{N}}\gamma_{\text{Ti}}} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad (2.56)$$

avec  $A = 20,407$  et  $E_0 = 277,7 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

La figure 2.18 propose une comparaison de ces valeurs et de celles du fer pur avec notre propre détermination du produit de solubilité dans le Durimphy à 1510 °C. On constate que l'accord entre notre valeur expérimentale et celle de Thermo-Calc est excellent. Vu la forme des courbes, il semble que le produit de solubilité des TiN dans le fer pur utilisé dans ThermoCalc soit celui de l'article [67], soit  $9,43 \cdot 10^{-8}$  à 1510 °C. Avec un coefficient d'activité de l'azote de 1,38, le coefficient d'activité du titane dans le Durimphy est donc estimé à 0,46.

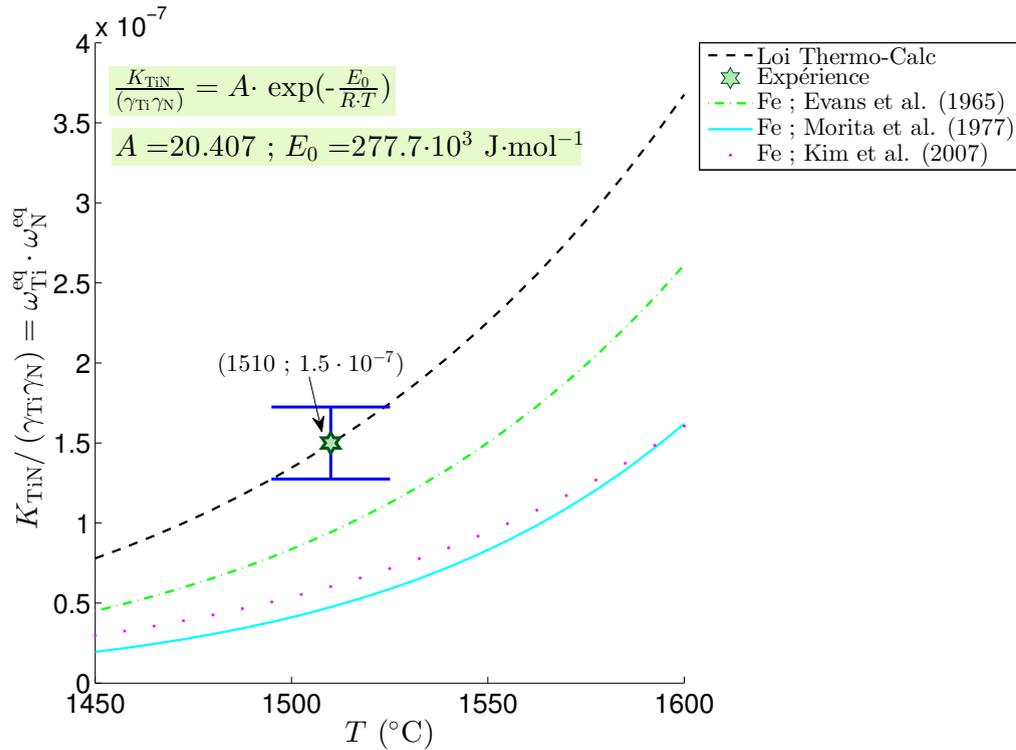


FIGURE 2.18 – Produit de solubilité des TiN dans le fer pur et calculé pour notre alliage par Thermo-Calc, et comparaison à l'expérience.

## Cinétique

Aucune donnée expérimentale de cinétique de précipitation des nitrures de titane n'a pu être trouvée dans la littérature scientifique. On recense dans le tableau 2.11 des modèles avec des constantes cinétiques ajustées à partir des tailles typiques d'inclusions de TiN. Les valeurs ont été recalculées pour correspondre à notre modèle :

$$j_{\text{TiN}} = \frac{\rho_{\text{TiN}}}{M_{\text{TiN}}} k_p \left( \frac{\omega_{\text{N}} \omega_{\text{Ti}}}{K_{\text{TiN}}} - 1 \right) \quad (2.57)$$

La valeur de cette constante serait donc dans l'intervalle  $[1 \cdot 10^{-11}; 1 \cdot 10^{-7}] \text{ (m} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$ . Notre

**TABLE 2.11** – Constantes cinétiques du premier ordre de la réaction de précipitation des TiN dans différents alliages, pour des températures de l'ordre de 1450 à 1500 °C

Auteurs	Alliage	Précip. $k_p$ ( $m \cdot s^{-1}$ )
Rocabois et coll. [41]	Acier doux	$5,5 \cdot 10^{-8}$
Rocabois et coll. [38]	Acier doux	$2,2 \cdot 10^{-11}$
Lehmann et coll. [39]	Acier doux	$1,2 \cdot 10^{-7}$
Descotes et coll. [70]	Acier maraging	$8,2 \cdot 10^{-9}$

estimation par la méthode de Sieverts ( $7 \cdot 10^{-9} m \cdot s^{-1}$ ) se trouve bien dans cet intervalle. *Pour confirmer cette valeur, il conviendrait de réaliser d'autres expériences de cinétique par échantillonnage ou bien des expériences de précipitation in situ au synchrotron, avec une détermination de la fraction massique de TiN au cours du temps par diffraction des rayons X. La tomographie pourrait être utilisée pour connaître les tailles des plus grandes particules à différents instants dans l'ensemble du volume de l'échantillon.*

## 2.6 Dénitruration au four VIM industriel

Le modèle cinétique de dénitruration présenté à la section 2.3.2 peut être très rapidement transposé au four à induction sous vide (VIM) à condition de connaître les géométries et de rechercher sur quelques coulées les niveaux d'azote au temps initial, et à différents moments de la fusion. On peut ainsi en déduire un coefficient cinétique de dénitruration pour le modèle d'ordre 1.

Le tableau 2.12 présente des mesures expérimentales des teneurs en azote pour une dizaine de fusions ainsi que les titres massiques initiaux en azote.

**TABLE 2.12** – Données industrielles des teneurs en azote lors de différentes fusions VIM

Fusion	$t$ (s) mesure	$\omega_N$ (ppm)	$\omega_N$ initial (ppm)
JF699	7011	11,0	14
JF699	11865	9,0	14
JF699	19416	9,0	14
JF953	5061	12,0	17
JF953	7141	11,0	17
JF953	10330	11,0	17
JF953	17817	6,0	17
JF954	5610	10,0	17
JF954	9712	11,0	17
JF954	13633	9,0	17
JF698	4292	12,0	14
JF698	7511	10,0	14
JF698	12124	9,0	14
JG214	10636	9,0	13
JG216	11055	12,0	15
JG217	6654	12,0	17
JG220	5075	19,0	25

La masse totale d'acier est fixée à 8850 kg, le rapport  $S/V$  est recalculé à partir de la masse, de la densité ( $\rho = 7352 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) et du rayon du creuset (613 mm). Il vaut  $0,9794 \text{ m}^{-1}$ . La pression d'affinage dans le four est systématiquement de 5  $\mu\text{bar}$ , ce qui conduit à un titre massique d'équilibre en azote de 0,7 ppm.

On effectue une optimisation sur le coefficient cinétique d'une loi cinétique d'ordre 1 à partir

des valeurs expérimentales des titres massiques, et on retrace ainsi la courbe de dénitruration. Les résultats sont donnés dans la figure 2.19. Le graphique des résidus (figure 2.19(a)) montre que l'accord entre le modèle et l'expérience est assez bon, l'écart-type de l'erreur étant estimé à  $\hat{\sigma} = 1,5$  ppm via la formule :

$$\hat{\sigma} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\omega_i^{\text{modèle}} - \omega_i^{\text{exp.}})^2} \quad (2.58)$$

Vues les teneurs massiques mesurées, cette estimation de l'écart-type à 1,5 ppm correspond à une erreur de l'ordre de 15 % sur les titres massiques. On peut penser que l'erreur provient autant de la qualité des mesures que du modèle, puisque l'écart-type des mesures expérimentales en azote est sans doute de l'ordre de 1 ppm.

*Le coefficient cinétique de transfert en dénitruration est estimé à  $k_{1V} = 4,9 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  (équivalent à  $k_1 = 3,6 \cdot 10^{-1} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ). La figure 2.19(b) présente les titres massiques en azote expérimentaux et calculés en fonction du temps de fusion, confirmant visuellement le bon accord entre le modèle et l'expérience. La valeur du coefficient cinétique est trois fois plus élevée que celle que nous avons estimée grâce aux expériences de Sieverts, tout en restant dans le même ordre de grandeur. La différence peut être attribuée à un meilleur état de surface au four industriel du point de vue des oxydes par rapport à nos expériences de Sieverts, à une température plus élevée, et à une teneur en éléments tensioactifs (oxygène, soufre) plus faible.*

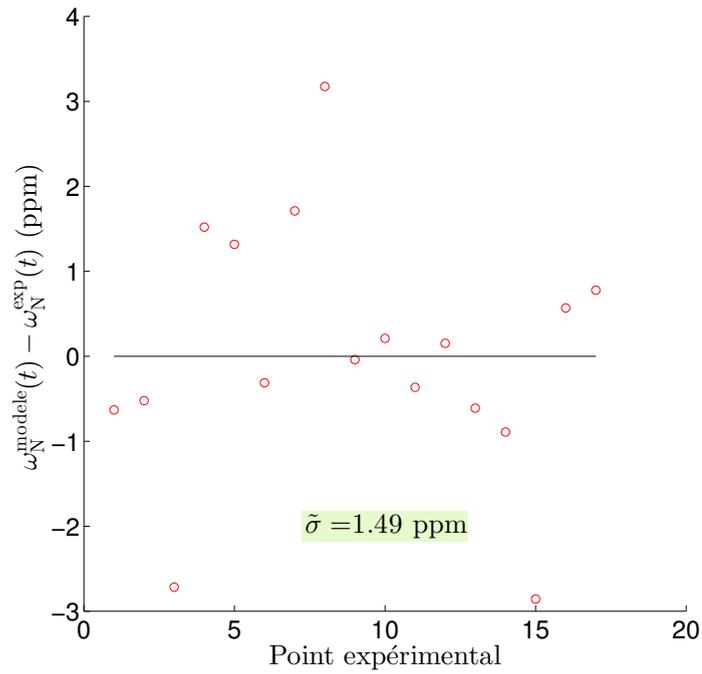
La figure 2.20 présente deux abaques créées à partir du modèle pour différentes teneurs initiales en azote. Elles permettent de visualiser rapidement les cinétiques de dénitruration, selon qu'on se fixe une durée limite de fusion ou au contraire une valeur visée du titre massique en azote. L'obtention d'une teneur en azote inférieure à 5 ppm en un temps raisonnable (moins de 6 h de fusion) nécessite d'enfourner une charge contenant moins de 12 ppm d'azote. En partant de 6 ppm d'azote, une élaboration de 5 h permet d'atteindre 3 ppm d'azote seulement, car le rapprochement de l'équilibre diminue l'efficacité de la dénitruration. On note qu'à une pression de 5  $\mu\text{bar}$ , le titre massique d'équilibre en azote est pratiquement nul. *Diminuer encore plus la pression ne permet donc pas d'accroître significativement l'écart à l'équilibre pour espérer dénitrurer plus rapidement. Pour atteindre des teneurs finales plus basses en azote, il conviendrait d'augmenter le coefficient cinétique de dénitruration ou le rapport  $S/m_{\text{tot}}$ , par exemple en générant de la cavitation par ultrasons.* Signalons enfin que la dénitruration dans le film liquide de l'électrode au cours du procédé VAR peut faire l'objet d'une modélisation similaire (annexe F).

## 2.7 Conclusion - récapitulatif

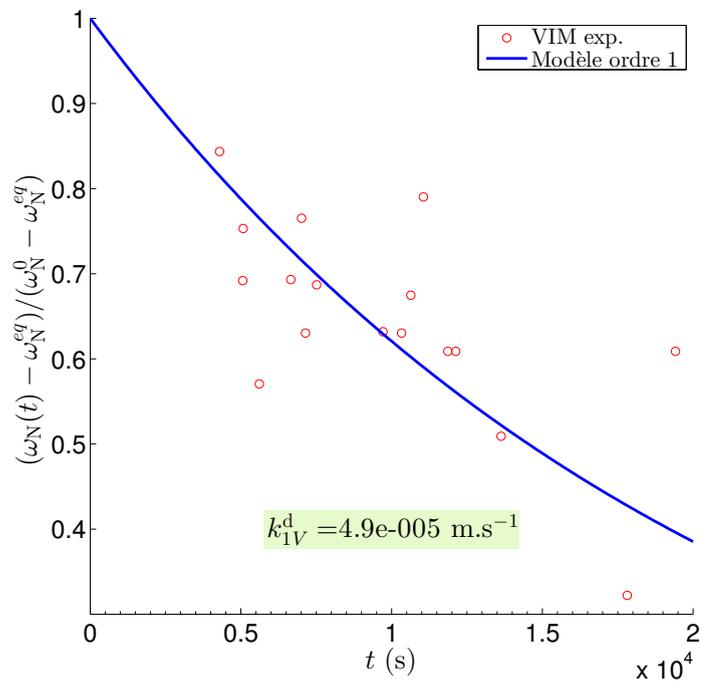
Les expériences de thermodynamique nous conduisent à proposer, pour l'alliage Durimphy, les valeurs suivantes :

- $K_{\text{N}}/\gamma_{\text{N}} = 3,15 \cdot 10^{-4}$  à 1510 °C (1783,15 K), avec une erreur ( $2\sigma$ ) de l'ordre de  $\pm 10\%$  sur la constante, et de  $\pm 15$  °C sur la température ;
- $K_{\text{TiN}}/(\gamma_{\text{N}}\gamma_{\text{Ti}}) = 1,5 \cdot 10^{-7}$  à 1510 °C (1783,15 K), avec une erreur ( $2\sigma$ ) de l'ordre de  $\pm 15\%$  sur cette constante, et de  $\pm 15$  °C sur la température.

Les expériences de cinétique sont plus délicates à interpréter, mais la plupart d'entre elles peuvent correctement être modélisées par une loi cinétique d'ordre 1. Les constantes diffèrent suivant le sens de la réaction. Lorsqu'aucune précipitation n'a lieu, la constante du modèle de

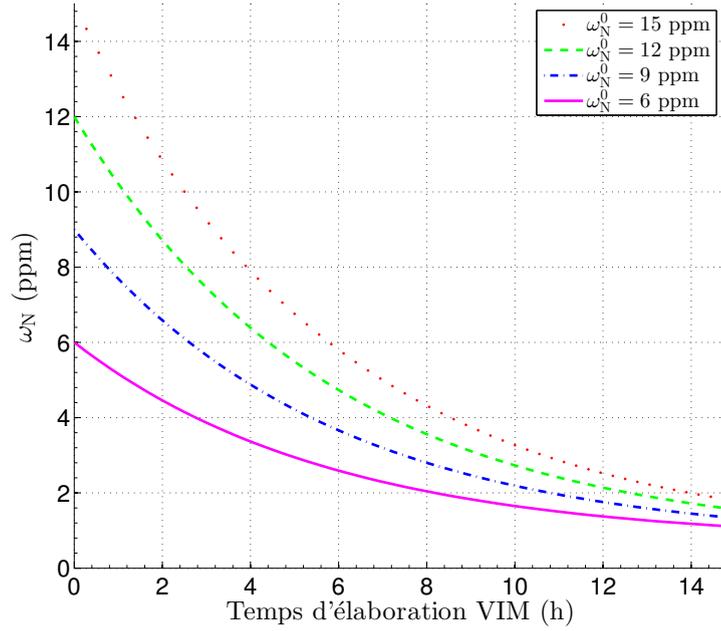


(a) Résultat de l'optimisation : écarts entre le modèle et les points expérimentaux

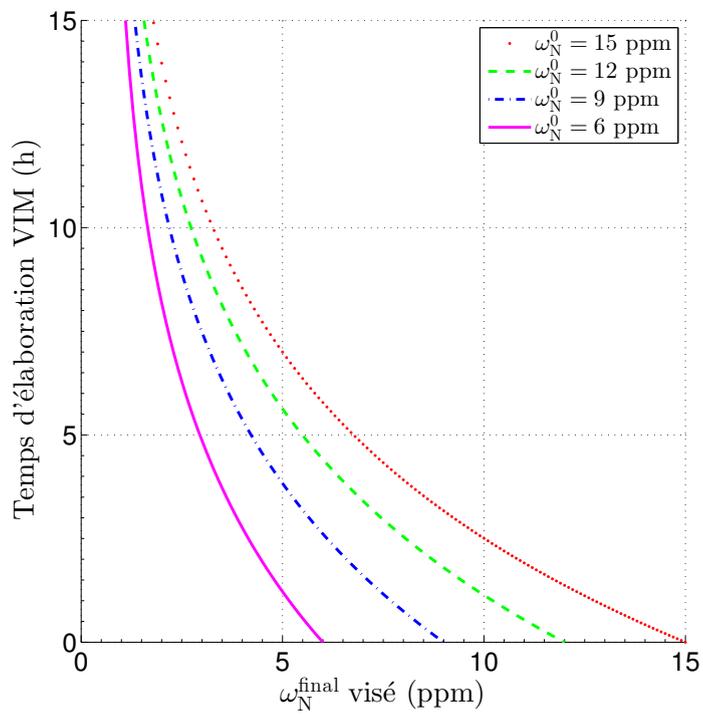


(b) Comparaison modèle et points expérimentaux

**FIGURE 2.19** – Application du modèle de dénitruration d'ordre 1 aux données du four VIM



(a) Abaque de dénitruration



(b) Abaque inversée

FIGURE 2.20 – Abaqués de dénitruration pour différents teneurs initiales en azote au four VIM

cinétique d'ordre 1 vaut :

- $k_1^n = 1,9 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$  en nitruration ( $\pm 50\%$ ), soit  $k_{1V}^n = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  avec  $\rho_{\text{acier}} = 7,6 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  à  $1510^\circ\text{C}$ ;
- $k_1^d = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$  en dénitruration ( $\pm 50\%$ ), soit  $k_{1V}^d = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  avec  $\rho_{\text{acier}} = 7,6 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  à  $1510^\circ\text{C}$ .

La cinétique de la réaction de précipitation a été modélisée très simplement avec une vitesse de croissance de la couche de TiN proportionnelle à la sursaturation. L'estimation expérimentale de ce paramètre conduit à la valeur de  $k_p = 7 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . La diffusivité apparente de l'azote au travers d'une couche de nitrure de titane flottant sur le métal liquide serait de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , sans grande précision. L'incertitude liée à ces deux coefficients est difficile à évaluer simplement : tout au plus peut-on dire qu'elle est encore supérieure à celle estimée pour les expériences d'absorption d'azote.

Le modèle de dénitruration a été utilisé avec succès pour décrire l'élaboration au four VIM industriel, en utilisant une constante cinétique un peu plus élevée valant  $k_1 = 3,6 \cdot 10^{-1} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette augmentation est probablement due à une meilleure propreté de la surface du bain et à des teneurs en soufre et oxygène plus faibles.

La teneur d'équilibre en azote étant d'ores et déjà pratiquement nulle, l'écart à l'équilibre ne peut pas être modifié par un abaissement de la pression régnant dans le four VIM. Pour augmenter la cinétique de dénitruration, il convient de jouer sur le rapport  $S/V$  et sur la valeur de la constante cinétique de la réaction de dénitruration, en abaissant les teneurs en éléments tensio-actifs comme l'oxygène et le soufre. En ce sens, réaliser une cavitation par ultrasons nous semble être une piste de recherche prometteuse.

## Chapitre 3

# Caractérisation microscopique d'un nitrure de titane

### 3.1 Introduction

Une observation au MET d'un TiN et de son germe a été effectuée à l'institut Jean Lamour. Cette technique permet d'observer à de très petites échelles l'interface entre les deux matériaux, et de déterminer les relations d'orientation.

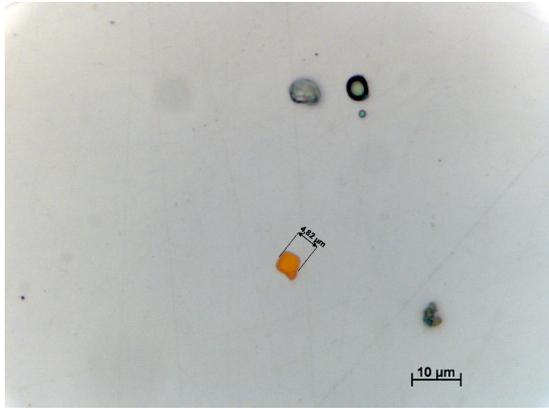
### 3.2 Caractérisations optiques, MEB puis lame FIB

Une plaquette parallélépipédique de section carrée de 50 mm de côté et 3,5 mm d'épaisseur a été prélevée sur une couronne laminée à chaud de la coulée de Durimphy M1310T (le « T » signifiant « tête » *a priori*). Le polissage a été effectué à Imphy selon la procédure courante, jusqu'à une érosion par poudre diamantée de 1  $\mu\text{m}$ . Cette étape est capitale puisqu'elle permet d'obtenir deux surfaces bien parallèles. L'observation est effectuée d'abord au microscope optique (figure 3.1), puis directement au MEB, sans enrobage supplémentaire.

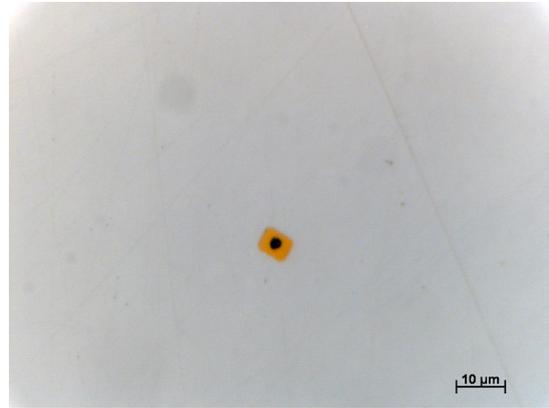
Au microscope optique, on distingue clairement les nitrures du reste de la matrice car ils prennent une couleur orangée sous la lumière blanche, tandis que la matrice métallique polie garde une teinte blanchâtre. La difficulté d'observation tient à leur petit nombre et à leur faible taille : la surface observée doit être assez importante, typiquement une centaine de  $\text{mm}^2$ , et la planéité suffisante pour pouvoir utiliser les forts grossissements. Les inclusions ne doivent pas non plus être confondues avec des traces d'éthanol, qui prennent une couleur irisée parfois trompeuse.

La morphologie des inclusions est toujours facettée, le plus souvent rectangulaire (figure 3.1(a)). Certaines observations montrent une particule sombre (figures 3.1(b) et 3.1(c)) de taille micrométrique accolée au nitrure, et que nous dénommerons germe par la suite. La différence de taille entre le germe et l'inclusion et un rapide calcul de probabilité de section d'observation nous a conduit à faire l'hypothèse qu'un germe est systématiquement présent au moment de la formation d'un nitrure de titane. L'inclusion de la figure 3.1(c) a été repérée par trois points de microdureté (figure 3.1(d)), puis observée au MEB (figure 3.2) sous une tension de 15 kV.

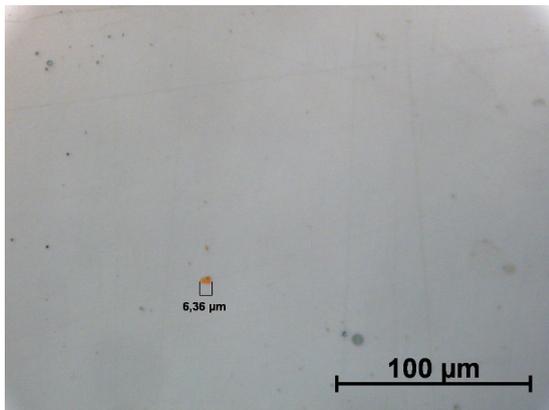
L'image en électrons secondaires (figure 3.2(a)) révèle bien la présence du TiN, de la matrice et d'une troisième phase accolée au nitrure. Un trou dans l'inclusion est visible sur sa partie gauche.



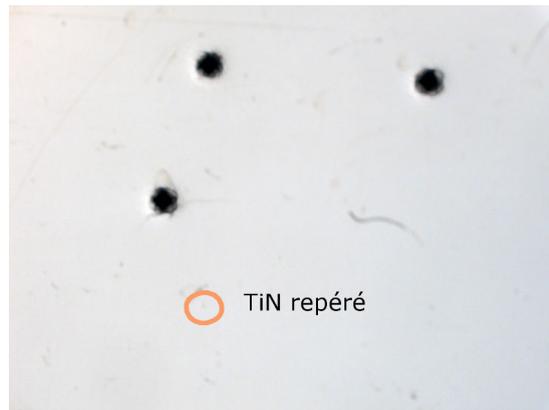
(a) Inclusion de TiN sans germe



(b) Inclusion de TiN avec germe

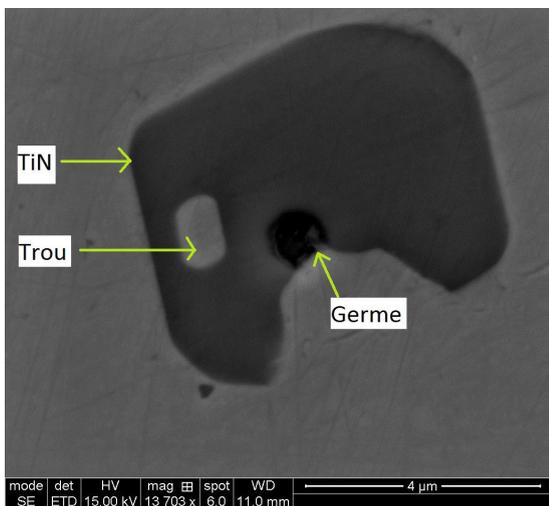


(c) Inclusion de TiN avec germe, choisie pour l'étude

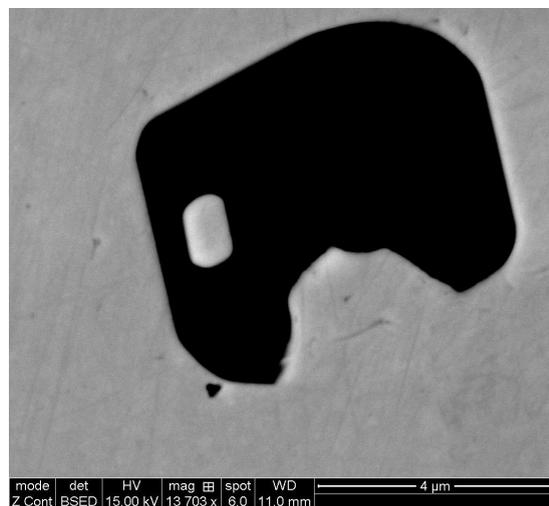


(d) Repérage du TiN par 3 points de microdureté

**FIGURE 3.1** – Observation d'inclusions de TiN sur la coulée M1310T



(a) Observation en SE



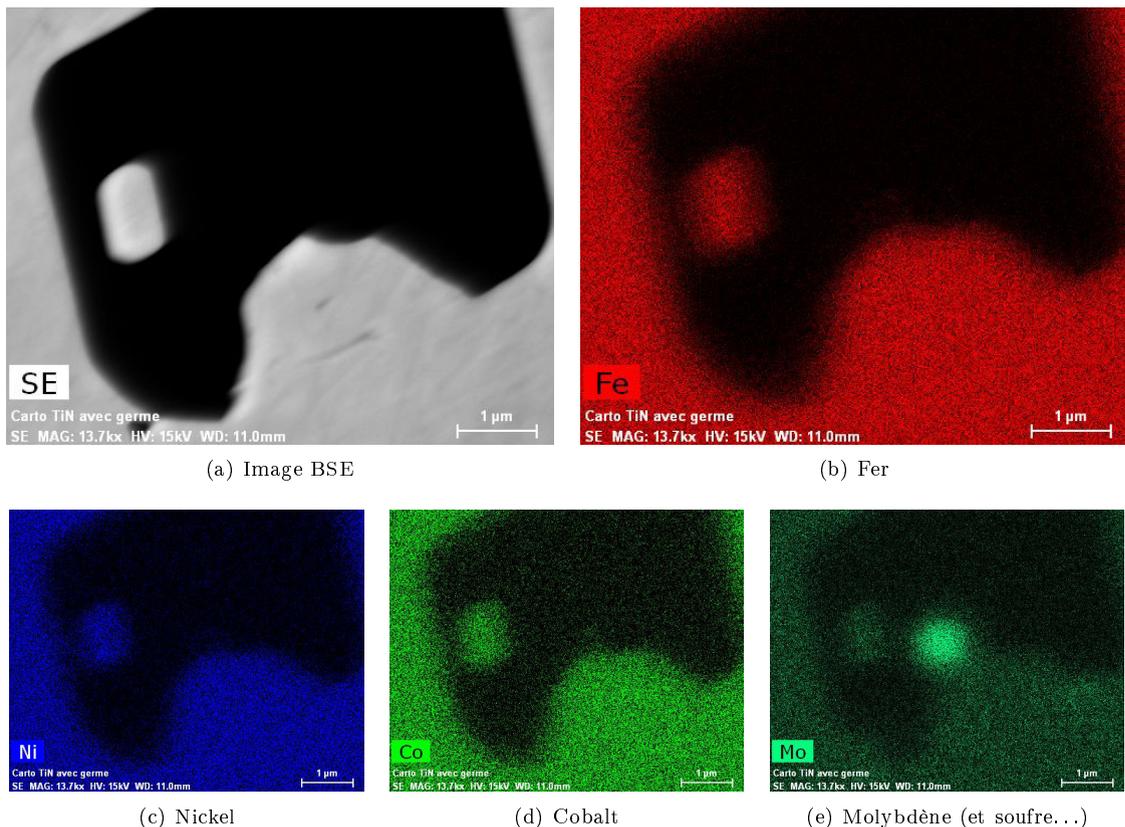
(b) Observation en BSE

**FIGURE 3.2** – Observations MEB, détecteurs d'électrons secondaires et d'électrons rétro-diffusés

L'image des électrons secondaires est normalement indicatrice d'un contraste topographique de la surface, même si elle est également sensible au contraste chimique de phase. L'image en électrons rétro-diffusés (figure 3.2(b)) est, quant à elle, caractéristique du contraste chimique entre phases. On repère clairement le nitrure par rapport à la matrice, mais le germe n'est plus distinguable aisément. Cette absence s'explique soit par la faible extension dans la direction normale à l'image du germe (d'où un faible volume par rapport à la poire d'interaction électronique), soit par des numéros atomiques moyens des phases proches entre le nitrure et le germe, ce qui conduirait à un contraste nul entre les deux.

La nature chimique de l'inclusion a été confirmée qualitativement par un dosage par spectrométrie des rayons X (EDX). Les atomes d'azote et de titane possèdent des raies d'émission très proches : un dosage précis nécessite d'interpréter les spectres par rapport à des témoins, ce qui a été fait dans un autre cadre. Cependant, la détection d'une teneur atomique en titane supérieure à 30% peut être considérée comme une indication sûre de la présence d'un nitrure de titane.

Une cartographie des teneurs massiques de tous les éléments de l'alliage a été réalisée. La figure 3.3 présente les éléments de la matrice Fe, Ni, Co et Mo qui ne rentrent pas en jeu dans la composition de l'inclusion et donc par contraste, délimitent en sombre la forme de l'inclusion. Une certaine ségrégation du Mo est apparemment visible au niveau du germe : cet effet s'explique en fait par des raies du soufre et du molybdène confondues. La figure est donc trompeuse.



**FIGURE 3.3** – Mise en évidence des éléments constitutifs de la matrice

La figure 3.4 présente la cartographie des éléments majoritaires de l'inclusion. Le nitrure est très bien marqué par les teneurs en titane. On distingue bien le trou dans le nitrure, et la teneur plus faible (quoique non nulle) au niveau du germe. Les cartographies révèlent au moins deux phases

dans le germe : l'une constituée de calcium, de soufre; l'autre constituée d'aluminium.

Il a été décidé de découper une lame mince dans le nitrure, incluant le germe, pour pouvoir ensuite observer précisément les deux objets au microscope électronique à transmission. L'opération a été réalisée à la plateforme technologique de caractérisation des matériaux de Grenoble INP par Florence Robaut (CMTC). La zone sélectionnée (figure 3.5(a)) est un rectangle de 12  $\mu\text{m}$  sur 2  $\mu\text{m}$  contenant le germe. Elle a été recouverte d'une pellicule protectrice amorphe (figure 3.5(a)). Le faisceau ionique est utilisé pour déblayer les parois de chaque côté du rectangle, puis pour prélever la lame. On distingue bien le germe et le nitrure sur l'un des côtés (figure 3.5(b)). La lame est amincie pour former un prisme à base triangulaire, la plus faible épaisseur (50 nm) se situant au niveau du germe et de l'inclusion.

### 3.3 Caractérisation du TiN et des germes au MET

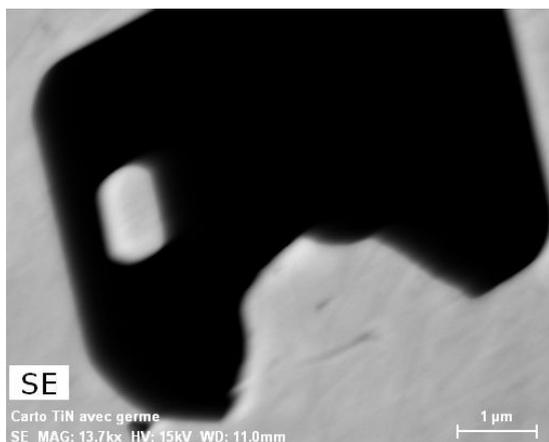
Le microscope électronique à transmission génère un faisceau d'électrons accélérés sous une tension de 200 kV qui va traverser l'échantillon et diffracter. Le faisceau est focalisé grâce à des lentilles électromagnétiques, et diffracte au travers de l'échantillon, et est recueilli sur un écran phosphorescent. Un diaphragme permet de sélectionner le faisceau transmis. La détection des électrons transmis produit une image en nuances de gris, dite en champ clair, dont la teinte est proportionnelle au nombre d'électrons reçus. Un réglage différent fournit le cliché de diffraction de la région observée, permettant d'en déduire l'orientation cristallographique de la phase sélectionnée.

Toutes les observations qui suivent ont été réalisées et exploitées par Sylvie Migot (IJL) et Moukrane Dehmas (IJL). Les micrographies des figures 3.6(a) et 3.6(b) montrent des vues d'ensemble en champ clair de la lame mince et de l'inclusion. Le nitrure de titane apparaît en tons plus clairs par rapport à la matrice. Aucune macule n'a été détectée dans l'inclusion, qui forme une phase monocristalline.

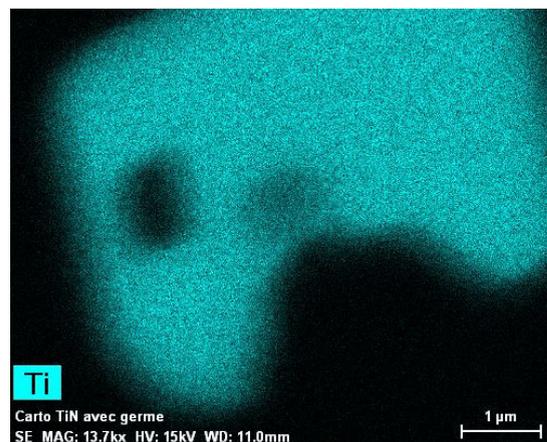
L'indexation du cliché de diffraction en SAED (« selected area electron diffraction », sélection d'aire de diffraction d'électrons) sur le nitrure de titane montre un plan (001) du réseau réciproque (figure 3.6(c)).

Une observation rapprochée de la zone du germe montre une excavation à peu près cylindrique (figures 3.8(a) et 3.8(b)). Tout porte à croire que la majeure partie du germe s'est détachée durant la préparation finale de la lame mince. Il reste cependant deux lambeaux sur le côté droit qui peuvent être utilisés pour l'analyse. Une cartographie EDX démontre bien la présence de deux phases différentes dans le germe (figure 3.7). La micrographie en champ clair en axe de zone (figure 3.8(b)) met clairement en évidence la présence de deux phases A et B dans le germe. Un dosage par EDX centré sur chacune de ces phases révèle qu'il s'agit dans la phase A d'un oxysulfure de calcium de type  $\text{Ca}(\text{O},\text{S})$  (figure 3.8(c)), et dans la phase B d'un spinelle presque parfait, de formule chimique  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (figure 3.8(d)). D'après son cliché de diffraction (figure 3.9(b)), l'oxysulfure de calcium se rapproche plus d'un sulfure que d'un oxyde, et sera donc par la suite désigné comme CaS. Les autres fragments du germe sont trop petits pour pouvoir être analysés correctement.

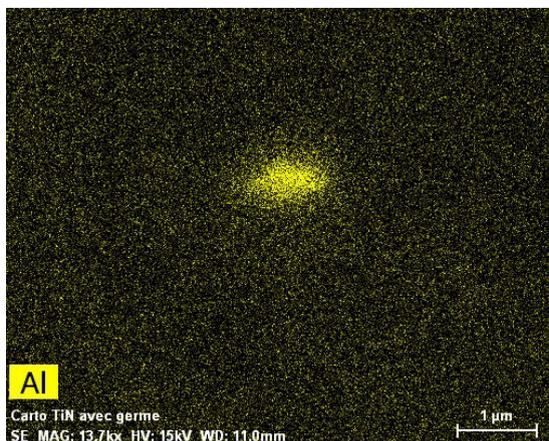
Ces observations confirment de manière certaine le fait que deux phases étaient visibles sur les cartographies EDX réalisées auparavant au MEB. Un cliché de diffraction a été pris sur chaque germe et sur une zone du nitrure à proximité des germes, *dans les mêmes conditions de diffraction*, c'est-à-dire sans tilter l'échantillon entre les clichés. Le repérage des aires sélectionnées pour les clichés de diffraction est indiqué par un cercle rouge sur les figures 3.9(a), 3.9(c) et 3.9(e); les clichés de diffraction correspondants sont placés en vis-à-vis (figures 3.9(b), 3.9(d) et 3.9(f)). L'indexation



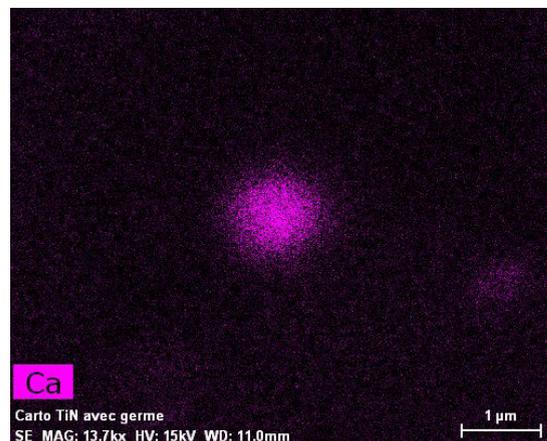
(a) Image BSE



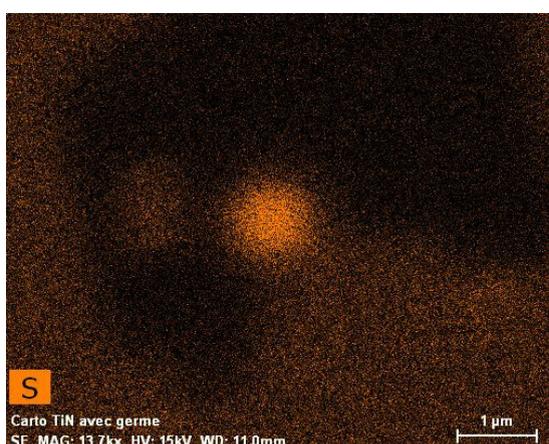
(b) Titane



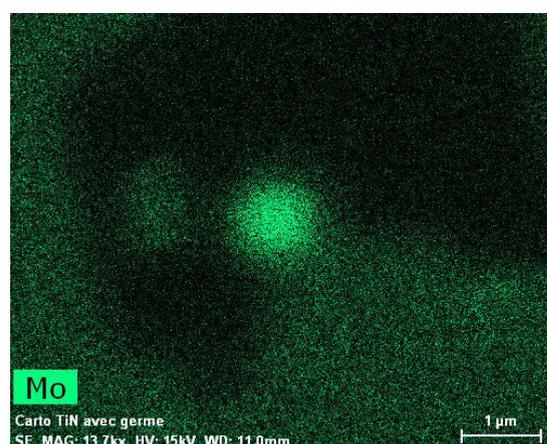
(c) Aluminium



(d) Calcium

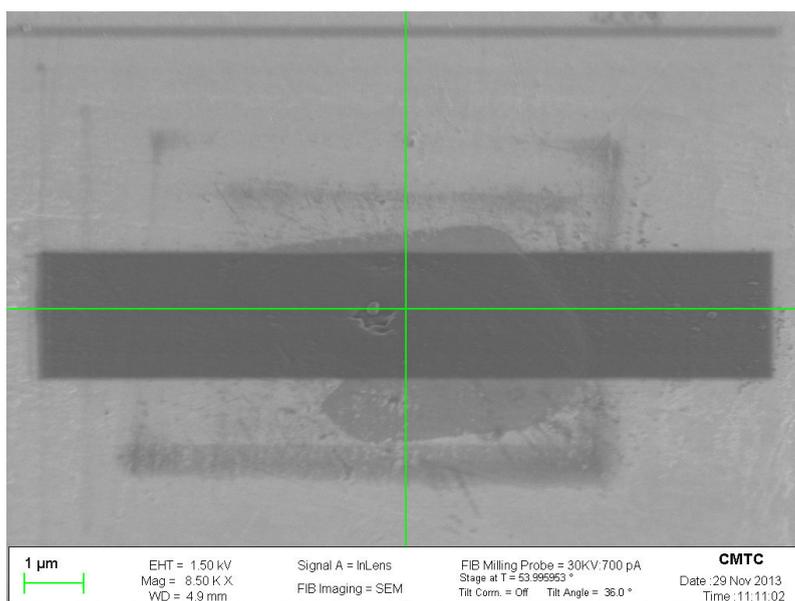


(e) Soufre

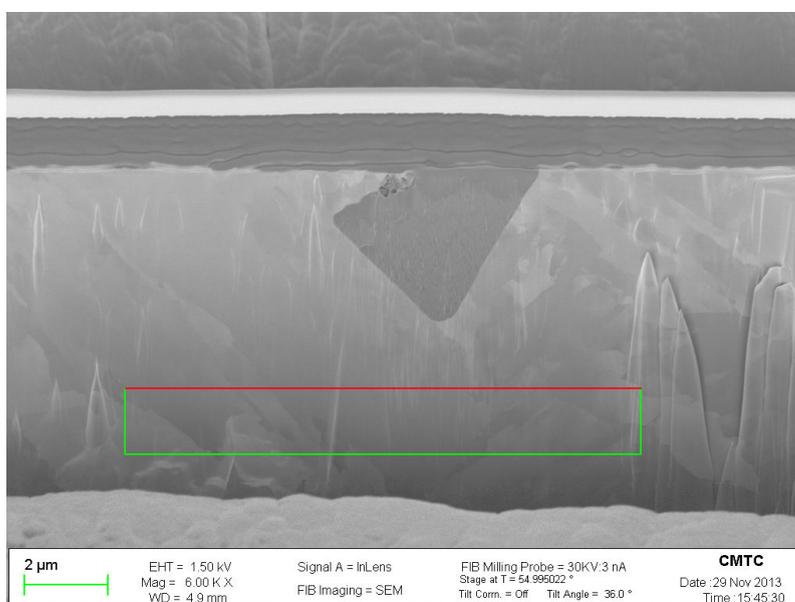


(f) Molybdène

FIGURE 3.4 – Mise en évidence des éléments constitutifs du nitrure et du germe

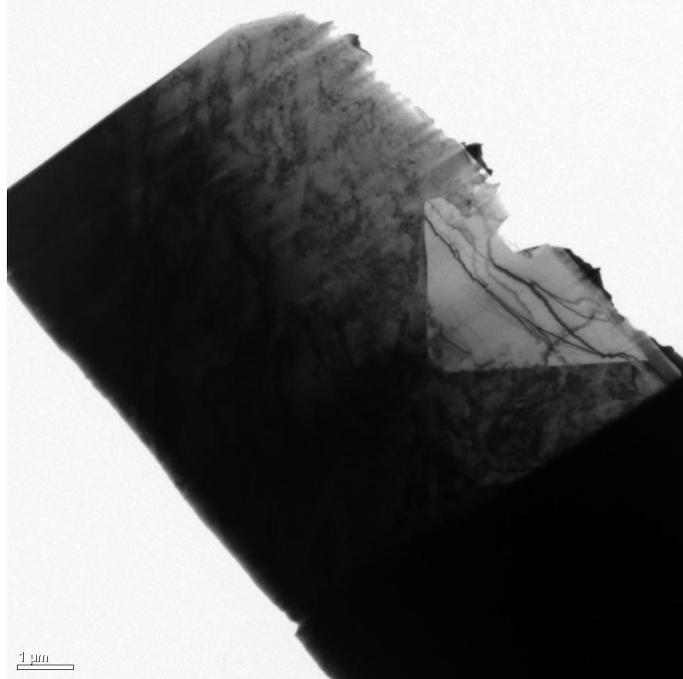


(a) Sélection de la zone de découpe et dépôt protecteur

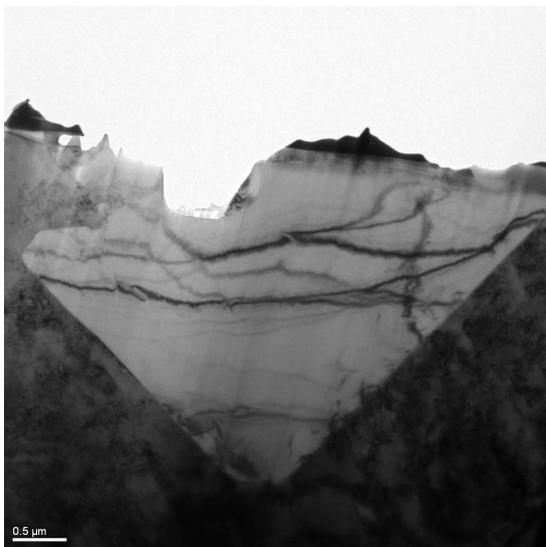


(b) Ablation de matière de côté - Face de la future lame mince

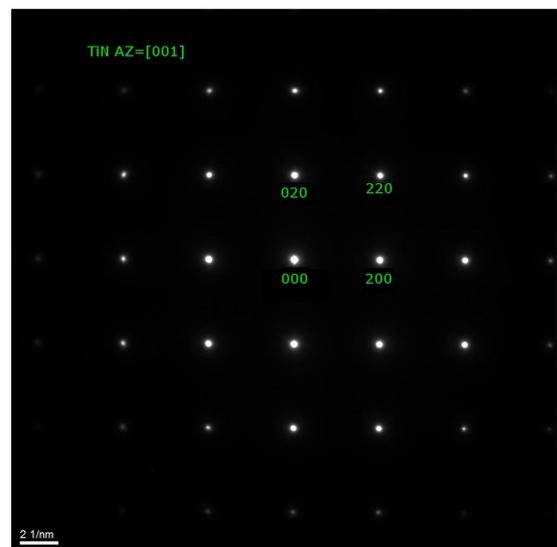
**FIGURE 3.5** – Préparation de la lame mince par FIB. Photos CMTC.



(a) Vue d'ensemble de la lame FIB



(b) Centrage sur le TiN



(c) Cliché de diffraction en axe de zone sur le TiN

**FIGURE 3.6** – Vues en champ clair de la lame mince et clichés de diffraction. On distingue nettement le TiN par rapport à la matrice. La structure cristalline du TiN est cubique face centrée.

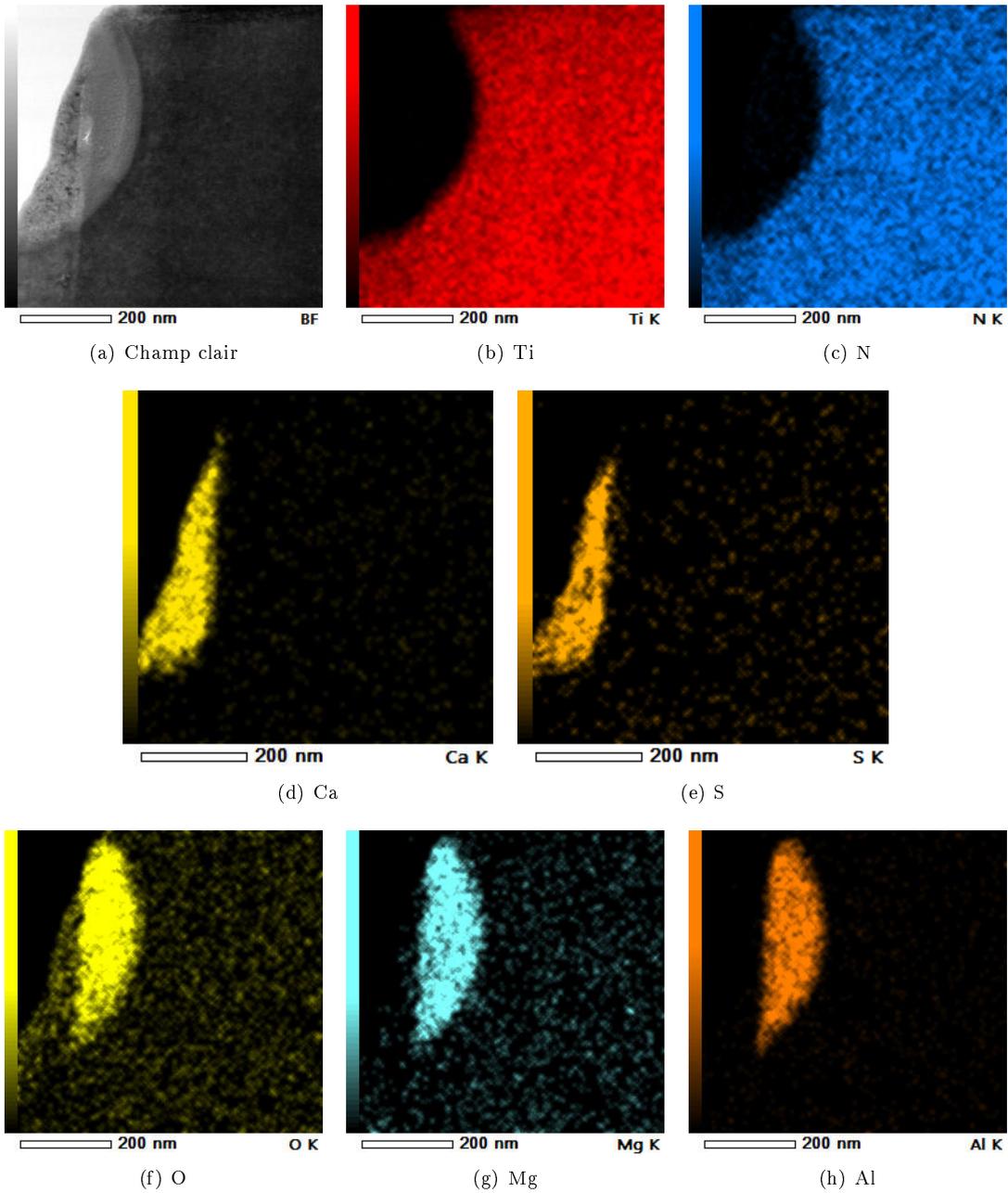
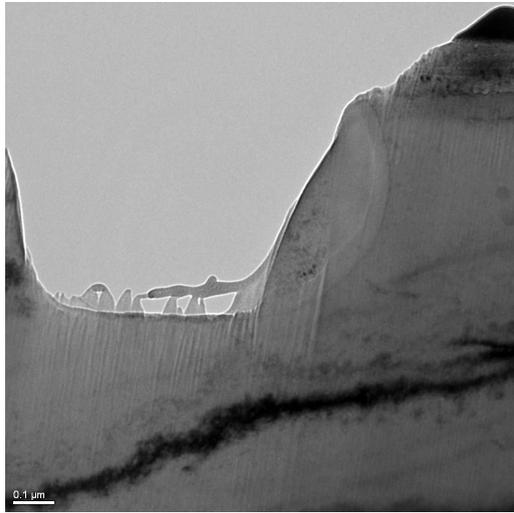
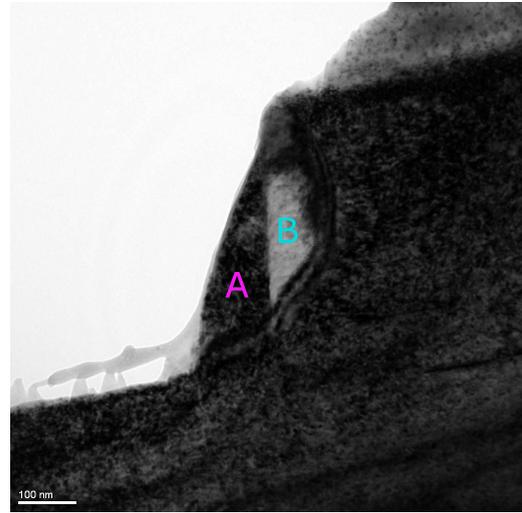


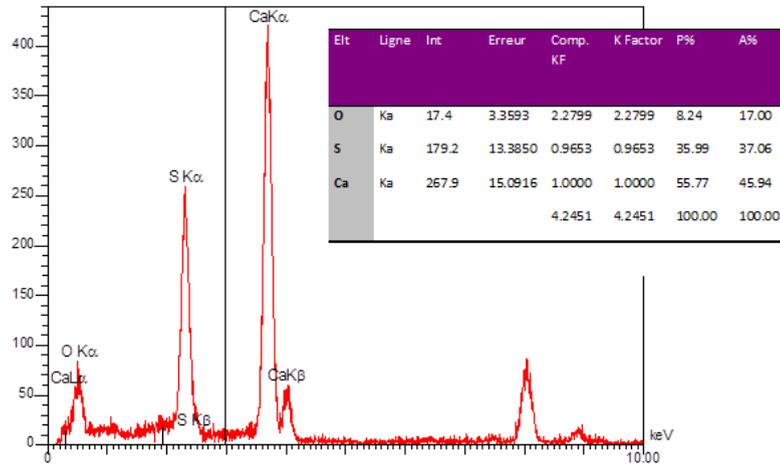
FIGURE 3.7 – Cartographies EDX au MET ARM sur le germe et le TiN.



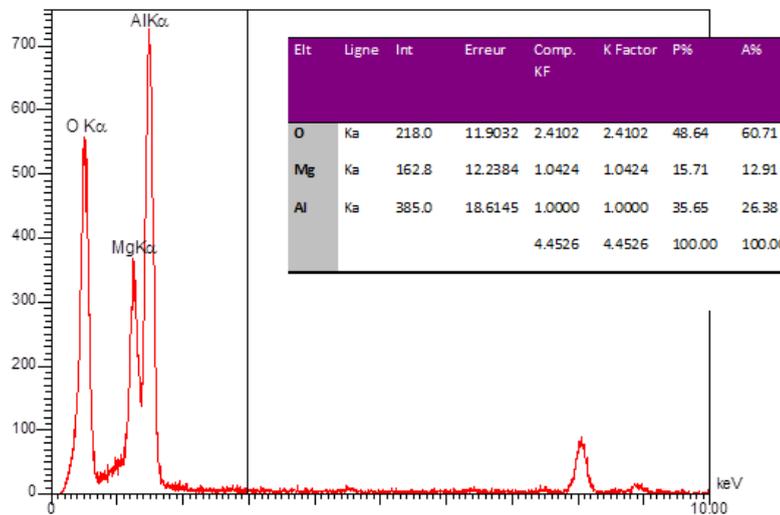
(a) Champ clair



(b) Champ clair après orientation en axe de zone



(c) EDX germe A : Ca(O,S)



(d) EDX germe B : MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

FIGURE 3.8 – Vues en champ clair des germes. Analyses EDX.

de ces clichés permet d'affirmer que les germes de sulfure de calcium et de spinelle cristallisent eux-aussi dans le système cubique à faces centrées.

Sans changer l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau d'électrons, un cliché de diffraction est pris sur une aire englobant les deux germes et le nitrure de titane (figure 3.10(a)). On obtient une superposition des clichés précédents (figure 3.10(b)), avec un même angle d'observation pour les trois phases diffractantes.

Ce cliché commun de diffraction de la figure 3.10(b) indique directement à l'observateur que les directions cristallographiques [111] du TiN, du CaS et du spinelle sont parallèles. Par ailleurs, les taches associées aux plans du TiN et du spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  sont parfaitement alignées, ce qui prouve que tous les plans de ces phases sont parallèles deux à deux. Concernant le CaS, la tache du plan  $(02\bar{2})$  n'est pas tout à fait alignée avec celle du plan  $(02\bar{2})$  du TiN. L'angle de rotation autour de la direction cristallographique [111], qui permet de passer d'une phase à l'autre, vaut  $4^\circ$  dans les espaces réciproques et réels.

Cette relation d'orientation entre le spinelle, le sulfure de calcium et le nitrure de titane suggère que la croissance de deux des phases a eu lieu par épitaxie à partir d'une phase primaire. Vu les produits de solubilité calculés dans le Durimphy liquide (annexe B), le spinelle est la phase la plus stable des trois. On peut donc penser qu'elle a servi de germe au sulfure de calcium et au nitrure de titane.

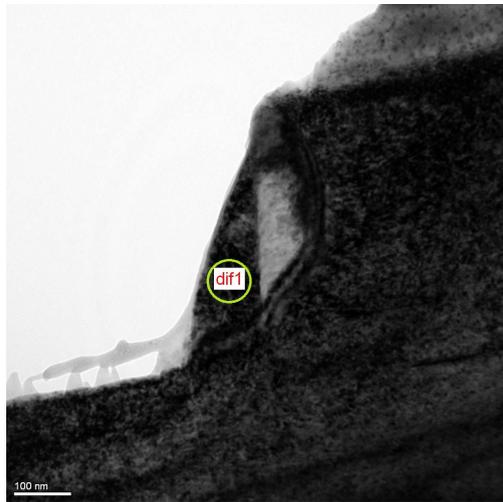
Plusieurs clichés de diffraction ont pu être pris sur des grains de matrice proches de l'inclusion, mettant en évidence une structure cristallisée cubique face centrée. Il s'agit de martensite. Aucune relation d'orientation n'a pu être mise en évidence entre le nitrure et un grain contiguë de la matrice martensitique, comme la figure 3.11 le montre. Lorsque le TiN est placé en position de diffraction selon l'axe [111] (figure 3.11(b)), les grains adjacents de la matrice ne présentent pas de cliché de diffraction similaire (figures 3.11(d) et 3.11(f)).

Ce constat plaide pour un déroulement de la germination en phase liquide, entre les bras des dendrites. En effet, la précipitation en phase solide aurait engendré des inclusions ayant la même orientation que les grains de solide. De même, si des nitrures avaient été présents avant la solidification et avaient servi de germe à la cristallisation de la phase solide, une relation d'orientation aurait dû marquer ce phénomène. Ces conclusions doivent cependant être nuancées par le fait que l'austénite initiale a subi des changements allotropiques lors des traitements thermiques, et un écrouissage important pendant le laminage. Une éventuelle relation d'orientation a donc pu être perdue.

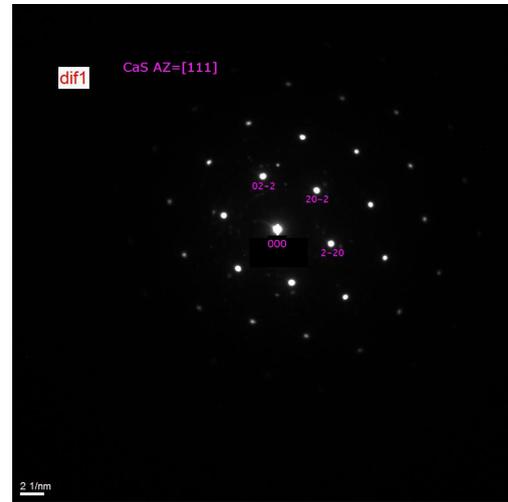
## 3.4 Conclusion

L'observation au microscope optique d'une plaquette industrielle issue de la coulée M1310T après le laminage à chaud montre la présence de quelques nitrures de titane, généralement accompagnés d'un germe noir. L'utilisation du MEB permet de confirmer la nature chimique de ces inclusions, et de mettre en évidence un germe contenant du calcium, du soufre, et de l'aluminium. Une lame mince a été prélevée au niveau du germe et du nitrure par sonde ionique focalisée (FIB).

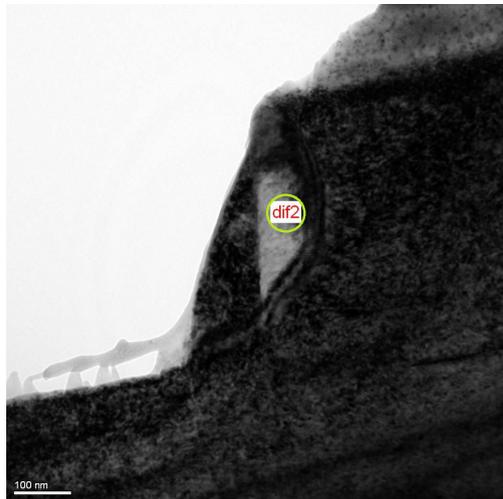
L'observation au microscope électronique à transmission fournit des informations de structure très précises sur cette inclusion. Le germe est composé d'un assemblage de deux phases différentes : l'une s'apparente à un sulfure de calcium CaS, l'autre est un spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Le germe comme le nitrure cristallisent tous les trois dans un système cubique à faces centrées. Un cliché de diffraction commun aux trois phases met en évidence une relation d'orientation : les axes [111] du TiN, du



(a) Sulfure de Ca



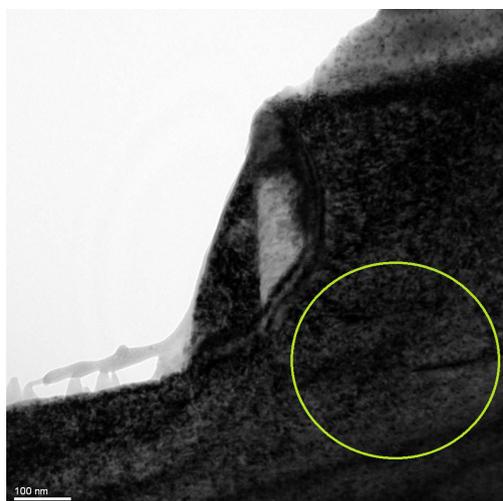
(b) Microdiffraction CaS



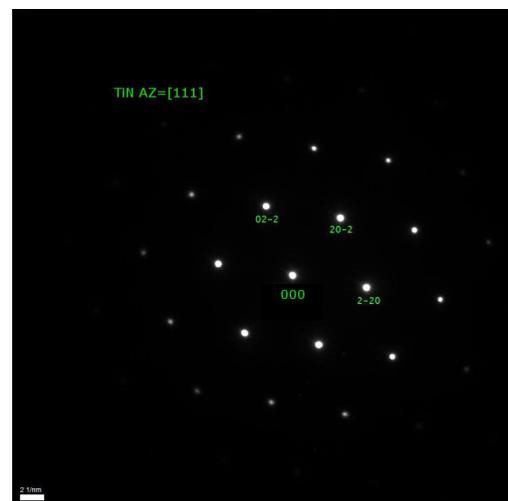
(c) Spinnelle  $MgAl_2O_4$



(d) Microdiffraction  $MgAl_2O_4$

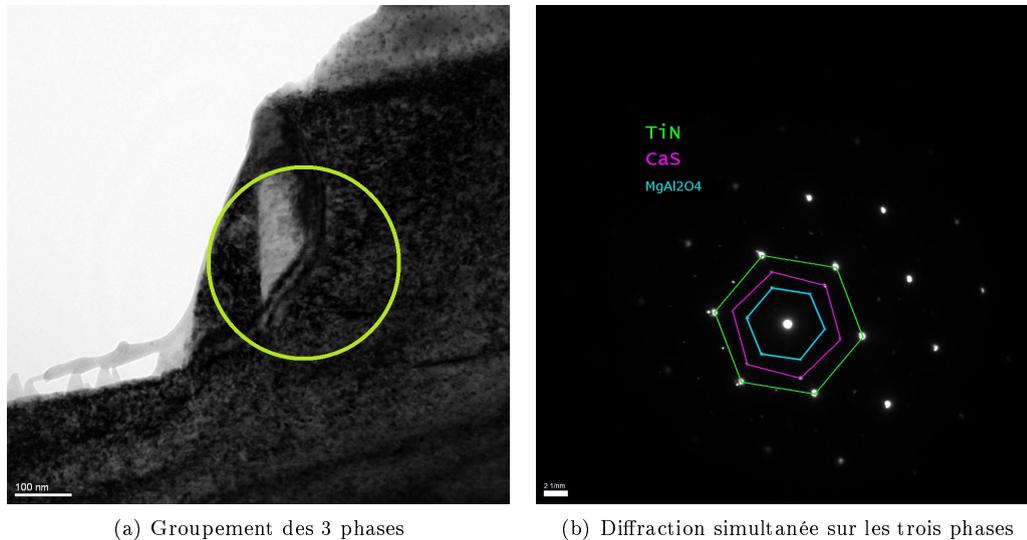


(e) TiN



(f) Microdiffraction TiN

**FIGURE 3.9** – Caractérisation séparée de chaque phase : sulfure de calcium, spinelle et nitrure de titane.



**FIGURE 3.10** – Mise en évidence des relations d'orientation entre ces trois phases.

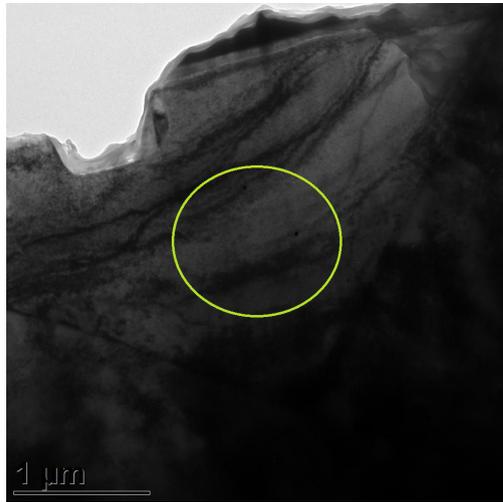
CaS et du spinelle sont parallèles. Les plans du TiN et du spinelle sont parfaitement parallèles deux à deux. Un angle de rotation de  $4^\circ$  autour de la direction cristallographique [111] permet de passer du sulfure de calcium au nitrure de titane et au spinelle.

Cette relation d'orientation suggère une formation du sulfure de calcium sur le spinelle avec une faible désorientation, et une croissance épitaxiale du nitrure de titane à partir du spinelle. Cette analyse affermit ainsi l'hypothèse d'une germination hétérogène des inclusions de nitrure de titane sur des germes de type oxydes ou sulfures.

Aucune relation d'orientation n'a pu être mise en évidence entre le nitrure précipité et la matrice adjacente. Ce constat suggère plutôt une précipitation du nitrure en phase liquide, indépendamment de l'orientation des dendrites. Cette interprétation doit cependant être nuancée par le fait que les opérations de laminage et les transformations allotropiques de la matrice ont pu modifier les orientations initiales vis-à-vis du nitrure.

## Remerciements

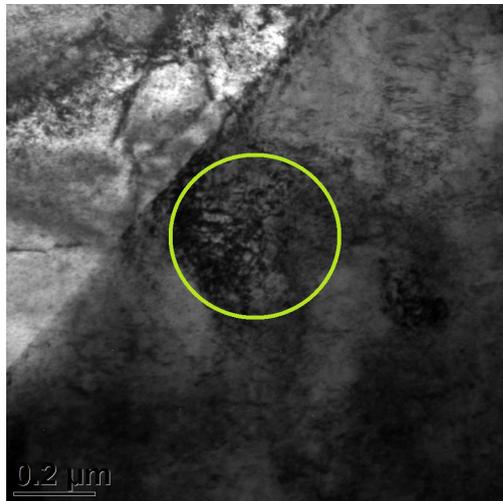
L'ensemble des observations au microscope électronique à transmission ont été réalisées et interprétées par Sylvie Migot (IJL), que je remercie vivement pour son aide. Moukrane Dehmas (IJL) est également remercié pour sa participation. La lame FIB a été réalisée par Florence Robaut (CMTC, INP Grenoble).



(a) Inclusion TiN



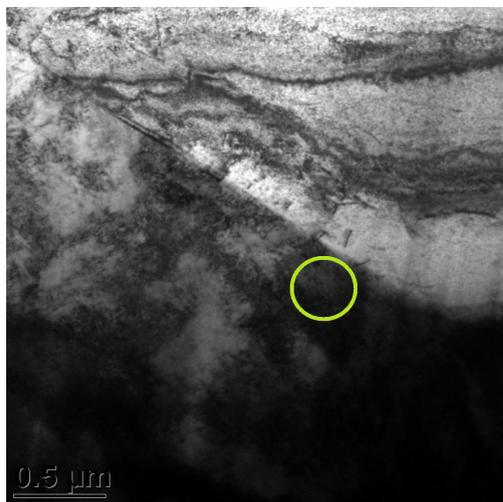
(b) Diffraction TiN



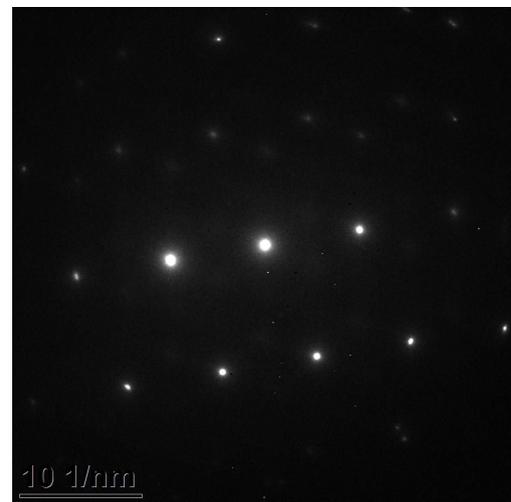
(c) Grain matrice droite



(d) Diffraction matrice droite



(e) Grain matrice gauche



(f) Diffraction matrice gauche

**FIGURE 3.11** – Caractérisation du TiN et des grains de la matrice proches du TiN, même position de l'échantillon : aucune relation d'orientation



# Chapitre 4

## Calculs exploratoires *ab initio*

### 4.1 Introduction : intérêt du projet

La précipitation des nitrures de titane dans le Durimphy intervient à haute température durant la solidification de l'alliage. On a montré dans le chapitre précédent que cette précipitation s'effectuait sur des germes de différente nature : spinelle, sulfure de calcium (entre autre). Le fait que la germination ait lieu de manière préférentielle sur certains germes n'est pas bien compris : la nature hétérogène de la précipitation des nitrures de titane est rapportée dans de nombreuses expériences [63, 71–76], sans être véritablement expliquée.

La théorie de la germination hétérogène fait intervenir la taille du germe et l'énergie de surface entre le germe et le TiN. Plus cette énergie est faible, meilleure est l'affinité entre les deux composés. Par ailleurs, les liaisons chimiques entre un atome unique adsorbé et une surface peuvent être caractérisées par l'énergie requise pour les briser. On se propose d'étudier théoriquement l'énergie de surface entre TiN et MgO ainsi que les énergies d'adsorption des différents atomes constitutifs des germes sur la surface (111) du TiN. Les calculs sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité, et réalisés grâce au logiciel VASP 5.3.2 [77–80].

On détermine tout d'abord le paramètre de maille théorique de TiN et des germes de type CaO, CaS, MgO et MgS. Ces structures sont toutes cubiques à faces centrées. On évalue ensuite l'énergie théorique de surface (111) du TiN avec le vide, puis de la surface (111) du TiN avec la surface (111) de MgO. Les calculs des tensions interfaciales entre le TiN et les autres oxydes ou sulfures n'ont pas pu être menés à terme du fait des différences de paramètres de maille entre le TiN et ces germes : la structure atomique de l'interface n'est alors pas connue précisément.

L'implantation d'atomes de Mg, O, S, ou Ca à différentes positions sur une surface (111) de TiN est étudiée pour deux types de terminaison (plan de titane ou d'azote). Ces calculs complémentaires d'énergies d'adsorption mettent en évidence des affinités entre atomes métalliques et oligo-éléments.

On fait remarquer d'emblée que, outre la prise en main du logiciel VASP et l'interprétation des calculs, la principale difficulté d'une telle approche consiste à imaginer comment s'organisent les atomes au niveau de l'interface et à modéliser correctement les structures cristallographiques.

## 4.2 Aspects théoriques du calcul *ab initio*

### 4.2.1 Théorie

En mécanique quantique, l'état des électrons d'un atome est modélisé par l'équation de Schrödinger (éq. 4.1). Cette équation peut être résolue de manière analytique pour l'atome d'hydrogène. Dans des cas plus complexes, et *a fortiori* pour un cristal, il est nécessaire de recourir à des approximations [81].

$$H\Psi = \left[ -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E\Psi \quad (4.1)$$

Dans l'équation 4.1,  $H$  représente l'opérateur hamiltonien,  $m$  la masse d'un électron,  $M$  la masse d'un noyau,  $\vec{r}_i$  la position d'un électron  $i$ ,  $\vec{R}_I$  la position d'un noyau  $I$ ,  $\Psi$  la fonction d'onde pluri-électronique du système et  $E$  son énergie. Le premier terme de l'hamiltonien correspond à l'énergie cinétique des électrons, le deuxième à celle des noyaux, le troisième au potentiel de l'interaction noyaux-électrons, le quatrième à celui de l'interaction électrons-électrons et le cinquième au potentiel d'interaction noyaux-noyaux  $E_{II}$ .

Une première approximation consiste à supposer que les noyaux sont fixes car  $m \ll M$ . Cette approximation porte le nom d'approximation de Born-Oppenheimer. Le terme d'interaction entre les noyaux devient ainsi constant. L'équation se transforme en :

$$H\Psi = \left[ -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_{II} \right] \Psi = E\Psi \quad (4.2)$$

Par convention, on notera  $E_c$ ,  $V_{\text{ext}}$  et  $U$  respectivement l'énergie cinétique des électrons, le potentiel externe des noyaux ressenti par les électrons, et le potentiel d'interaction électron-électron.

Plusieurs méthodes existent pour résoudre l'équation de Schrödinger pluri-électronique, dont la méthode dite de la DFT, qui fait appel à la notion de densité électronique pour décrire le système [82, 83]. Cette grandeur décrit la probabilité de trouver un électron parmi les  $N$  électrons du système dans un élément de volume  $d\vec{r}$  centré sur la position  $\vec{r}$ , avec comme origine le barycentre des noyaux.

Traditionnellement, la résolution de l'équation de Schrödinger connaissant le potentiel externe permet de déterminer les fonctions d'ondes, qui sont ensuite utilisées pour le calcul de la densité d'état :  $V_{\text{ext}} \Rightarrow \Psi_i \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow n_0$ . Le premier théorème de Hohenberg et Kohn affirme que la densité d'état d'une particule dans son état fondamental détermine complètement à une constante additive près le potentiel externe appliqué à cette particule :  $n_0 \Rightarrow V_{\text{ext}}$ . Il y a donc équivalence [82, 83] :  $V_{\text{ext}} \Leftrightarrow n_0$ .

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn affirme que pour tout potentiel externe  $V_{\text{ext}}$ , il existe une fonctionnelle universelle  $E[n]$  exprimant l'énergie du système en fonction de la densité électronique  $n(r)$  (cf. principe variationnel en mécanique quantique). Pour chaque potentiel  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, et la densité  $n(\vec{r})$  qui lui est associée correspond à la densité exacte  $n_0(\vec{r})$  de l'état fondamental [82, 83].

La méthode de la DFT consiste donc à déplacer le problème : au lieu de résoudre l'équation de Schrödinger directement pour trouver les niveaux d'énergie du système et les fonctions d'onde

associées, on représente l'énergie du système comme une fonctionnelle particulière de la densité électronique. On minimise cette fonctionnelle, le minimum étant l'énergie de l'état fondamental, et l'argument du minimum correspondant à la densité électronique de l'état fondamental. Tout le problème de la DFT consiste à choisir correctement la fonctionnelle à minimiser, de manière à ce que la densité électronique obtenue corresponde bien au potentiel externe du système à étudier. En particulier, la fonctionnelle associée au terme croisé d'énergie cinétique électrons-électrons ne possède pas d'expression analytique. On contourne cette difficulté en remplaçant le terme d'énergie cinétique pluri-électronique par un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe  $V_S$  qui contient l'information sur les interactions entre électrons :

$$E_c[n] = E_S[n] + V_S \quad (4.3)$$

Le potentiel  $V_S$  est défini de manière à prendre en compte les termes d'interaction :

$$V_S = V_{\text{ext}} + U + (E_c - E_S) \quad (4.4)$$

En pratique, ce potentiel est donné par :

$$V_S = V_{\text{ext}} + \int \frac{n_s(\vec{r})n_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V_{\text{XC}}[n_s(\vec{r})] \quad (4.5)$$

Le premier terme correspond au potentiel externe créé par les noyaux, le deuxième est appelé potentiel de Hartree et exprime l'interaction coulombienne classique entre paire d'électrons. Le dernier terme est le potentiel d'échange-corrélation et contient, outre l'échange et la corrélation électronique, les corrections à l'énergie cinétique. Celles-ci ne sont pas connues exactement, et le choix d'une fonction d'échange corrélation approximée constitue l'une des principales approximations en DFT [82, 83].

Comme on peut l'observer dans l'équation 4.5, le potentiel électronique est couplé à la densité électronique. Cette approche conduit donc à des schémas de calcul itératifs : en partant d'une valeur de départ arbitraire, les valeurs de densité  $n_s$  et de potentiel  $V_S$  sont calculées en boucle jusqu'à la convergence. Il s'agit de la méthode du champ auto-cohérent. On minimise à chaque fois la fonctionnelle obtenue pour atteindre la densité électronique  $n_0$  du système et l'énergie de l'état fondamental du système  $E_0$  [82]. L'usage de pseudo-potentiels permet de diminuer les temps de calculs en ne réalisant les calculs que pour les électrons de valence, les électrons de cœur étant « gelés » dans une configuration donnée. En effet, les propriétés physiques que l'on étudie dépendent uniquement des électrons de valence.

## 4.2.2 Présentation des calculs VASP

Le logiciel VASP réalise les calculs dans l'espace réciproque (ondes planes et transformée de Fourier rapide). Il permet entre autre de déterminer l'énergie fondamentale d'une structure périodique. Comme on a pu le voir, le calcul de DFT est basé sur une série d'approximations conduisant à la résolution d'une équation de Schrödinger mono-électronique pour trouver  $E_0$ . Cette résolution est elle-même effectuée de manière approchée par un schéma numérique. Les fonctions d'onde sont représentées sur une base d'ondes planes adaptées à un travail dans l'espace réciproque, qu'il faut tronquer. Le paramètre d'énergie de coupure ENCUT indique au logiciel l'énergie maximale des fonctions d'ondes planes qui seront prises en compte pour former une base finie.

On discrétise les trois vecteurs définissant le réseau réciproque du cristal suivant le nombre de points donné dans le fichier KPOINTS. L'algorithme Monkhorst-Pack est utilisé pour générer automatiquement les positions des points de discrétisation.

Le potentiel utilisé pour le calcul de la fonctionnelle de densité est donné dans un fichier POTCAR pour chaque élément chimique. Nous utiliserons l'approximation des gradients généralisés (GGA) et les pseudo-potentiels PBE-PAW [84–86] fournis par VASP. La définition de ces potentiels est loin d'être triviale et constitue à elle seule un travail complet, à l'image des enthalpies de Gibbs utilisées dans Thermo-Calc. Aucune modification n'a donc été effectuée.

Enfin, un fichier POSCAR décrit la maille cristalline et le motif associé à cette maille. La maille peut être primitive ou multiple, sachant que plus le nombre d'atomes est important, plus le calcul sera long. Des conditions aux limites périodiques sont utilisées pour résoudre les équations de DFT dans le cristal.

Les calculs sont tous lancés sur le cluster de l'IJL, parfois en parallèle sur 4 noeuds de 8 processeurs chacun. Après calcul, on obtient l'énergie de l'état fondamental du système. C'est à partir de cette énergie qu'on pourra évaluer les énergies de surface ou bien les énergies de liaison. Des études de convergence de l'énergie calculée sont nécessaires pour valider les choix de discrétisation.

## 4.3 Paramètre de maille

### 4.3.1 Maille primitive cfc de TiN

Le TiN cristallise dans un système cubique face centré type NaCl. En considérant une maille cubique, les atomes de Ti se placent aux sommets du cube et aux centres des faces. Les atomes d'azote sont disposés au centre des arêtes et au centre du cube : il s'agit en réalité des mêmes positions que les atomes de titane, translatés selon une demi-arête (cf. schéma figure 4.1).

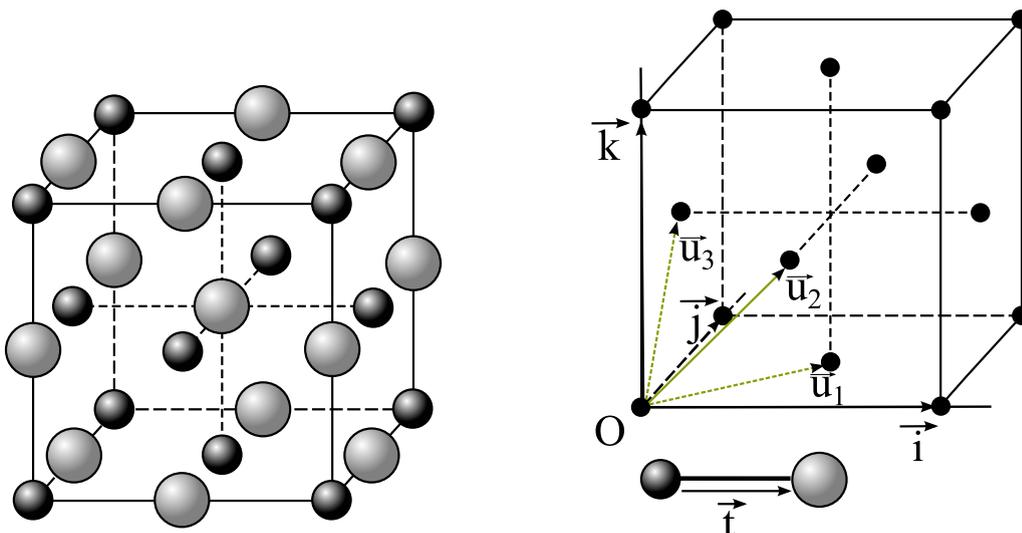
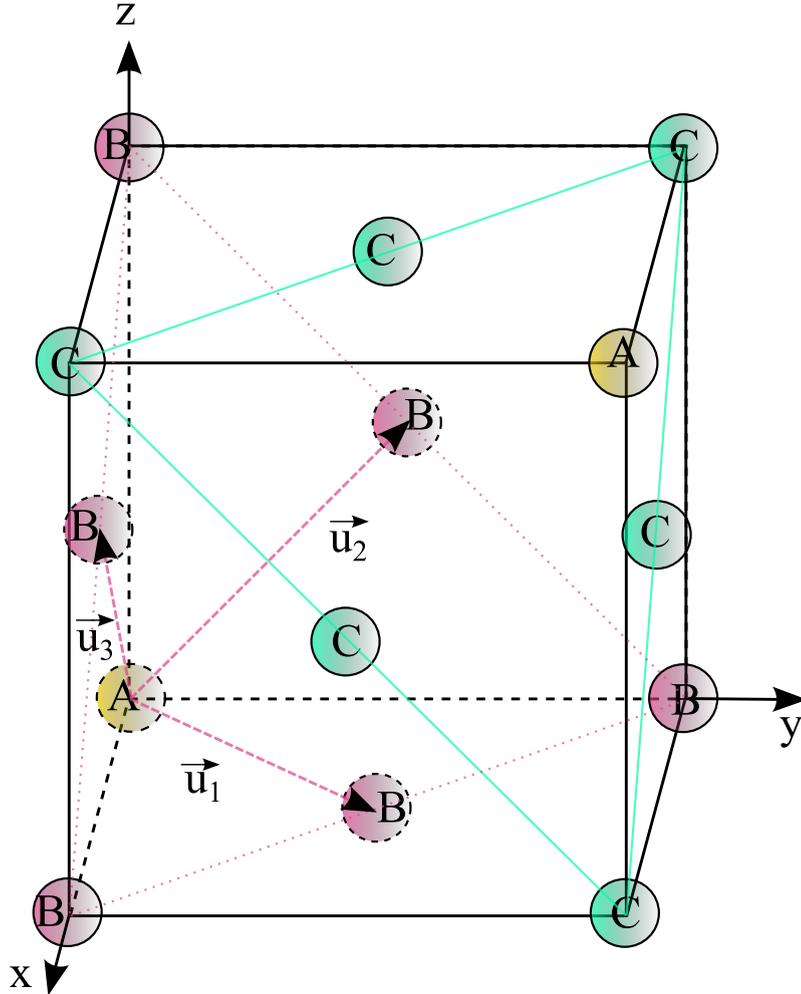


FIGURE 4.1 – Structure cubique face centrée du TiN (type NaCl) : maille, motif, repères.

La maille cubique met bien en évidence toutes les symétries du cristal et est relativement facile à dessiner. Cependant, il s'agit d'une maille multiple puisqu'elle contient 4 atomes de Ti et 4 atomes de N. La maille primitive du système CFC est une maille rhomboédrique. Le recours à cette description permet d'accélérer les calculs *ab initio*. Elle sera également utilisée par la suite pour

représenter les surfaces  $\{111\}$  du cristal car elle met bien en évidence la séquence d'empilement des plans denses (figure 4.2).



**FIGURE 4.2** – Mise en évidence des plans denses de titane et des vecteurs d'une maille rhomboédrique dans un cristal CFC. Les atomes d'azote ne sont pas représentés.

Construisons une maille cubique de paramètre de maille  $a$  et ayant pour origine un atome de Ti en  $(0, 0, 0)$ . On divise chaque vecteur par le paramètre de maille de manière à travailler avec des coordonnées cartésiennes normalisées (base  $\mathcal{B} = (0; \vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ ). La maille rhomboédrique est construite à partir de  $(0, 0, 0)$  grâce aux vecteurs :

$$\vec{u}_1 = \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix}_{\mathcal{B}} \quad \vec{u}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix}_{\mathcal{B}} \quad \vec{u}_3 = \begin{pmatrix} 1/2 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix}_{\mathcal{B}} \quad (4.6)$$

On remarque que  $\text{Det}(\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3) = 1/4$ . Le volume de la maille rhomboédrique vaut le quart de celui de la maille cubique, qui contenait 4 motifs. La maille rhomboédrique n'en contient donc plus qu'un seul : il s'agit bien de la maille primitive. Les atomes d'azote sont translatés selon le

vecteur  $\vec{t}$  :

$$\vec{t} = \begin{pmatrix} 1/2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}_{\mathcal{B}} \quad (4.7)$$

On note  $\mathcal{B}'$  la base constituée du point  $(0, 0, 0)$  et des trois vecteurs  $\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3$ . Les coordonnées des atomes doivent être exprimées dans cette base. Les matrices de passage sont calculées comme suit :

$$P = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \quad ; \quad P^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

Pour un vecteur de coordonnées  $X$  dans la base  $\mathcal{B}$  et  $X'$  dans  $\mathcal{B}'$ , le changement de base est obtenu via :

$$X = PX' \Leftrightarrow X' = P^{-1}X \quad (4.9)$$

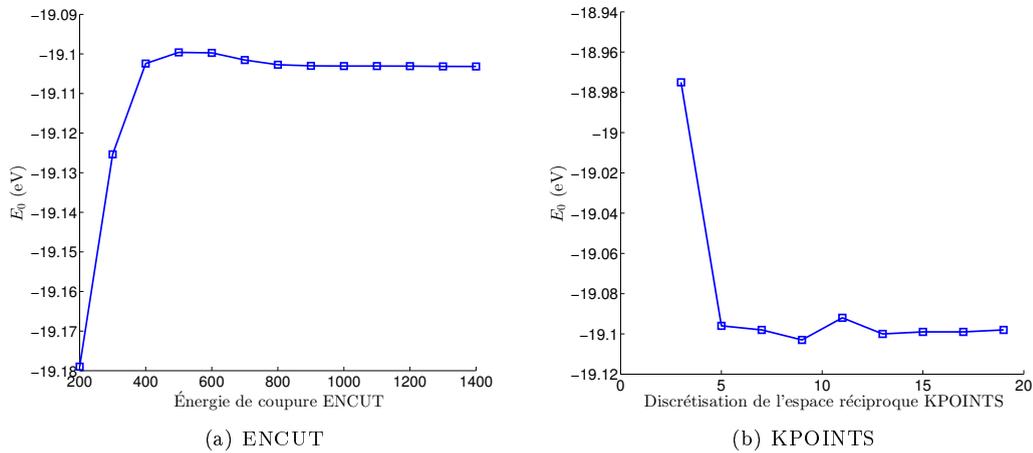
On applique la formule 4.9 au vecteur de translation  $\vec{t}$  :

$$\vec{t} \begin{pmatrix} 1/2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}_{\mathcal{B}} = \vec{t} \begin{pmatrix} 1/2 \\ -1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix}_{\mathcal{B}'} \quad (4.10)$$

Finalement, le motif TiN de la maille rhomboédrique est donné dans la base associée aux vecteurs de maille rhomboédrique par les coordonnées :  $(0, 0, 0)$  pour Ti et  $(1/2, -1/2, 1/2)$  pour N.

### 4.3.2 Convergence sur ENCUT et KPOINTS

Une étude de convergence a été réalisée sur la maille primitive du TiN afin de fixer l'énergie de coupure ENCUT et le nombre de points de discrétisation KPOINTS de l'espace réciproque. La convergence s'observe sur l'énergie de l'état fondamental obtenu (cf. figure 4.3).



**FIGURE 4.3** – Étude de convergence sur l'énergie de coupure ENCUT et le nombre de points de discrétisation des vecteurs de maille KPOINTS.

Au vu des courbes de convergence de la figure 4.3, on choisit  $\text{ENCUT} = 900 \text{ eV}$  et une grille de discrétisation de  $15 \times 15 \times 15$  pour les calculs de paramètres de maille. Ceci assure une convergence au

meV près. On note cependant que les calculs convergent à  $1,5 \text{ meV} \cdot \text{atome}^{-1}$  près pour  $\text{ENCUT} = 500 \text{ eV}$  et une grille de  $7 \times 7 \times 7$  KPOINTS. Ces conditions seront choisies pour des calculs de structures plus importantes afin de diminuer les temps de calcul.

### 4.3.3 Détermination des paramètres de maille de différents composés

Les énergies fondamentales de différentes structures cristallographiques de type NaCl ont été calculées pour plusieurs longueurs de vecteurs de maille. Pour chaque structure, la longueur du vecteur de maille minimisant l'énergie de l'état fondamental correspond au paramètre de maille de la structure lui assurant son état de stabilité maximum (figure 4.4). On observe qu'il existe toujours un paramètre de maille minimisant l'énergie du système.

La synthèse des résultats est présentée dans le tableau 4.1. On constate un bon accord entre les paramètres de maille calculés et les paramètres proposés dans la littérature<sup>1</sup>.

**TABLE 4.1** – Paramètres de maille de différents composés type NaCl obtenus par VASP, et comparaison à des valeurs bibliographiques.

Composé	Paramètre calculé (Å)	Référence (Å)
TiN	4,25	4,23 [87]
CaO	4,83	4,81 [88]
CaS	5,71	5,69 [89]
MgO	4,24	4,22 [90]
MgS	5,22	5,20 [91]

## 4.4 Énergies de surface

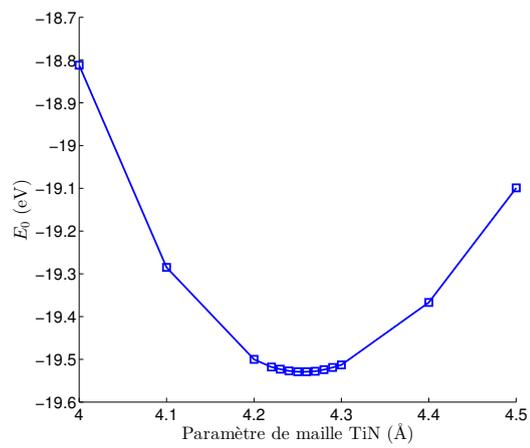
### 4.4.1 Principe des calculs de surfaces

VASP ne peut prendre en compte qu'une maille cristallographique à laquelle sont appliquées des conditions périodiques. Classiquement, le calcul des énergies de surface est réalisé en construisant une maille multiple avec un empilement de plans atomiques, surmontés d'une couche de vide d'environ  $20 \text{ \AA}$ . Les deux premiers vecteurs de la maille sont choisis de manière à former le plan vectoriel associé à la surface à étudier. Le troisième vecteur, non coplanaire, permet de décrire l'empilement des plans puis les couches de vide placées au-dessus de la surface (cf. figure 4.5).

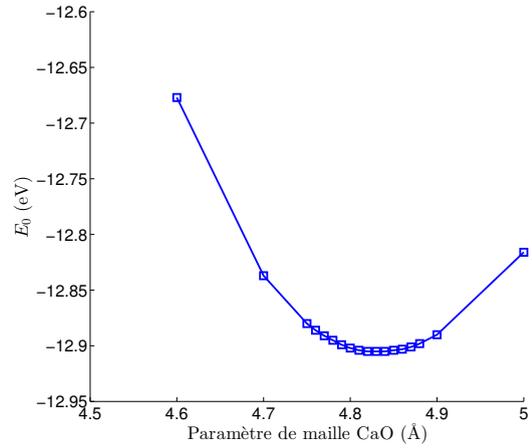
Cette méthode de calculs est répandue. Par exemple, Marlo et Milman [92] l'utilisent pour calculer les énergies des surfaces (001), (110) et (111) de TiN. Les auteurs concluent à une plus grande stabilité de la surface (001). Cela ne signifie pas nécessairement que la surface (001) est une surface privilégiée de croissance : les interactions avec le germe devraient être prises en compte. Une étude spécifique sur ce sujet pourrait être réalisée.

On peut raisonnablement supposer que la zone de vide est suffisamment importante pour ne pas influencer le calcul via les conditions aux limites périodiques suivant l'axe z. Du fait des conditions périodiques, le plan le plus inférieur est également considéré comme une surface, au même titre que le dernier plan atomique supérieur non vide. La difficulté consiste à donner les coordonnées des atomes dans un repère qui n'est plus forcément le repère naturel associé à la maille cristalline, et à prendre en compte suffisamment de plans atomiques et de plans vides pour que le calcul converge.

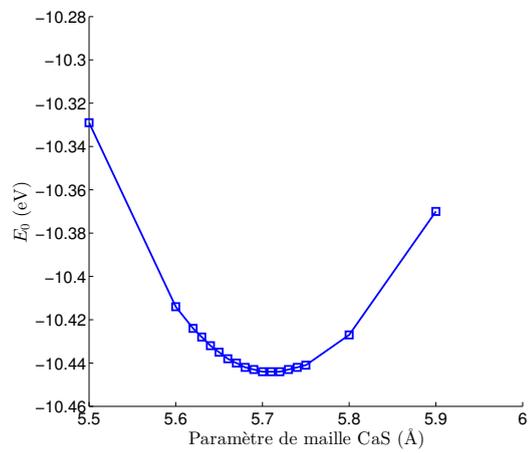
1. voir aussi le site <http://www.edu.upmc.fr/chimie/lc101-202-301/communs/public/solides.htm>



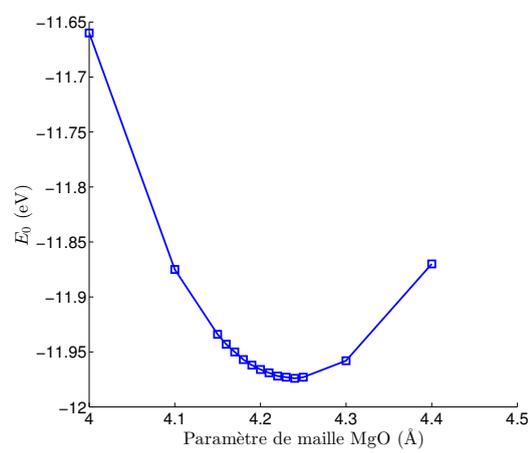
(a) TiN



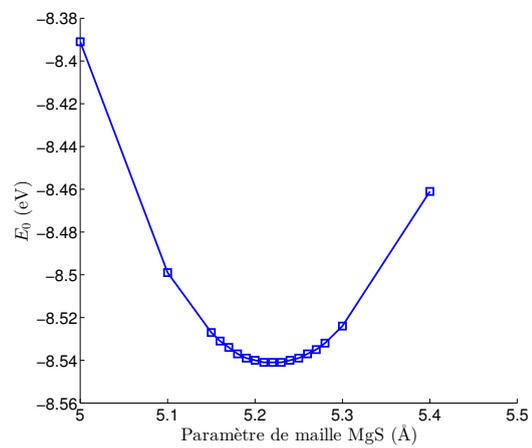
(b) CaO



(c) CaS

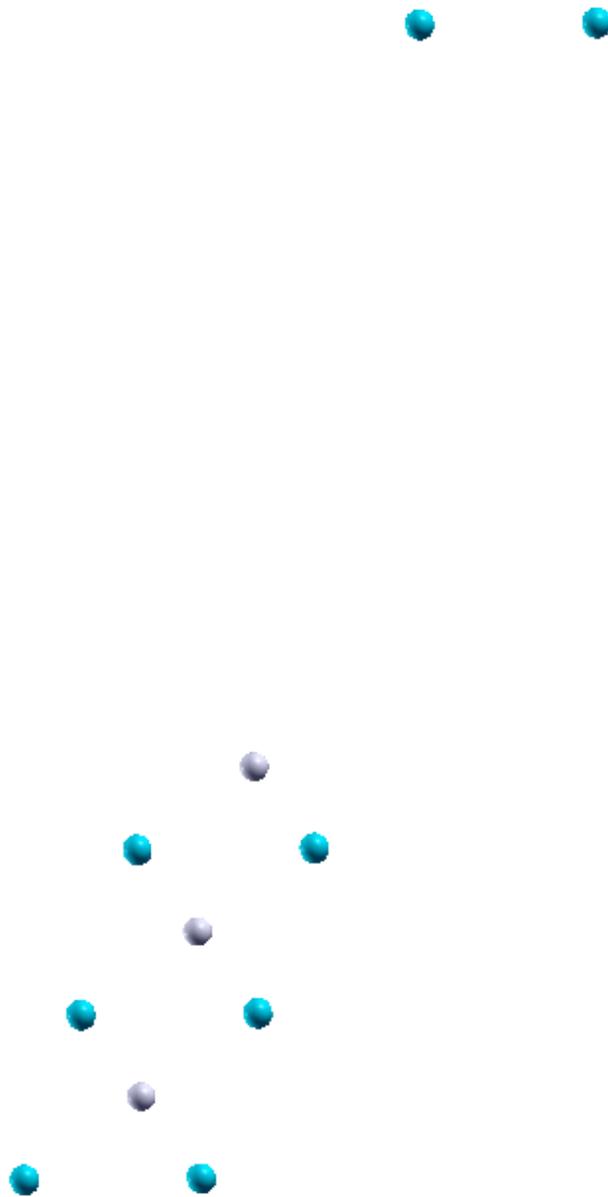


(d) MgO



(e) MgS

FIGURE 4.4 – Détermination des paramètres de maille de différents composés



**FIGURE 4.5** – Type de maille utilisé pour déterminer l'énergie de surface TiN - vide. Les atomes de Ti sont dessinés en bleu, ceux d'azote en mauve.

En notant  $n_p$  le nombre de plans atomiques non vides de la maille, on calcule l'énergie de surface  $\gamma_{X-v}$  du composé stoechiométrique par la formule :

$$E_{\text{sys}} = n_p E_{\text{prim}} + 2A\gamma_{X-v} \quad \Leftrightarrow \quad \gamma_{X-v} = \frac{1}{2A} (E_{\text{sys}} - n_p E_{\text{prim}}) \quad (4.11)$$

où  $E_{\text{sys}}$  correspond à l'énergie calculée de l'ensemble des plans atomiques dans la maille multiple,  $E_{\text{prim}}$  l'énergie de la maille primitive, et  $A$  l'aire des surfaces supérieures et inférieures (identiques *a priori*, d'où le facteur 2). S'il n'y a pas symétrie entre ces surfaces, l'énergie de surface calculée devient une énergie moyenne entre ces deux surfaces.  $E_{\text{prim}}$  est déterminée par régression linéaire en augmentant progressivement le nombre de plans  $n_p$  et en recalculant  $E_{\text{sys}}$ . La détermination de  $\gamma_{X-v}$  s'effectue ensuite par la formule 4.11. En augmentant le nombre de plans  $n_p$ , on doit converger vers une valeur stable de  $\gamma_{X-v}$ .

Les vecteurs de maille sont fixes et le paramètre de maille est celui déterminé en section 4.3.3, tableau 4.1. En revanche, on permet la relaxation des plans entre eux via le mot-clef « ISIF=2 ». Cette relaxation modifie les positions des atomes du motif dans la maille de manière à minimiser l'énergie du système, sans modifier les vecteurs de maille.

#### 4.4.2 Cristallographie : maille rhomboédrique étendue

À partir de la maille rhomboédrique simple (cf. section 4.3.1), on remarque que les vecteurs  $\vec{u}_1$  et  $\vec{u}_2$  appartiennent au plan dense des atomes de Ti. Le vecteur  $\vec{u}_3$  est étiré autant de fois que le nombre total de plans à empiler. La nouvelle maille s'écrit donc avec les vecteurs :

$$\vec{w}_1 = \vec{u}_1 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ 0 \end{pmatrix}_{\mathcal{B}} \quad \vec{w}_2 = \vec{u}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}_{\mathcal{B}} \quad \vec{w}_3 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}n_m \\ 0 \\ \frac{1}{2}n_m \end{pmatrix}_{\mathcal{B}} \quad (4.12)$$

où  $n_m$  est le nombre de plans de Ti à empiler ( $n_p$ ), additionné du nombre de plans vides.

Les matrices de passage deviennent :

$$P = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}n_m & \frac{1}{2}n_m \end{pmatrix} \quad ; \quad P^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \\ \frac{1}{n_m} & -\frac{1}{n_m} & \frac{1}{n_m} \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

Le vecteur de translation permettant de retrouver les atomes d'azote par rapport aux atomes de Ti s'écrit :

$$\vec{t} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}_{\mathcal{B}} = \vec{t}' = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2n_m} \end{pmatrix}_{\mathcal{B}'} \quad (4.14)$$

On décrit ainsi un bloc de TiN à  $n_p$  plans de titane,  $n_p$  plans d'azotes décalés de  $\vec{t}'$ , surmontés de  $n_{\text{vide}}$  plans de vide, ce qui forme un total de  $n_m$  plans.

Dans la base  $\mathcal{B}'$ , les atomes de Ti et de N ont des coordonnées de la forme :

$$\overrightarrow{OA_{\text{Ti}}}(i) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{i}{n_m} \end{pmatrix}, \quad i \in \llbracket 0; n_m - 1 \rrbracket \quad (4.15)$$

$$\overrightarrow{OA_{\text{N}}}(i) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ \frac{i+1/2}{n_m} \end{pmatrix}, \quad i \in \llbracket 0; n_m - 1 \rrbracket \quad (4.16)$$

où  $i$  représente l'indice du plan.

Par cette technique, on définit un cristal présentant un empilement de plans en contact avec un bloc de vide. Si le bloc de vide est suffisamment épais, les conditions aux limites périodiques imposées dans VASP n'influenceront pas l'énergie du bloc de TiN. La figure 4.5 présente la géométrie obtenue pour trois plans de Ti et trois plans de N.

#### 4.4.3 Énergies de surface TiN - MgO

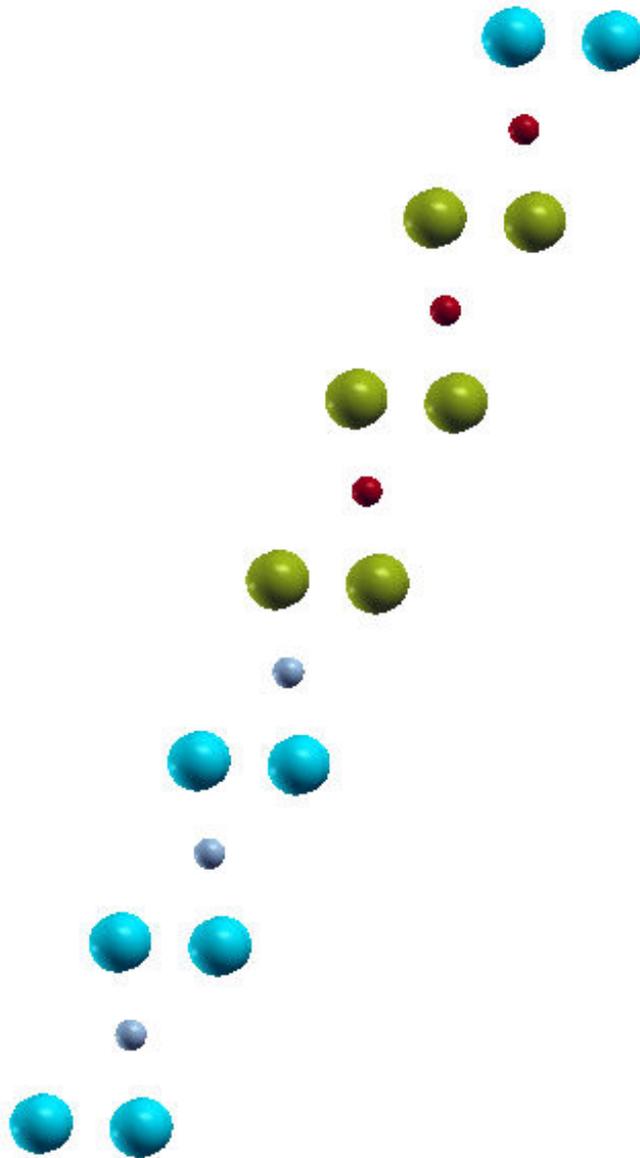
Pour calculer l'énergie d'une surface TiN - MgO, on procède de la même manière qu'en section 4.4.1, en remplaçant le vide par le composé étudié (figure 4.6). Cette procédure est utilisée par exemple par Siegel et coll. [93] pour étudier l'adhésion de carbures et nitrures de vanadium sur de l'aluminium. Toute la difficulté tient dans la définition de la position des atomes par rapport à la surface du TiN : les relations d'épitaxie peuvent être plus ou moins évidentes à imaginer et ensuite à définir sous forme d'une maille cristalline. On obtient au final une énergie de surface sous la forme de l'équation 4.18 :

$$E_{\text{sys}} = n_p (E_{\text{TiN}} + E_{\text{MgO}}) + 2A\gamma_{\text{TiN/MgO}} \quad (4.17)$$

$$\Leftrightarrow \gamma_{\text{TiN/MgO}} = \frac{1}{2A} (E_{\text{sys}} - n_p (E_{\text{TiN}} + E_{\text{MgO}})) \quad (4.18)$$

On suppose que le cristal supérieur de MgO conserve la même disposition que le TiN inférieur : même structure cristallographique cubique face centrée, même agencement en couches ABC-ABC-ABC, et même nombre de plans atomiques. Le paramètre de maille fourni au système est une moyenne des paramètres du TiN et de MgO (figure 4.6). Cette vision de la réalité est un peu trop approximative. On permet donc au système de se réorganiser totalement, que ce soit au niveau du paramètre de maille, de la direction des vecteurs de maille et de la position des atomes du motif. Les changements sont calculés à partir des forces qui s'exercent sur les atomes.

Ce calcul est rendu possible et réaliste pour le système TiN - MgO du fait de la quasi égalité entre les paramètres de maille de ces deux structures. Dans le cas des autres composés comme CaO, CaS et MgS, les différences de paramètre de maille se traduisent par un décalage des atomes suivant les deux vecteurs de base  $\vec{w}_1$  et  $\vec{w}_2$ . Il faudrait donc construire une maille multiple avec un nombre d'atomes suffisant pour pouvoir retrouver un alignement des atomes au bout des vecteurs  $\vec{w}_1$  et  $\vec{w}_2$ . Le temps de calcul devient alors rapidement décourageant. De plus, des réarrangements au niveau de la surface ont certainement lieu : ces réarrangements ne peuvent pas être retrouvés simplement par un simple calcul de dynamique, du fait de minima locaux de l'énergie. Les calculs sur ces structures mixtes TiN - composés n'ont donc pas été poursuivis.



**FIGURE 4.6** – Type de maille utilisé pour déterminer l'énergie de surface TiN - MgO. Les atomes de Ti sont dessinés en bleu, ceux d'azote en mauve, Mg en vert et O en rouge.

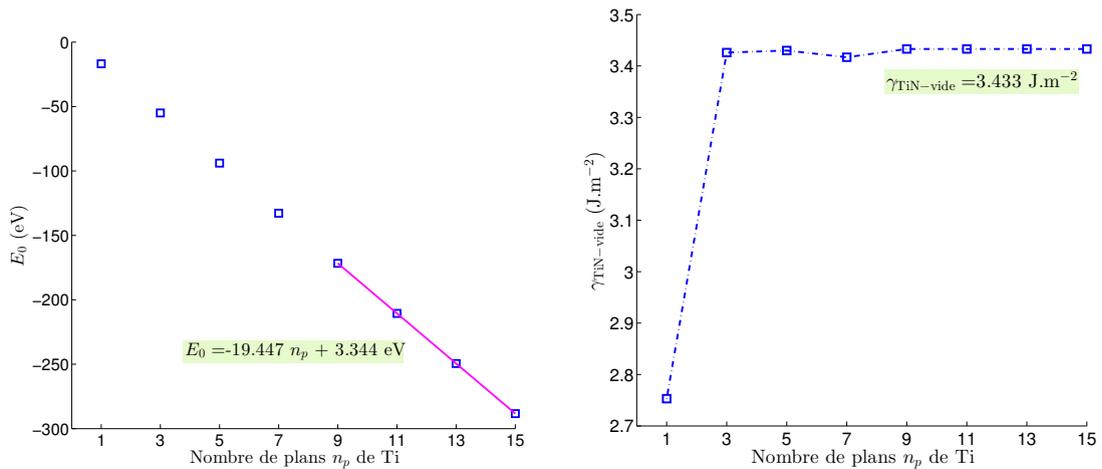
#### 4.4.4 Résultats - énergies de surface (111)

À partir des paramètres de maille déterminés dans le tableau 4.1, on calcule l'aire des surfaces comme la norme du produit vectoriel des vecteur  $\vec{w}_1$  et  $\vec{w}_2$ , multiplié par le carré du paramètre de maille. On observe ici aussi la forte disparité entre la surface de TiN et les surfaces des composés autres que MgO (tableau 4.2).

TABLE 4.2 – Aires des surfaces (111) des différents composés

	TiN	CaO	CaS	MgO	MgS
p. maille (Å)	4,25	4,83	5,71	4,24	5,22
A (Å <sup>2</sup> )	7,82	10,10	14,12	7,78	11,80

L'énergie d'un empilement de plus en plus important de plans de Ti et de N en présence de 20 Å de vide est tracée en fonction du nombre de plans de Ti sur la figure 4.7(a). On constate une linéarité quasi parfaite de l'énergie en fonction du nombre de plans dès 3 plans atomiques de titane. Une régression linéaire effectuée sur les calculs à 9, 11, 13 et 15 plans conduit à une énergie de la maille primitive de  $-19,447$  eV, ce qui est cohérent avec l'énergie calculée pour la maille primitive. L'application de la formule 4.11 donne alors à une énergie de surface TiN - vide de  $3,433 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ , qui est bien convergée comme l'atteste la figure 4.7(b). Marlo et Milman [92] obtiennent une énergie de surface relaxée de  $1,28 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  pour la surface (100) du TiN,  $2,85 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  pour la surface (110) et  $4,92 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  pour la surface (111),  $\pm 0,01 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ , avec les potentiels PBE. La différence avec notre valeur s'élève à  $-30\%$ , ce qui est relativement important. Une explication tient aux conditions de relaxation de la structure : dans l'article [92], seuls deux plans atomiques sont susceptibles de se déplacer sous l'effet des forces, tandis que notre calcul autorise le réarrangement de l'ensemble des plans atomiques.



(a) Calcul de l'énergie du système TiN - vide en augmentant progressivement le nombre de plans atomiques

(b) Énergie de surface du système TiN - vide

FIGURE 4.7 – Détermination de l'énergie de surface TiN - vide

Un calcul similaire a été effectué pour l'oxyde MgO avec 20 Å vide (cf. figure 4.8). On montre que l'énergie de surface du MgO avec le vide s'élève à environ  $4,7 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . La convergence est un peu moins bonne que pour le TiN.

Des couches de MgO ont ensuite été ajoutées au-dessus des couches de TiN, en nombre identique.

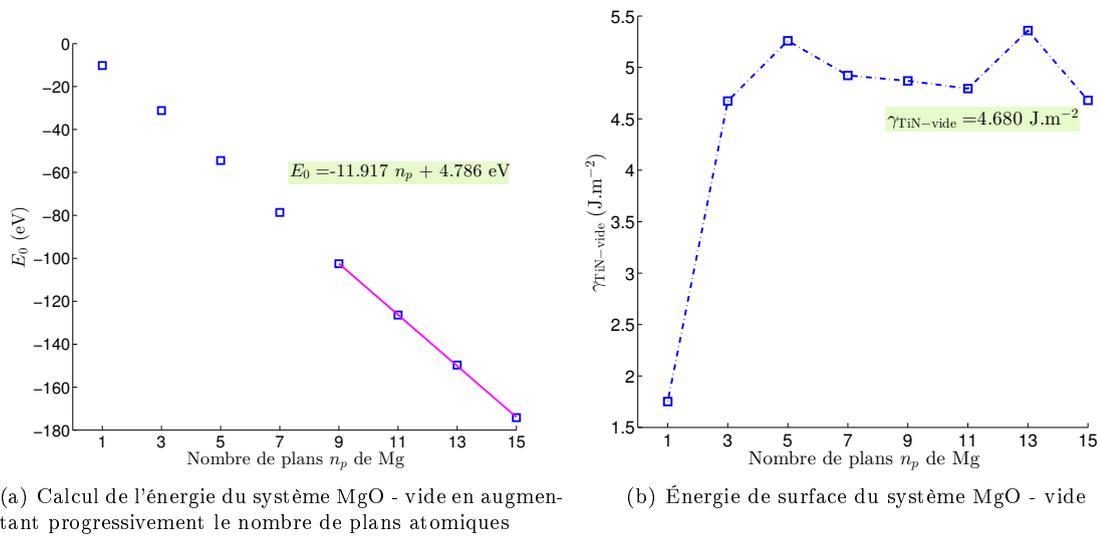


FIGURE 4.8 – Détermination de l'énergie de surface MgO - vide

Le calcul de l'énergie d'un tel système a pu être mené jusqu'à avoir 13 couches de Ti, de N, de Mg et de O, soit en tout 52 atomes dans la maille. Les résultats sont représentés sur la figure 4.9(a). On constate que le dernier point dévie de la droite de régression calculée sur les points de 5 à 11 plans, ce qui montre un problème de convergence. L'énergie additionnée d'une structure TiN - MgO vaudrait  $-31,43 \text{ eV}$ , soit  $-7,85 \text{ eV} \cdot \text{atome}^{-1}$  ce qui est inférieur à la moyenne ( $-6,75 \text{ eV} \cdot \text{atome}^{-1}$ ) des énergies des mailles primitives du TiN ( $-8,38 \text{ eV} \cdot \text{atome}^{-1}$ ) et du MgO ( $-5,11 \text{ eV} \cdot \text{atome}^{-1}$ ) pris séparément. Cette différence provient des réarrangements atomiques dans la structure mixte.

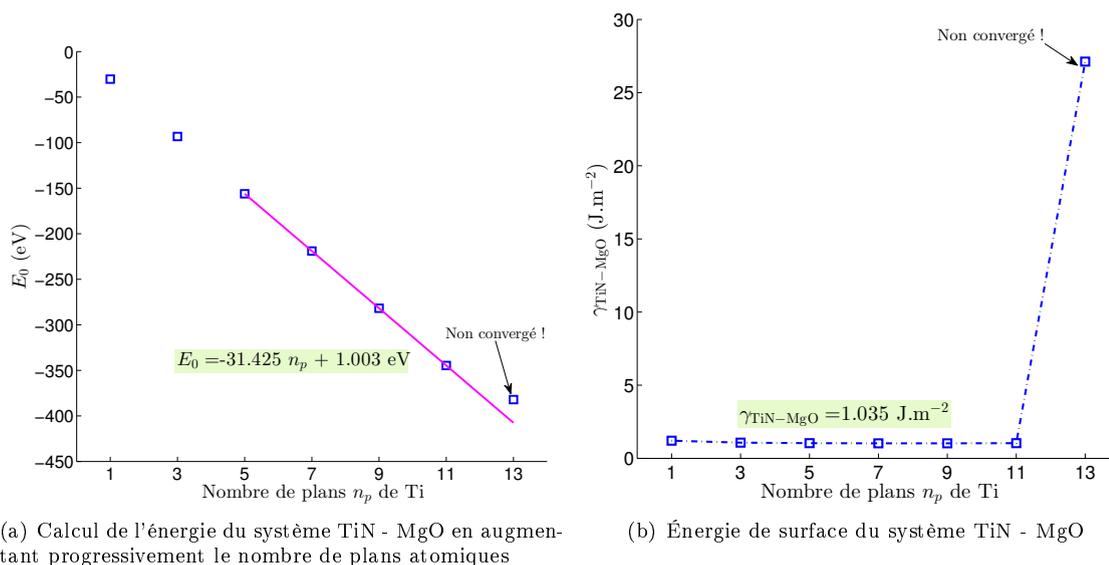


FIGURE 4.9 – Détermination de l'énergie de surface TiN - MgO

Le calcul de l'énergie de surface est réalisé suivant la formule 4.18, et tracé graphiquement sur la figure 4.9(b). Le dernier point, pour lequel l'énergie du système n'a pas pu être correctement estimée, doit être ignoré. On considère donc que l'énergie de surface entre le TiN et MgO est en

moyenne de  $1,035 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Cette valeur est plus faible que celle du TiN ou du MgO avec le vide, ce qui indique une plus grande stabilité de ce type de surface.

## 4.5 Énergies d'adsorption de Mg, Ca, O, et S sur une surface (111) de TiN

### 4.5.1 Principe des calculs

Pour caractériser l'affinité entre une couche de TiN et une autre structure, il est possible de raisonner sur l'énergie d'adsorption entre un atome étranger et une surface (111) de Ti ou de N appartenant au cristal TiN. Plus cette énergie d'adsorption sera importante, plus l'affinité sera forte. Cette approche ne tient pas compte de la structure cristallographique du germe, ce qui peut sembler réducteur. Elle permet cependant de mettre en évidence l'affinité électronique qui peut exister entre les atomes, à défaut de pouvoir calculer l'énergie de surface entre deux composés bien définis. Un calcul similaire a été réalisé par Graciani et coll. [94] concernant l'adsorption d'une molécule d'O<sub>2</sub> sur la surface (001) d'un cristal de TiN. Siegel et coll. [93] l'utilisent pour étudier l'adhésion entre l'aluminium et des carbures de vanadium VC ou des nitrures de vanadium VN.

Un cristal de TiN constitué de trois plans de Ti et trois plans de N est construit suivant la direction  $\langle 111 \rangle$ , et surmonté de 20 Å de vide. Le dernier plan appartenant à TiN peut être soit un plan de Ti, soit un plan de N, suivant le choix de départ. Les deux possibilités seront explorées. On insère un atome dit étranger en surface : Ca, Mg, O, S ou Fe. On choisit le calcium au-dessus d'une couche d'atomes d'azote comme exemple dans la suite des explications. L'atome de Ca peut être *a priori* placé sur quatre positions décrites sur la figure 4.10 : soit à l'aplomb d'un atome de N terminal (position « top »), soit entre deux atomes de N (position « bridge »), soit au milieu d'un triangle formé par trois atomes de N. Deux triangles sont envisageables (ABC ou ABA) par rapport aux couches inférieures à la surface. On testera ces quatre possibilités. La relaxation des atomes est permise de manière à rechercher les positions les plus stables du motif, tant au niveau des plans de TiN que concernant l'atome de calcium.

Du fait des conditions aux limites périodiques, l'atome de calcium est répété de proche en proche. Pour éviter une trop grande influence de cette périodicité, on double les vecteurs de base des plans atomiques, et on utilise pour former le motif quatre atomes de Ti et de N par plan au lieu d'un seul. Ceci permet d'avoir une distance horizontale égale à deux fois le paramètre de maille de TiN entre chaque atome de Ca (8,5 Å), ce qui paraît suffisant pour réduire la gêne stérique entre ces atomes.

On effectue au préalable un calcul d'atome isolé : on place un atome de Ca dans une boîte parallélépipédique d'arêtes 10 Å, 11 Å et 12 Å. L'énergie de ce système sera assimilée à l'énergie de l'atome de calcium placé dans le vide. Par ailleurs, l'énergie d'un cristal de TiN à trois plans de Ti et trois plans de N surmonté de vide a été calculée précédemment. L'énergie d'adsorption de l'atome de Ca avec la surface (111) de TiN est alors définie comme :

$$E_{\text{Ca}}^{\text{adsorption}} = (E_{\text{TiN}} + E_{\text{Ca}}^{\text{isolé}}) - E_{\text{Ca/TiN}} \quad (4.19)$$

### 4.5.2 Cristallographie : position des atomes étrangers

On pose  $n_m$  le nombre de plans de Ti additionné de la moitié des plans vides supérieurs. Les vecteurs de la maille s'expriment en coordonnées cartésiennes par :

$$\vec{w}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}_{\mathcal{B}} \quad \vec{w}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}_{\mathcal{B}} \quad \vec{w}_3 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}n_m \\ 0 \\ \frac{1}{2}n_m \end{pmatrix}_{\mathcal{B}} \quad (4.20)$$

Le vecteur orthogonal aux plans et dont la norme correspond à l'écart inter-planaire s'écrit :

$$\vec{h} = \frac{\sqrt{3}}{3} \frac{\vec{w}_1 \wedge \vec{w}_2}{\|\vec{w}_1 \wedge \vec{w}_2\|} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}_{\mathcal{B}} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} \\ -\frac{1}{3} \\ \frac{1}{n_m} \end{pmatrix}_{\mathcal{B}'} \quad (4.21)$$

Le vecteur translation permettant de placer les atomes de N s'écrit toujours :

$$\vec{t} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}_{\mathcal{B}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} \\ -\frac{1}{4} \\ \frac{1}{2n_m} \end{pmatrix}_{\mathcal{B}'} \quad (4.22)$$

Les quatre positions de l'atome de Ca inséré au sommet de la surface d'atomes d'azote, repérée par le plan inférieur de Ti (plan d'indice  $n - 1$ ) s'écrivent alors :

$$\overrightarrow{OCa_1} = \overrightarrow{OTi}(n - 1) + \vec{t} + \vec{h} = \begin{pmatrix} \frac{1}{12} \\ -\frac{5}{12} \\ \frac{n-1+\frac{3}{2}}{n_m} \end{pmatrix}_{\mathcal{B}'} \quad (\text{top}) \quad (4.23)$$

$$\overrightarrow{OCa_2} = \overrightarrow{OTi}(n - 1) + 2\vec{t} + \vec{h} = \begin{pmatrix} \frac{1}{3} \\ -\frac{5}{12} \\ \frac{n-1+\frac{3}{2}}{n_m} \end{pmatrix}_{\mathcal{B}'} \quad (\text{bridge}) \quad (4.24)$$

$$\overrightarrow{OCa_3} = \overrightarrow{OTi}(n - 1 + 1) + \vec{t} = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} \\ -\frac{1}{4} \\ \frac{n-1+\frac{3}{2}}{n_m} \end{pmatrix}_{\mathcal{B}'} \quad (\text{triangle ABC}) \quad (4.25)$$

$$\overrightarrow{OCa_4} = \overrightarrow{OTi}(n - 1 - 1) + \vec{t} + 2\vec{h} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{12} \\ -\frac{1}{12} \\ \frac{n-1+\frac{3}{2}}{n_m} \end{pmatrix}_{\mathcal{B}'} \quad (\text{triangle ABA}) \quad (4.26)$$

La figure 4.10 illustre les quatre placements envisagés pour l'atome de calcium au sommet de la couche de TiN. Malgré la relaxation, il est nécessaire de tester ces quatre positions pour détecter d'éventuels minima locaux et déterminer ainsi le minimum global. En échangeant les rôles de Ti et de N, on fait en sorte que la couche de TiN se termine par un plan d'atomes de titane, ce qui permet de tester l'affinité du calcium avec ce type de plan.

### 4.5.3 Résultats - énergies d'adsorption

Les calculs d'énergies d'adsorption ont été réalisés pour les quatre configurations top, bridge, ABC et ABA, numérotées de 1 à 4, et pour les deux types de terminaison (N ou Ti). À chaque fois, l'énergie d'adsorption est positive, comme on peut le constater sur la figure 4.11.

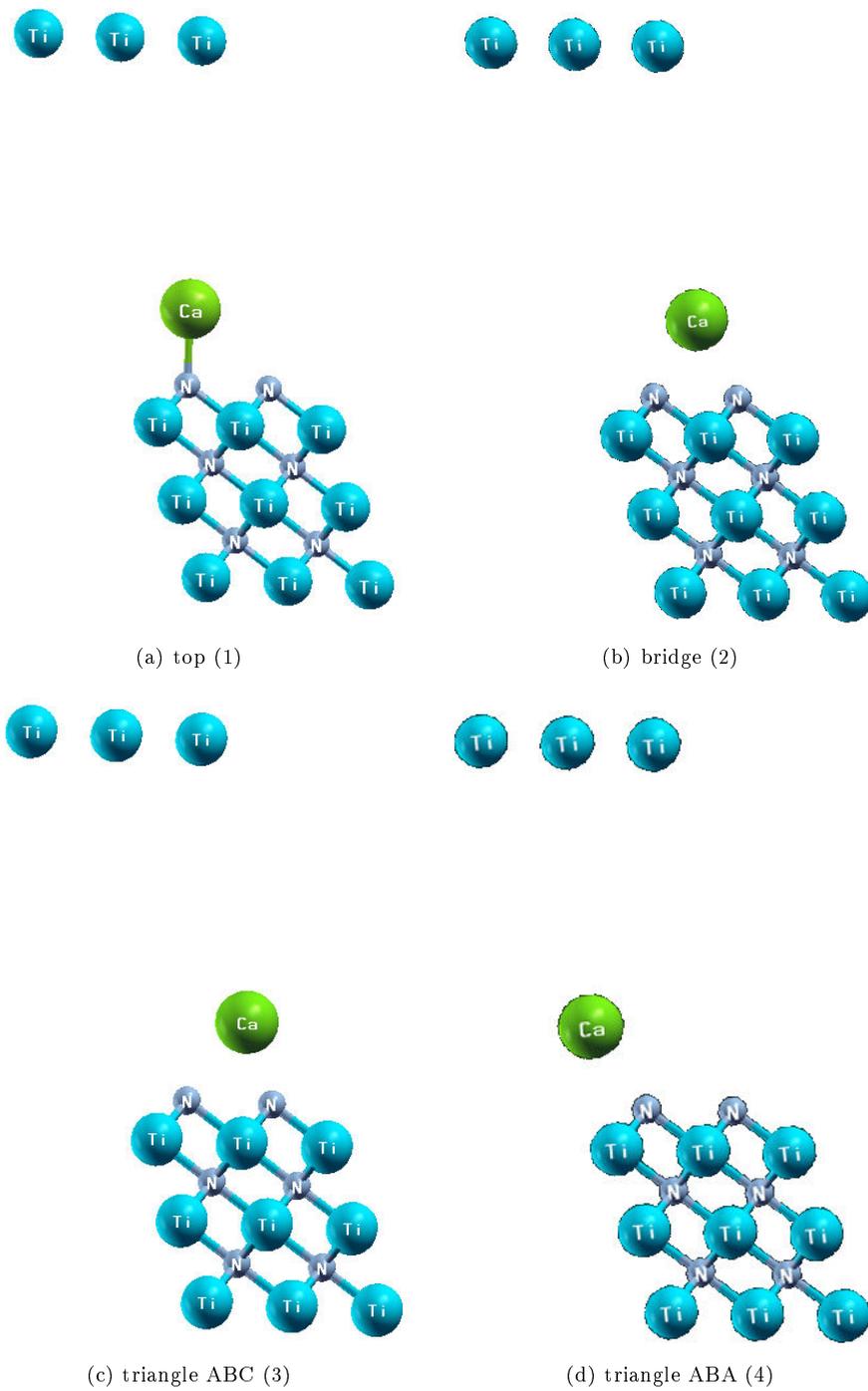


FIGURE 4.10 – Positions initiales des atomes de Ca sur la surface

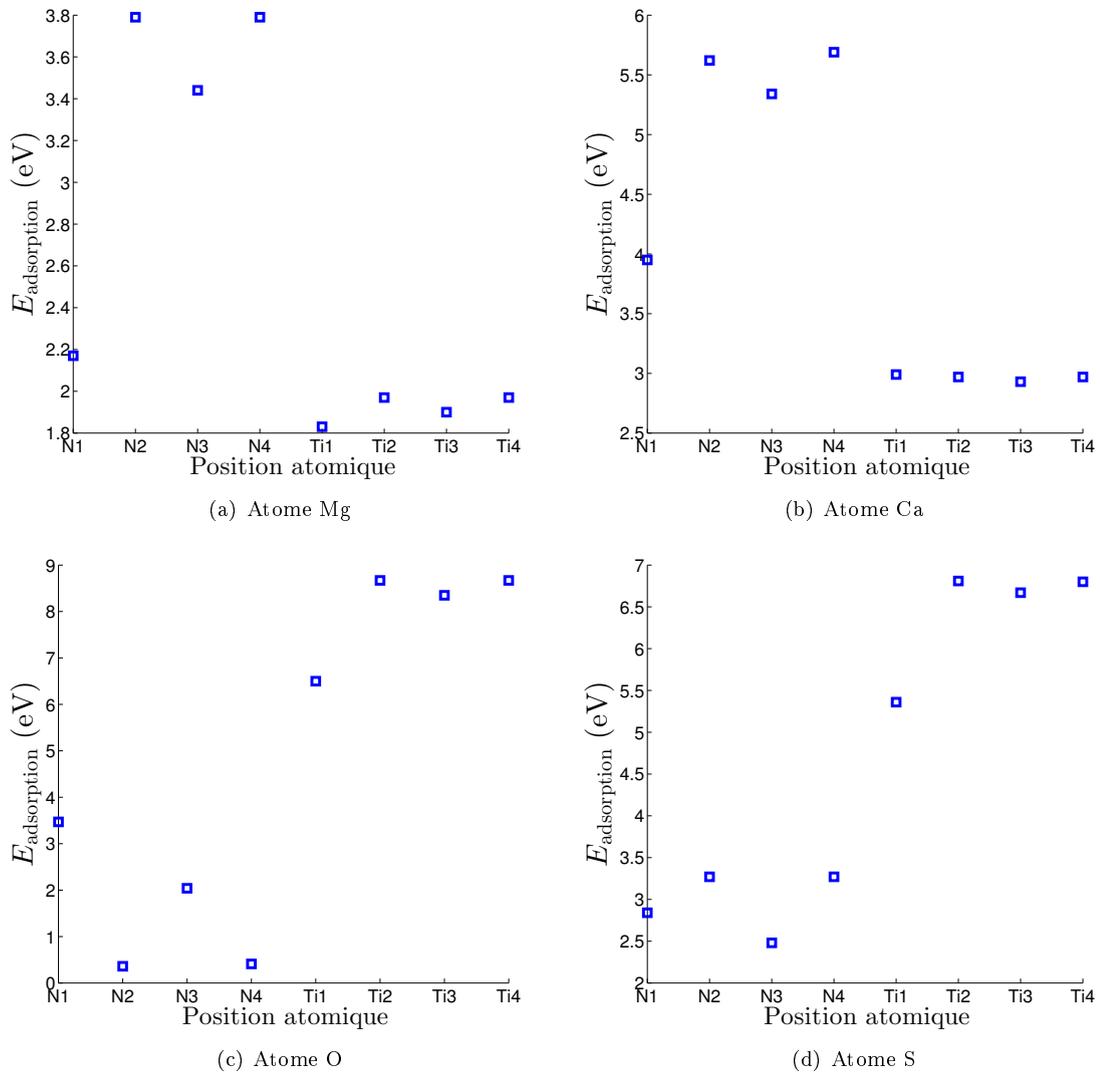


FIGURE 4.11 – Énergies calculées pour 4 types d'atomes adsorbés sur 8 positions différentes

Le tableau 4.3 récapitule les résultats obtenus dans les configurations les plus stables, c'est-à-dire présentant les énergies d'adsorption les plus grandes. En supposant que la majeure partie des interactions électroniques entre l'atome étranger et le cristal de TiN ont lieu avec les 4 atomes de la surface terminale, on peut calculer une énergie de liaison moyenne en divisant par 4 l'énergie d'adsorption.

**TABLE 4.3** – Énergies d'adsorption et énergies de liaison maximales entre atomes constitutifs des germes et atomes constitutifs de TiN

Atome adsorbé	Plan terminal	Énergie d'adsorption (eV)	Énergies de liaison (eV)
Mg	N	3,79	0,95
Ca	N	5,69	1,42
O	Ti	8,67	2,17
S	Ti	6,81	1,70

*Les positions les plus stables semblent être les positions ABA pour les atomes de Mg et Ca sur les plans d'azote, et les positions bridge pour les atomes d'oxygène et de soufre sur les plans de titane. On note une plus forte affinité du titane pour les atomes d'oxygène que pour le soufre, ce qui peut favoriser la germination de TiN sur des oxydes par rapport à des sulfures. De même, le calcium a un peu plus d'affinité pour l'azote que le magnésium. Cependant, la gêne stérique liée aux différences de paramètres de maille, qui n'est pas prise en compte ici, influence certainement l'affinité entre germes et nitrures.*

Les énergies de liaison moyenne évaluées dans ce calcul sont situées entre 0,95 et 2,17 eV. Elles peuvent être comparées par exemple aux énergies des liaisons covalentes carbone - halogène, qui passent de 5,08 eV pour la liaison C-F à 2,21 eV pour la liaison C-I en descendant la colonne 17 du tableau périodique [95, p. 528]. Les énergies des liaisons de Van der Waals se situent plutôt entre 0,01 et 0,1 eV, et l'énergie des liaisons hydrogène entre molécules de H<sub>2</sub>O vaut 0,25 eV ([95, pp. 464-468]). On retrouve ici le fait que la liaison métallique est forte, mais possède une moindre rigidité par rapport à la liaison covalente ([95, p. 495]).

## 4.6 Conclusion

L'explication d'une germination préférentielle des nitrures de titane sur des germes doit nécessairement faire intervenir des considérations électroniques et cristallographiques, qui se traduisent par une énergie de surface relativement faible, et en tout cas plus favorable que celle du TiN au contact de l'acier liquide.

Une première étude théorique a été réalisée à l'aide du logiciel VASP. La résolution de l'équation de Schrödinger pour des systèmes périodiques par la méthode de la fonctionnelle de densité conduit à retrouver les paramètres de maille du TiN, de MgO, CaO, MgS et CaS. L'étude des énergies d'adsorption révèle sans grande surprise une affinité plus importante des éléments métalliques Ti, Mg et Ca pour les oligo-éléments N, O et S. Un calcul d'énergie de la surface TiN - MgO a pu être réalisé du fait de la quasi égalité des paramètres de maille entre ces deux structures. Il met en évidence une énergie de surface plus faible que les énergies TiN - vide et MgO - vide. Ceci suggère une certaine affinité entre ces deux structures.

Les calculs d'énergie de surface TiN-CaO, TiN-CaS et TiN-MgS n'ont pas pu aboutir du fait d'une trop grande disparité des paramètres de maille entre ces composés. La construction d'une maille multiple plus importante est une voie possible pour réussir à calculer ces grandeurs tout

en permettant à la surface de se réarranger plus fortement. Vu la complexité des calculs, et en l'absence de toute donnée expérimentale à ce sujet, il ne nous a pas paru opportun de continuer.

Par rapport aux observations réalisées au microscope à transmission, il aurait été intéressant de pouvoir prendre en compte des édifices cristallins plus complexes comme les spinelles. L'influence de la température devrait aussi être prise en compte pour modéliser correctement le mécanisme de germination des TiN sur des oxydes dans l'acier liquide.

## Remerciements

Ce travail a pu être réalisé grâce au soutien d'Émilie Gaudry (maître de conférences) et de Dmytro Kandaskalov (post-doctorant) de l'équipe 203 « métallurgie et surfaces » de l'IJL. Ils ont participé à la définition des calculs sur VASP et à leur interprétation. Je les remercie vivement pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée sur ce projet.

## Chapitre 5

# Modèle de précipitation des TiN durant la solidification

### 5.1 Introduction

Les phénomènes de solidification et de précipitation présentent des analogies remarquables, comme on a pu le voir dans la section 1.3.5. En se basant sur ces considérations, on se propose de modéliser la germination et la croissance des inclusions de nitrure de titane sur une population préexistante de germes, durant la solidification de l’alliage. La ségrégation mineure élève les teneurs en azote et titane dans le liquide interdendritique, tandis que la précipitation consomme les réactifs. Une compétition s’établit ainsi entre ces deux phénomènes, dont il résulte une distribution finale de nitrures de titane une fois l’alliage entièrement solidifié.

Une étude paramétrique mettra en évidence les effets du couplage entre la ségrégation mineure et la précipitation des nitrures. On analysera l’influence de la densité de germes, du titre massique initial d’azote dans le bain liquide et de la durée de solidification. Une comparaison avec les conclusions d’une étude similaire [40] est également réalisée.

### 5.2 Équations du modèle « 0D »

On considère un bain initialement liquide d’acier maraging à sa température de liquidus et contenant des oxydes inertes, sphériques, dont la taille est distribuée suivant une loi log-normale. Le volume du bain n’intervient pas dans les équations, ce qui justifie l’appellation « 0D » de ce modèle. Une évolution affine arbitraire de la température est appliquée au système, et la fraction solide est supposée ne dépendre que de la température selon un chemin de solidification fixé. Ces hypothèses très simplificatrices permettent de caractériser entièrement la solidification par une durée totale  $t_f$ , conditionnant l’évolution temporelle de la fraction solide à celle de la température. La figure 5.1 illustre le système modélisé.

La ségrégation en azote et en titane entre la phase solide et la phase liquide de l’alliage est supposée obéir à la règle des bras de leviers. Les inclusions de nitrure de titane naissent sur les oxydes en phase liquide et croissent proportionnellement à la sursaturation du liquide. La solidification provoque un englobement progressif d’une partie des inclusions de la phase liquide dans la phase solide. Dans celle-ci, la croissance des particules est définitivement stoppée. Les

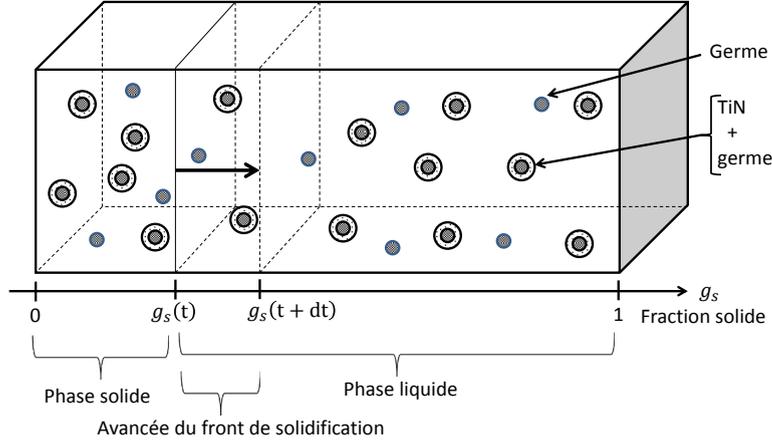


FIGURE 5.1 – Schéma du système 0D

durées caractéristiques de diffusion dans le solide sur  $1\ \mu\text{m}$  sont en effet bien plus grandes que la durée totale de solidification.

Toutes les équations sont écrites en fonction des concentrations molaires ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ), ce qui simplifie l'écriture des bilans de matière. Il est bien entendu possible de les relier aux teneurs massiques via l'équation :

$$\omega_X = C_X \frac{M_X}{\rho_{\text{acier}}} \quad (5.1)$$

où  $\omega_X$  désigne le titre massique en élément X,  $C_X$  sa concentration molaire ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $M_X$  sa masse molaire ( $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), et  $\rho_{\text{acier}}$  la masse volumique de l'alliage ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

### 5.2.1 Distribution d'oxydes

On suppose que la distribution en taille des oxydes (germes) suit une loi log-normale, dont les fonctions normalisées de densité et de répartition sont données par les équations 5.2 et 5.3.

$$f(r; \mu, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{r} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(r) - \mu}{\sigma}\right)^2\right) \quad (5.2)$$

$$F(r; \mu, \sigma) = \int_0^r f(\tilde{r}; \mu, \sigma) d\tilde{r} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{erf}\left(\frac{\ln(r) - \mu}{\sigma\sqrt{2}}\right) \quad (5.3)$$

Les paramètres  $\mu$  et  $\sigma$  sont reliés à l'espérance  $r_{\text{moy}}^{\text{ox}}$  et à la variance  $(\sigma_r^{\text{ox}})^2$  de la distribution par le système d'équations :

$$\begin{cases} \mu = \ln(r_{\text{moy}}^{\text{ox}}) - \frac{1}{2} \ln\left(1 + \frac{(\sigma_r^{\text{ox}})^2}{(r_{\text{moy}}^{\text{ox}})^2}\right) \\ \sigma^2 = \ln\left(\frac{(\sigma_r^{\text{ox}})^2}{(r_{\text{moy}}^{\text{ox}})^2} + 1\right) \end{cases} \quad (5.4)$$

Trois paramètres caractérisent la distribution initiale d'oxydes :

- la densité totale d'oxydes  $n_{\text{ox}}^{\text{tot}}$  (nombre d'oxydes par  $\text{m}^3$  de bain liquide);
- le rayon moyen des oxydes ( $r_{\text{moy}}^{\text{ox}}$ ), fixé à  $0,6\ \mu\text{m}$ ;

— l'écart-type des oxydes ( $\sigma_r^{\text{ox}}$ ), fixé à 0,1  $\mu\text{m}$ .

En pratique, on discrétise le rayon des particules pour construire une distribution approchée des oxydes en classes de différentes densités numériques, calculées à partir de la fonction de répartition : chaque classe  $i$  centrée sur le rayon  $r_i$  est peuplée de  $n_i^{\text{ox}}$  oxydes  $\cdot \text{m}^{-3}$  ayant un rayon dans l'intervalle  $[r_i - \Delta r/2; r_i + \Delta r/2[$  :

$$n_i^{\text{ox}} = n_{\text{tot}}^{\text{ox}} (F(r_i + \Delta r/2; \mu, \sigma) - F(r_i - \Delta r/2; \mu, \sigma)) \quad (5.5)$$

On obtient le diagramme représenté sur la figure 5.2. Cette distribution correspond qualitativement aux observations des germes sur les produits laminés, après la refusion VAR et la transformation à chaud.

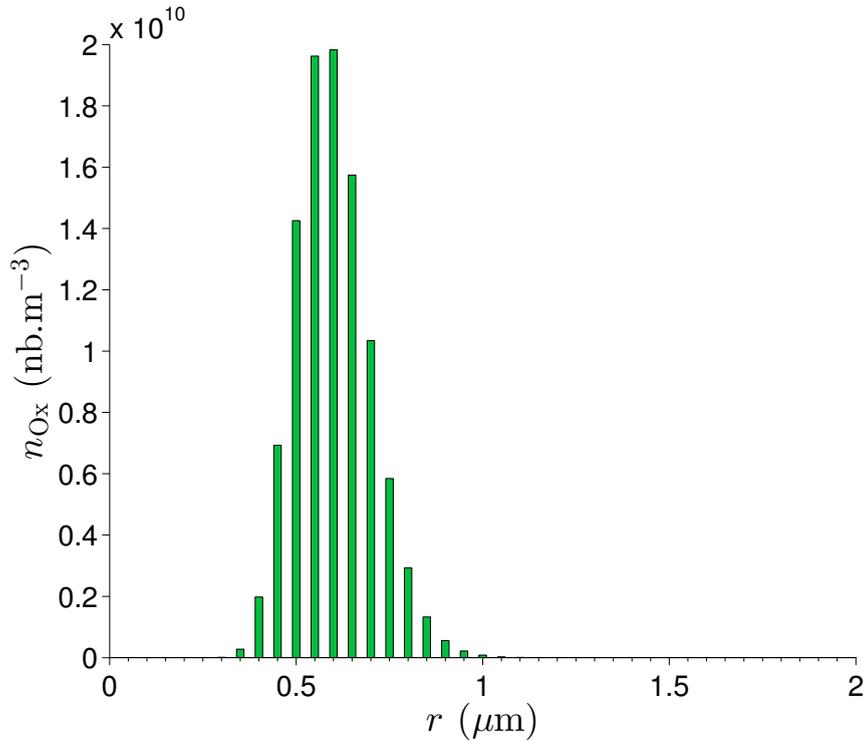


FIGURE 5.2 – Distribution des oxydes initialement présents dans le bain liquide.  $\Delta r = 0,05 \mu\text{m}$ .

## 5.2.2 Modèle de germination - croissance

### Produit de solubilité des TiN et modèle de germination-croissance

On a vu au chapitre 2 que les estimations fournies par Thermo-Calc conviennent bien pour le Durimphy à 1510  $^{\circ}\text{C}$ . Dans le modèle 0D, la constante thermodynamique de la réaction de dissolution des TiN est supposée constante et prenant une valeur déterminée par un calcul Thermo-Calc à 1450  $^{\circ}\text{C}$  (liquidus de l'alliage, cf. annexe B) :

$$K_{\text{TiN}}^{\text{acier}} = \frac{K_{\text{TiN}}}{\gamma_{\text{N}}\gamma_{\text{Ti}}} = \omega_{\text{N}}^{\text{eq}} \cdot \omega_{\text{Ti}}^{\text{eq}} = 7,8 \cdot 10^{-8} \quad (5.6)$$

La sursaturation du liquide est définie par :

$$S = \frac{\omega_{\text{Ti}}^l \omega_{\text{N}}^l}{K_{\text{TiN}}^{\text{acier}}} \quad (5.7)$$

où  $\omega_{\text{X}}^l$  désigne le titre massique courant de l'espèce X dans le liquide.

La germination des TiN a uniquement lieu de manière hétérogène sur les oxydes. Elle intervient lorsque la sursaturation du liquide dépasse la sursaturation de germination propre à chaque rayon d'oxyde :

$$S_g(i) = \exp\left(\frac{4\gamma_{\text{TiN/acier}} \frac{M_{\text{TiN}}}{\rho_{\text{TiN}}} \sin \theta}{RT 2r_i}\right) \quad (5.8)$$

où  $\gamma_{\text{TiN/acier}}$  représente l'énergie interfaciale entre le TiN et l'acier liquide ( $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ ),  $\theta$  représente l'angle de mouillage des TiN sur les oxydes dans l'acier liquide,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température et  $r_i$  le rayon de l'oxyde de classe  $i$ .

On considère que la germination des nitrures sur une classe d'oxydes est instantanée, dès lors que  $S \geq S_g$ . Il ne s'agit donc que d'une barrière énergétique à la précipitation (annexe C). Les oxydes sont dits activés, et la croissance de nitrures sur les germes de cette classe devient possible. Elle fait progressivement augmenter le rayon de l'inclusion mixte {oxyde activé + TiN}.

### Modèle de croissance d'un TiN en phase liquide

En reprenant le travail réalisé au chapitre 1, on considère que la croissance du rayon du précipité suit une loi cinétique définie à partir de l'écart à l'équilibre, exprimant le fait que plus le bain métallique est sursaturé, plus la vitesse de croissance est élevée :

$$\frac{dr}{dt} = G = k_p (S - 1) \quad (5.9)$$

On note qu'il s'agit d'une loi cinétique type « régime chimique », dans laquelle le transport des solutés jusqu'à l'inclusion n'intervient pas. Le terme de croissance  $G$  est indépendant du rayon des TiN. Dans le cas où on souhaiterait tenir compte du transport des solutés dans la couche limite, ce terme dépendrait du rayon de chaque particule. Cette amélioration est envisageable, et souhaitable si la croissance se déroulait en phase solide. Elle conduirait à résoudre analytiquement une équation de degré 2 pour chaque rayon discrétisé, et à remplacer  $G$  par un terme  $G(r)$  (annexe D).

La croissance des différentes classes de nitrures se traduit par une équation de transport, dans l'espace lié à la taille des particules, de la distribution des TiN situés dans le liquide  $n_{\text{TiN}}^l(r, t)$  :

$$\frac{\partial n_{\text{TiN}}^l(r, t)}{\partial t} = -G \frac{\partial n_{\text{TiN}}^l(r, t)}{\partial r} \quad (5.10)$$

Cette équation est formellement analogue à une équation d'advection, ou encore à une équation de transport purement convectif. Pour la résoudre numériquement, un schéma TVD a été utilisé dans un premier temps, tel que décrit dans la référence [96]. Il a ensuite été remplacé par une méthode semi-analytique, que nous exposons en détail dans l'annexe G.

La croissance des nitrures de titane accroît la concentration de TiN, qui est recalculée au cours

du temps par intégration des distributions selon la formule :

$$C_{\text{TiN}}^l(t) = \frac{\rho_{\text{TiN}}}{M_{\text{TiN}}} \left( \int_0^{+\infty} n^{\text{tot}} f_{\text{TiN}}^l(r, t) \frac{4}{3} \pi r^3 dr - \int_0^{+\infty} n^{\text{tot}} f_{\text{OxAct}}^l(r, t) \frac{4}{3} \pi r^3 dr \right) \quad (5.11)$$

où  $f_{\text{TiN}}^l(r, t)$  représente la fonction densité de TiN de rayon  $r$  dans le liquide ( $\text{m}^{-1}$ ),  $f_{\text{OxAct}}^l(r, t)$  celle des oxydes ayant été activés et  $n^{\text{tot}}$  la densité totale ( $\text{nb} \cdot \text{m}^{-3}$ ) de particules.

Après discrétisation en classes, les intégrales sont approchées par des sommes :

$$C_{\text{TiN}}^l(t) = \frac{\rho_{\text{TiN}}}{M_{\text{TiN}}} \left( \sum_{i=0}^{+\infty} n_{\text{TiN}}^l(r_i, t) \frac{4}{3} \pi r_i^3 - \sum_{i=0}^{+\infty} n_{\text{OxAct}}^l(r_i, t) \frac{4}{3} \pi r_i^3 \right) \quad (5.12)$$

avec  $n_{\text{TiN}}^l(r_i, t)$  la densité volumique ( $\text{nb} \cdot \text{m}^{-3}$ ) de TiN de classe  $i$ , et  $n_{\text{OxAct}}^l(r_i, t)$  celle des oxydes activés de classe  $i$ .

On en déduit l'incrément d'avancement chimique *volumique* «  $d\xi$  » de la réaction de précipitation  $\text{Ti} + \text{N} \rightleftharpoons \text{TiN}(\text{s})$  en phase liquide :

$$d\xi = dC_{\text{TiN}}^l \quad (5.13)$$

### 5.2.3 Modèle couplé de solidification - précipitation

#### Évolution de la fraction solide au cours du temps

On considère initialement  $T = T_{\text{liq}}$ . La température est supposée dépendre de la durée totale de solidification  $t_f$  selon l'équation :

$$T = T_{\text{liq}} - (T_{\text{liq}} - T_{\text{sol}}) \frac{t}{t_f} \quad (5.14)$$

La fraction solide est supposée suivre un chemin de solidification caractéristique de l'alliage, déterminé au préalable à l'aide de Thermo-Calc :

$$g_s = f(T) \quad (5.15)$$

où  $f$  est une fonction affine continue par morceaux (annexe A).

#### Introduction de la précipitation dans le modèle de bras de levier

On se place tout d'abord dans le cas général où la précipitation se déroule en phases liquides et solides. Les simplifications seront introduites ensuite.

La précipitation consomme une partie du soluté présent dans le système selon la réaction  $\text{Ti} + \text{N} \rightleftharpoons \text{TiN}(\text{s})$ . On a donc création d'une mole de TiN par consommation d'une mole de Ti et d'une mole de N libres qui se trouvaient dissous en phase liquide ou solide. Le fait que la solidification se déroule parallèlement à la précipitation engendre un couplage entre les deux phénomènes. Le bilan matière en soluté  $X$  (N ou Ti) s'écrit alors :

$$C_X^{\text{tot}} = g_s C_X^s + (1 - g_s) C_X^l + \underbrace{g_s C_{\text{TiN}}^s + (1 - g_s) C_{\text{TiN}}^l}_{C_{\text{TiN}}^{\text{tot}}} \quad (5.16)$$

Le système étant fermé,  $dC_X^{\text{tot}} = 0$ . Par ailleurs, la règle des bras de levier (diffusion infiniment

rapide des solutés en phases liquides et solides) impose que  $C_X^s = k_X C_X^l$ . En différenciant, on a alors :

$$0 = k_X C_X^l dg_s - C_X^l dg_s + k_X g_s dC_X^l + (1 - g_s) dC_X^l + d(C_{\text{TiN}}^{\text{tot}}) \quad (5.17)$$

En regroupant les termes, on isole la quantité  $dC_X^l$  :

$$dC_X^l = \frac{(1 - k_X) C_X^l dg_s}{(1 - (1 - k_X) g_s)} - \frac{d(C_{\text{TiN}}^{\text{tot}})}{(1 - (1 - k_X) g_s)} \quad (5.18)$$

L'accroissement infinitésimal  $d(C_{\text{TiN}}^{\text{tot}})$  peut se décomposer en deux termes :

$$d(C_{\text{TiN}}^{\text{tot}}) = \underbrace{\left( \frac{\partial C_{\text{TiN}}^{\text{tot}}}{\partial g_s} \right)_{\xi} dg_s}_{\text{Avancée du front de solidification}} + \underbrace{\left( \frac{\partial C_{\text{TiN}}^{\text{tot}}}{\partial \xi} \right)_{g_s} d\xi}_{\text{Croissance des nitrures}} \quad (5.19)$$

L'avancée du front de solidification laisse invariante la quantité totale de nitrure de titane précipités : il s'agit simplement d'un transfert des inclusions entre la phase liquide et solide, sans incidence sur le bilan global. Le premier terme est donc nul. Le deuxième est le résultat de la croissance des nitrures de titane, à fraction solide constante. Cette croissance n'ayant lieu dans notre cas qu'en phase liquide, on a :

$$\left( \frac{\partial C_{\text{TiN}}^{\text{tot}}}{\partial \xi} \right)_{g_s} d\xi = \underbrace{\left( \frac{\partial (g_s C_{\text{TiN}}^s)}{\partial \xi} \right)_{g_s}}_{=0} d\xi + \left( \frac{\partial ((1 - g_s) C_{\text{TiN}}^l)}{\partial \xi} \right)_{g_s} d\xi = (1 - g_s) \left( \frac{\partial C_{\text{TiN}}^l}{\partial \xi} \right)_{g_s} d\xi \quad (5.20)$$

On verra dans la section suivante que la concentration en TiN en phase liquide n'est pas modifiée par l'avancée du front de solidification. On s'autorise une notation plus compacte :

$$\left( \frac{\partial C_{\text{TiN}}^l}{\partial \xi} \right)_{g_s} d\xi = dC_{\text{TiN}}^l \quad (5.21)$$

On obtient alors l'équation de ségrégation modifiée :

$$dC_X^l = \underbrace{\frac{(1 - k_X) C_X^l dg_s}{(1 - (1 - k_X) g_s)}}_{\text{ségrégation simple}} - \underbrace{\frac{(1 - g_s) dC_{\text{TiN}}^l}{(1 - (1 - k_X) g_s)}}_{\text{consommation de solutés}} \quad (5.22)$$

## 5.2.4 Avancée du front de solidification

L'avancée du front de solidification va provoquer le passage d'une partie des TiN du liquide vers le solide, indépendamment du phénomène de précipitation en lui-même.

En considérant que les TiN sont uniformément répartis dans le liquide, la solidification du volume  $V_{\text{tot}}$  pendant  $dt$  conduit à une variation de la fraction solide  $dg_s$  et au transfert d'un nombre  $\alpha(r)n_{\text{TiN}}^l(r)(V_{\text{tot}} dg_s)$  de TiN de rayon  $r$  dans le solide. Cette quantité est retranchée du nombre total de TiN présents dans le liquide (cf. schéma de la figure 5.1). On obtient donc le système d'équation suivant :

$$d(g_s n_{\text{TiN}}^s(r, t)) = +\alpha(r) n_{\text{TiN}}^l(r, t) dg_s \quad (5.23)$$

$$d((1 - g_s) n_{\text{TiN}}^l(r, t)) = -\alpha(r) n_{\text{TiN}}^l(r, t) dg_s \quad (5.24)$$

Le facteur  $\alpha$  permet de tenir compte d'un éventuel rejet des TiN au front de solidification. *A priori*, il peut dépendre du rayon des TiN. Lorsque  $\alpha$  vaut 0, tous les TiN sont rejetés dans le liquide. Au contraire, lorsque  $\alpha$  vaut 1, les TiN sont « englutis » dans le solide sans aucune difficulté. Une constante  $\alpha > 1$  traduirait une attraction des TiN du liquide vers le solide, ce qui ne correspond pas à un phénomène physique réaliste.

Dans le cas où  $\alpha$  est indépendant du rayon des nitrures, les équations sur les densités peuvent être directement écrites pour les concentrations et on trouve :

$$d\left(g_s C_{\text{TiN}}^s\right) = +\alpha C_{\text{TiN}}^l dg_s \quad (5.25)$$

$$d\left((1 - g_s) C_{\text{TiN}}^l\right) = -\alpha C_{\text{TiN}}^l dg_s \quad (5.26)$$

En l'absence de toute représentation du phénomène de rejet au front de solidification des TiN, on considèrera dans la suite du document que  $\alpha = 1$ , c'est-à-dire qu'il n'existe aucun obstacle à l'engloutissement des TiN dans le solide. Les équations se simplifient et deviennent :

$$d\left(g_s n_{\text{TiN}}^s(r, t)\right) = +n_{\text{TiN}}^l(r, t) dg_s \quad (5.27)$$

$$d\left((1 - g_s) n_{\text{TiN}}^l(r, t)\right) = -n_{\text{TiN}}^l(r, t) dg_s \Rightarrow dn_{\text{TiN}}^l(r, t) = 0 \quad (5.28)$$

La déduction  $dn_{\text{TiN}}^l(r, t) = 0$  s'opère par développement de la différentielle :

$$d\left((1 - g_s) n_{\text{TiN}}^l(r, t)\right) = -n_{\text{TiN}}^l(r, t) dg_s \quad (5.29)$$

$$\Leftrightarrow (1 - g_s) dn_{\text{TiN}}^l(r, t) - n_{\text{TiN}}^l(r, t) dg_s = -n_{\text{TiN}}^l(r, t) dg_s \quad (5.30)$$

$$\Leftrightarrow \underbrace{(1 - g_s)}_{\neq 0} dn_{\text{TiN}}^l(r, t) = 0 \quad (5.31)$$

La densité de TiN dans le liquide n'est par conséquent pas modifiée par l'avancée de l'interface solide - liquide. Il s'agit d'un cas particulier, dû au fait que l'engloutissement n'est pas freiné ( $\alpha = 1$ ).

La densité de TiN de rayon  $r$  dans la phase solide varie pour sa part suivant l'équation 5.27. L'avancée du front de solidification va également provoquer le passage d'une partie des oxydes libres du liquide vers le solide. Un bilan similaire à celui présenté pour les TiN est réalisé sur ces particules.

## 5.2.5 Récapitulatif et schéma numérique

Le modèle se résume donc au système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} d(g_s n_{\text{TiN}}^s(r, t)) = n_{\text{TiN}}^l(r, t) dg_s \\ C_{\text{TiN}}^s(t) = \frac{\rho_{\text{TiN}}}{M_{\text{TiN}}} \left( \int_0^{+\infty} n_{\text{TiN}}^s(r, t) \frac{4}{3} \pi r^3 dr - \int_0^{+\infty} n_{\text{OxAct}}^s(r, t) \frac{4}{3} \pi r^3 dr \right) \\ \frac{dr}{dt} = G = k_p (S - 1) \\ \frac{\partial n_{\text{TiN}}^l(r, t)}{\partial t} = -G \frac{\partial n_{\text{TiN}}^l(r, t)}{\partial r} \\ C_{\text{TiN}}^l(t) = \frac{\rho_{\text{TiN}}}{M_{\text{TiN}}} \left( \int_0^{+\infty} n_{\text{TiN}}^l(r, t) \frac{4}{3} \pi r^3 dr - \int_0^{+\infty} n_{\text{OxAct}}^l(r, t) \frac{4}{3} \pi r^3 dr \right) \\ dC_X^l = \frac{(1 - k_X) C_X^l dg_s}{(1 - (1 - k_X) g_s)} - \frac{(1 - g_s) dC_{\text{TiN}}^l}{(1 - (1 - k_X) g_s)} \end{array} \right. \quad (5.32)$$

La résolution numérique de ce système nécessite de découpler les équations pour pouvoir les résoudre séparément à chaque pas de temps selon un schéma temporel explicite. L'ensemble de ces équations est discrétisé par classe de taille de particule avec un pas régulier de  $\Delta r = 0,05 \mu\text{m}$ . On introduit plusieurs étapes, suivant l'ordre des équations du système :

- calcul de la nouvelle température  $T(t + \Delta t)$ , de la nouvelle fraction solide  $g_s(t + \Delta t)$  et de l'incrément de fraction solide  $\Delta g_s = g_s(t + \Delta t) - g_s(t)$ .
- calcul de la ségrégation simple par la règle des bras de leviers :  $\Delta_1 C_X^l = \frac{(1 - k_X) C_X^l \Delta g_s}{(1 - (1 - k_X) g_s)}$  ; calcul des concentrations provisoires en solutés dans la phase liquide  $C_X^{l*} = C_X^l(t) + \Delta_1 C_X^l$  ; calcul de la sursaturation après ségrégation simple.
- calcul du transfert de nitrures du fait de l'avancée du front de solidification  $n_{\text{TiN}}^s(r; t + \Delta t)$  ; calcul de la nouvelle concentration en TiN dans la phase solide  $C_{\text{TiN}}^s(t + \Delta t)$ .
- calcul des sursaturations minimales de germination, et germination éventuelle des nitrures sur les oxydes encore libres en phase liquide.
- calcul de la croissance des nitrures de la phase liquide ;
- calcul de l'avancement de la réaction chimique suite à la croissance :  $\Delta C_{\text{TiN}}^l = C_{\text{TiN}}^l(t + \Delta t) - C_{\text{TiN}}^l(t)$ .
- calcul de la consommation de solutés suite à la croissance, en tenant compte de la ségrégation :  $\Delta_2 C_X^l = -\frac{(1 - g_s(t + \Delta t)) \Delta C_{\text{TiN}}^l}{(1 - (1 - k_X) g_s(t + \Delta t))}$
- calcul des concentrations en solutés dans le liquide  $C_X^l(t + \Delta t) = C_X^{l*} + \Delta_2 C_X^l$
- calcul des concentrations en solutés dans le solide  $C_X^s(t + \Delta t) = k_X C_X^l(t + \Delta t)$ .

Le schéma de calcul est résumé sur la figure 5.3 et a été transcrit en langage FORTRAN. Le détail de l'implémentation des différentes étapes de calcul est proposé dans l'annexe G.

## 5.2.6 Paramètres nominaux

Des paramètres nominaux ont été choisis comme référence pour présenter les résultats du modèle (tableau 5.1). Le pas spatial des classes de rayon est fixé à  $\Delta r = 0,05 \mu\text{m}$ . Le pas de temps a fait l'objet d'une étude de convergence pour assurer la fiabilité du calcul numérique. Une étude paramétrique montrera l'influence de certains paramètres du modèle, tous les autres restant fixés à leur valeur nominale.

La constante cinétique  $k_p$  provient de la détermination expérimentale (chapitre 2). Les para-

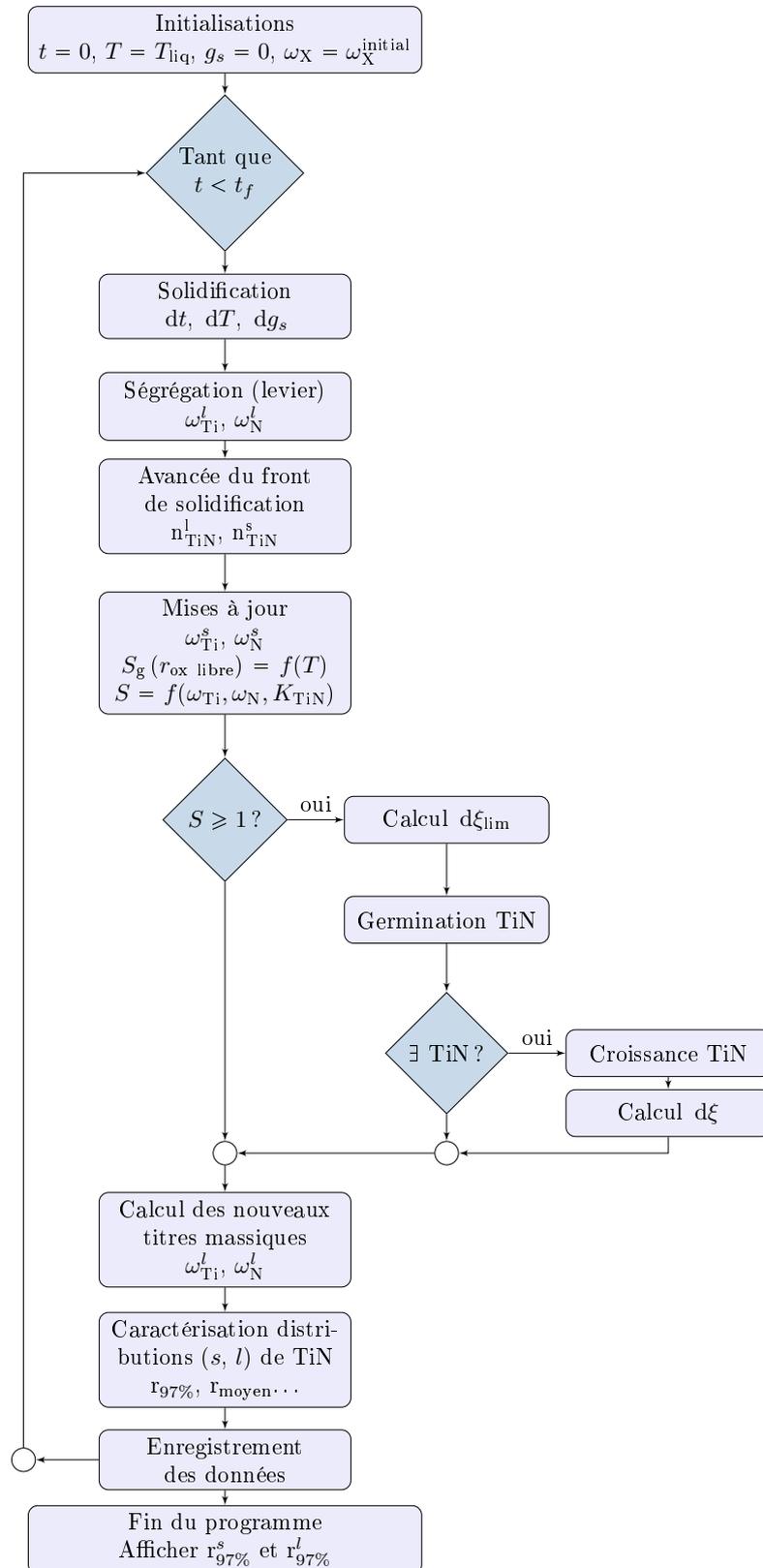


FIGURE 5.3 – Algorithme simplifié des calculs

mètres thermodynamiques sont estimés grâce à Thermo-Calc à la température de liquidus (1450 °C) de l'alliage. La masse volumique du Durimphy a été estimée à partir d'expériences de dilatométrie réalisées au centre de recherche d'Imphy (annexe A).

**TABLE 5.1** – Paramètres nominaux du modèle

$\omega_{\text{Ti}}^i$	4500 ppm
$\omega_{\text{N}}^i$	10 ppm
$t_f$	1000 s
$k_p$	$7 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
$n_{\text{tot}}^{\text{ox}}$	$1 \cdot 10^{11} \text{ oxydes} \cdot \text{m}^{-3}$
$\gamma_{\text{TiN/acier}}$	$1 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$
$\Delta r$	0,05 $\mu\text{m}$
$r_{\text{moy}}^{\text{ox}}$	0,6 $\mu\text{m}$
$\sigma_r^{\text{ox}}$	0,1 $\mu\text{m}$
$K_{\text{TiN}}^{\text{acier}}$	$7,8 \cdot 10^{-8}$
$k_{\text{Ti}}$	0,25
$k_{\text{N}}$	0,37
$M_{\text{Ti}}$	$47,9 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
$M_{\text{N}}$	$14,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
$M_{\text{TiN}}$	$M_{\text{Ti}} + M_{\text{N}}$
$\rho_{\text{TiN}}$	$5100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\rho_{\text{acier}}$	$7450 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\theta$	$\frac{\pi}{4}$
$T_{\text{liq}}$	1450 °C
$T_{\text{sol}}$	1413 °C
$\Delta t$	$1 \cdot 10^{-3} \text{ s}$

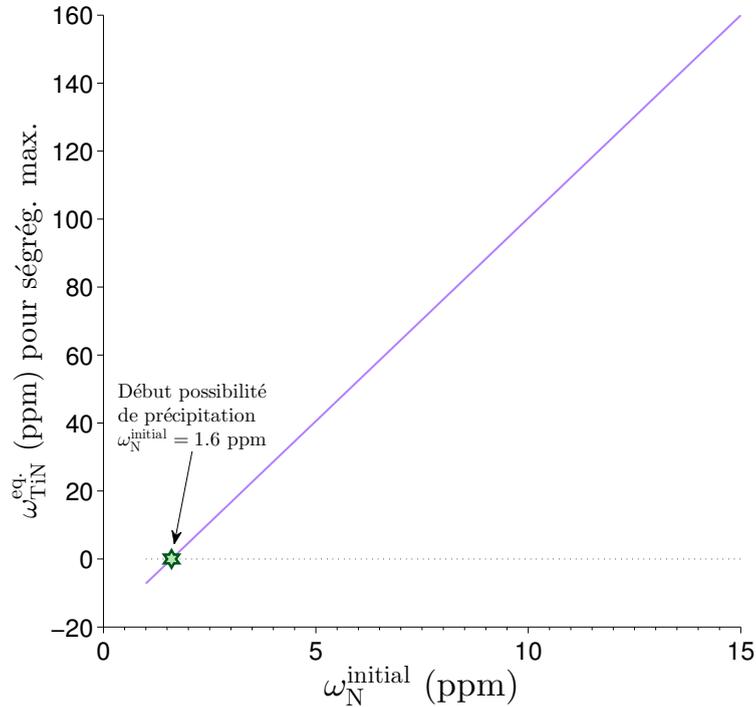
## 5.3 Résultats et étude paramétrique

### 5.3.1 Résultats du cas nominal

Le temps de solidification du cas nominal (tableau 5.1) correspond à des conditions assez typiques de solidification d'un lingot après une élaboration VIM ou VAR. Ce calcul a pour objectif de fournir une première représentation du phénomène de précipitation dans le liquide interdendritique, et de mieux visualiser les différents effets du modèle.

Le produit de solubilité des nitrures  $K_{\text{TiN}}^{\text{acier}}$  étant fixé à  $7,8 \cdot 10^{-8}$ , la limite de précipitation de l'azote pour une teneur initiale en titane de 4500 ppm s'établit à 17 ppm. Cette limite de précipitation sera abaissée au fur et à mesure de la ségrégation du titane, dont la teneur peut théoriquement s'élever jusqu'à  $\omega_{\text{Ti}}^i/k_{\text{Ti}} = 18 \cdot 10^3 \text{ ppm}$ . Ceci donne une limite de précipitation de l'azote de  $\omega_{\text{N}}^{\text{lim}} = 4,3 \text{ ppm}$ . Pour que cette limite de précipitation puisse être atteinte par ségrégation de l'azote, sa teneur initiale doit donc être supérieure à  $\omega_{\text{N}}^i = \omega_{\text{N}}^{\text{lim}} \cdot k_{\text{N}} = 1,6 \text{ ppm}$ . En deçà de cette teneur, aucune précipitation ne sera possible (pour un produit de solubilité indépendant de la température). La figure 5.4 donne la valeur d'équilibre du titre massique de TiN dans l'ultime goutte du liquide (le plus ségrégué donc) en fonction de la teneur initiale en azote. On constate que les 10 ppm d'azote initiaux choisi comme paramètre nominal permettent d'espérer atteindre des teneurs en TiN appréciables dans cette goutte, jusqu'à près de 100 ppm. La teneur finale de TiN dans le solide, résultant de l'ensemble de la solidification, sera donc comprise entre 0 et 100 ppm.

Le tracé de la fraction solide en fonction de la température (figure 5.5(a)) et en fonction du



**FIGURE 5.4** – Calcul du titre massique d'équilibre de TiN dans un liquide initialement ségrégué au maximum.

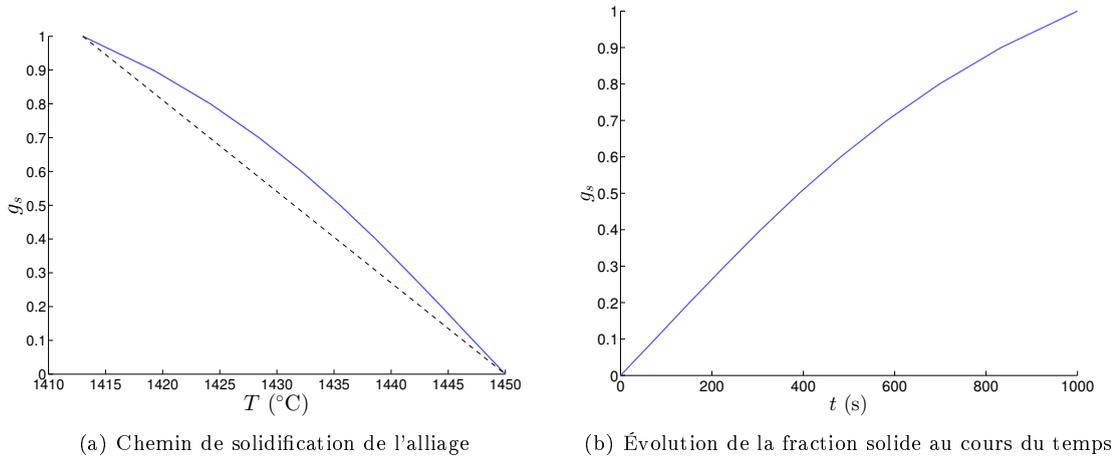
temps (figure 5.5(b)) représente le modèle thermique simplifié. La distribution initiale d'oxydes dans le bain a déjà été présentée (figure 5.2). Elle est centrée sur des rayons compris dans l'intervalle  $[0,4\ \mu\text{m}; 1\ \mu\text{m}]$ .

La figure 5.6 donne les distributions finales à l'issue de la solidification : oxydes activés ayant servi de germes aux nitrures, nitrures de titane en phase solide, et distribution des nitrures dans l'ultime goutte de liquide à s'être solidifiée. Cette dernière distribution n'est représentée ici que pour faciliter la compréhension du modèle. La distribution de TiN en phase solide correspond à la distribution finale qui pourrait être observée.

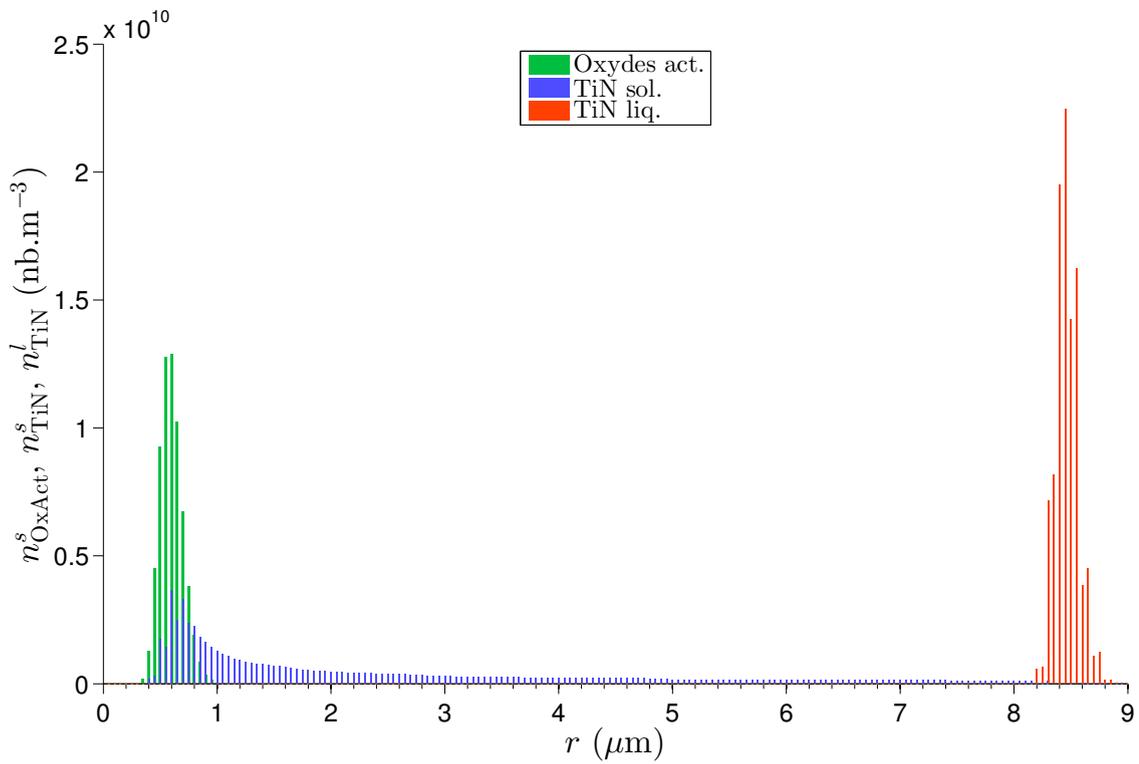
Dans ce cas, la précipitation est pratiquement instantanée dès lors que la sursaturation dépasse l'unité. La distribution des nitrures dans le liquide possède donc initialement une allure pratiquement identique à celle des oxydes. On remarque en comparant les figures 5.6 et 5.2 que les densités d'oxydes activés dans chaque classe sont un peu plus faibles que celles des oxydes initiaux. Ceci est dû au fait que la précipitation ne démarre pas dès le début de la solidification. Une partie des oxydes du bain est donc capturée par le front de solidification avant d'avoir pu servir de germe.

La distribution des TiN dans le liquide est transportée vers les classes de rayons supérieurs, sans altération de forme. Par construction du schéma numérique, on parvient effectivement à éliminer toute diffusion numérique parasite durant le transport (annexe G.4).

La distribution des TiN dans le solide (en mauve sur la figure 5.6) présente une forme très différente de celle des nitrures dans le dernier liquide. Elle est étalée sur l'ensemble des rayons compris entre le rayon minimal des oxydes ( $0,4\ \mu\text{m}$ ) et le rayon maximal atteint par les nitrures dans le dernier liquide ( $8,8\ \mu\text{m}$ ). Les plus fortes densités de nitrures correspondent à des rayons inférieurs à  $2\ \mu\text{m}$ , mais les densités dans les classes supérieures ne sont pas négligeables, comme on peut le constater sur l'agrandissement (figure 5.7).



**FIGURE 5.5** – Définition du chemin de solidification et évolution de la fraction solide au cours du temps



**FIGURE 5.6** – Distributions finales de TiN dans le liquide et le solide, et d'oxydes activés dans le solide.  $\Delta r = 0,05 \mu\text{m}$ .

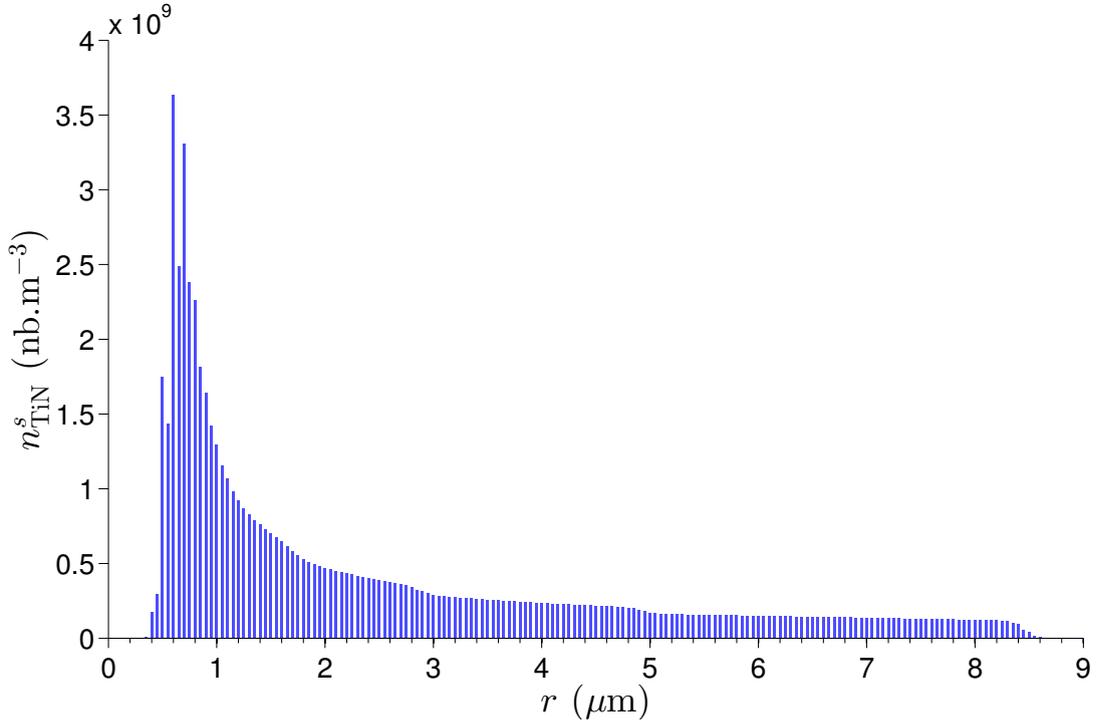


FIGURE 5.7 – Distribution finale de TiN dans le solide.  $\Delta r = 0,05 \mu\text{m}$ .

L'étalement de la distribution des nitrures dans la solide est la conséquence directe de leur englobissement progressif par l'interface solide - liquide. Une fois englobis dans le solide, les précipités deviennent inertes, tandis que ceux situés en phase liquide poursuivent leur croissance. Les inclusions d'une classe de rayon  $r_i$  dans le solide sont ainsi progressivement diluées dès lors que l'accroissement du volume de phase solide sous l'effet de la solidification ne s'accompagne pas d'une alimentation en particules de rayon  $r_i$  en provenance de la phase liquide. Une analyse plus complète de ce phénomène est proposée dans l'annexe G.6.

Il a été décidé de caractériser l'extension des distributions par un rayon noté  $r_{97}$  tel que 97% des nitrures de la distribution possèdent un rayon inférieur :

$$\exists r_{97} \in \mathbb{R}^+ / \int_0^{r_{97}} n_{\text{TiN}}^{\text{tot}} \hat{f}(r) dr = 0.97 \quad (5.33)$$

où  $\hat{f}$  désigne la densité de probabilité des particules. En pratique, comme on l'a vu, les rayons sont discrétisés en un ensemble de  $N$  classes  $\{r_i\}_{i \in [0; N-1]}$ , et l'intégrale est approchée par une somme :

$$\exists k_{97} \in [0; N-1] / \sum_{i=0}^{k_{97}} n(i) \approx 0.97 \quad \Rightarrow r_{97} = r_{k_{97}} \quad (5.34)$$

On trace sur la figure 5.8 l'évolution des rayons  $r_{97}^l$  et  $r_{97}^s$  des distributions de TiN dans le liquide et le solide au cours du temps. On observe un décalage entre les deux courbes, qui s'explique par l'arrêt de la croissance des nitrures lorsqu'ils sont englobis en phase solide. La croissance du rayon maximal des nitrures dans les deux phases est continue durant toute la solidification, du fait des apports en solutés dans le liquide par ségrégation. Le pic visible lors de la germination s'explique simplement par la précipitation différée des classes de germes, la germination s'effectuant d'abord

sur les germes de plus grande taille. Le début de la précipitation a lieu après 270 s de solidification. Le laps de temps durant lequel s'effectue l'activation de l'ensemble des germes est court, de l'ordre de 3 s, car les sursaturations de germination définies par nos paramètres sont très proches de l'unité.

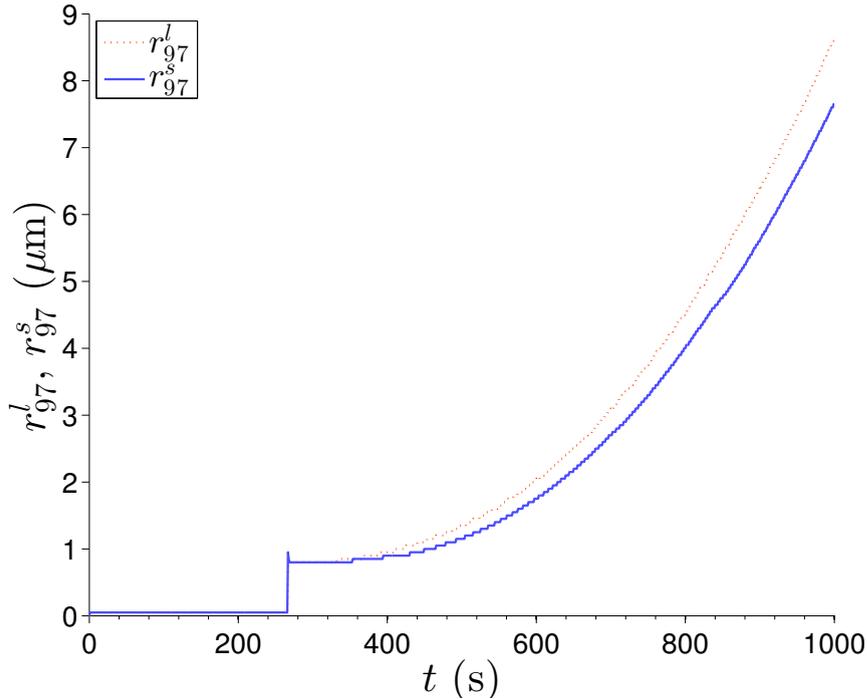


FIGURE 5.8 – Évolution des rayons  $r_{97}^l$  et  $r_{97}^s$  des distributions de TiN au cours de la solidification

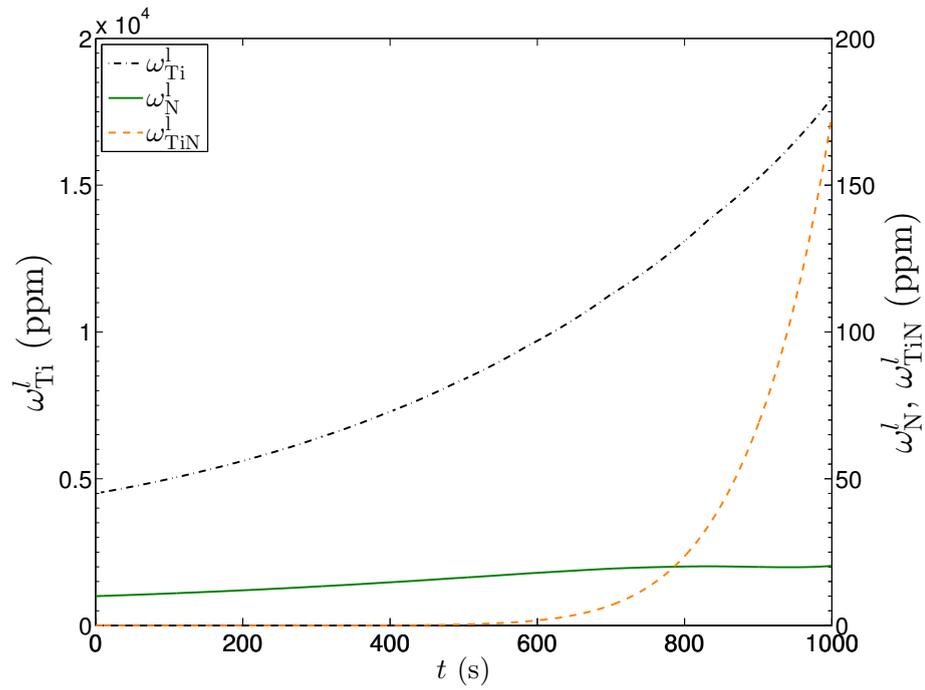
Sur la figure 5.9(a) sont tracés les titres massiques en titane, azote et nitrure de titane dans le liquide au cours du temps. Les titres massiques en titane et azote augmentent durant toute la solidification, avec cependant une inflexion marquée de la teneur en azote en fin de solidification, lorsque les effets de précipitation deviennent comparables à ceux de la ségrégation. Des observations similaires peuvent être effectuées sur les titres massiques de solutés dans le solide (figure 5.9(b)). Ces courbes sont simplement obtenues par homothétie à partir de celles dans le liquide, le rapport de l'homothétie correspondant au coefficient de partage de l'élément. Les teneurs en nitrures de titane sont, elles, calculées par intégration à partir des distributions de particules.

L'azote est l'élément le moins abondant dans le bain, et le moins ségrégeant. C'est donc lui qui va principalement limiter la réaction de précipitation. On atteint 11 ppm de TiN dans le solide en fin de ségrégation, 7,5 ppm d'azote dissous, et 4492 ppm de titane dissous. La formation des nitrures s'est donc traduite par la consommation de 2,5 ppm d'azote initialement dissous dans le bain.

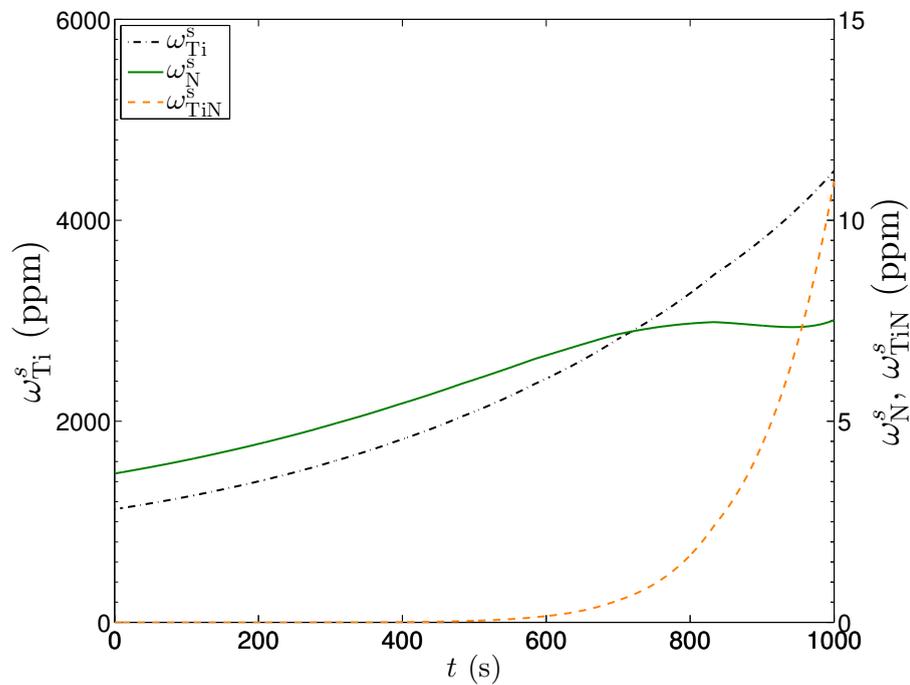
On trace sur la figure 5.10 l'évolution de la sursaturation au cours du temps. On observe une augmentation continue de  $S$  au cours de la solidification, jusqu'à atteindre une valeur supérieure à 4. Cette monotonie signe une consommation de solutés par précipitation qui reste négligeable par rapport aux apports par ségrégation.

### 5.3.2 Influence de la densité d'oxydes

La densité totale d'oxydes conditionne la densité totale de nitrures qui germeront. Augmenter cette densité provoque une augmentation de la consommation de réactifs dans le liquide, ce qui



(a) Phase liquide



(b) Phase solide

**FIGURE 5.9** – Évolution des titres massiques en titane, azote et nitrures de titane dans chaque phase au cours de la solidification

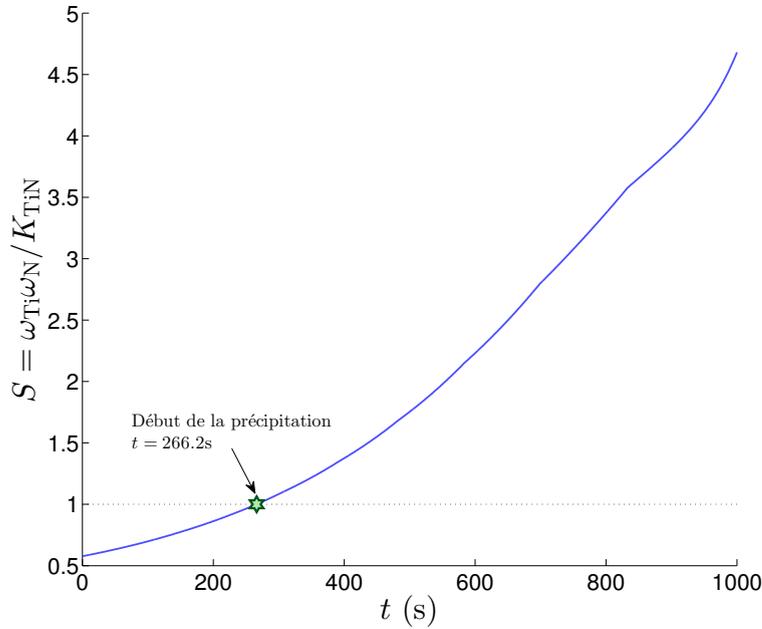


FIGURE 5.10 – Évolution de la sursaturation au cours du temps

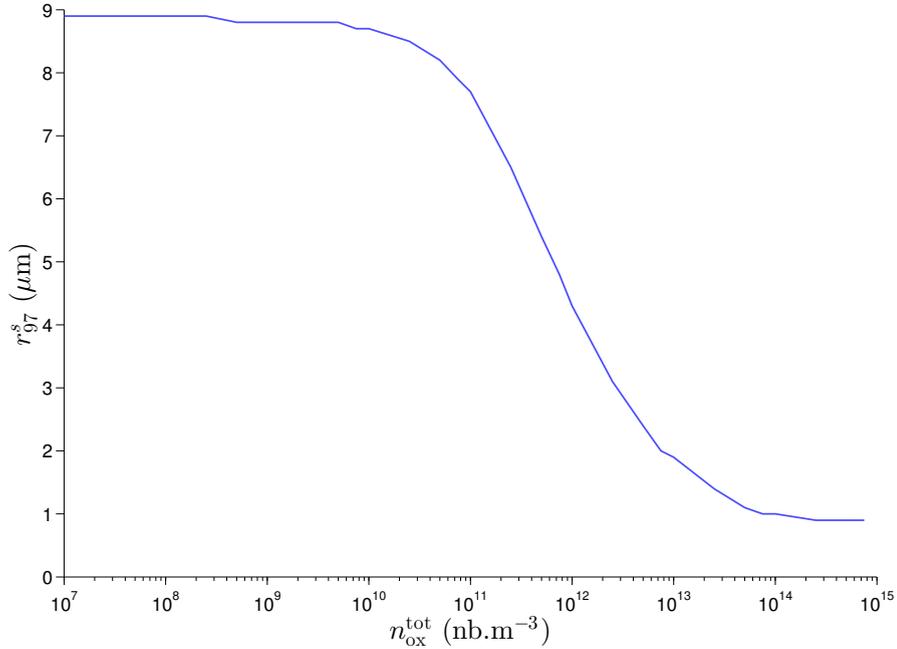
doit diminuer la sursaturation et donc la vitesse de croissance des particules. La figure 5.11 donne une représentation graphique en échelle logarithmique du rayon  $r_{97}^s$  final des nitrures de la phase solide en fonction de la densité de germes.

La courbe présente une allure en S inversé avec deux asymptotes horizontales et un point d'inflexion :

- pour de faibles densités de germes (inférieures à  $1 \cdot 10^{10}$  oxydes  $\cdot m^{-3}$ ), le rayon  $r_{97}^s$  de la distribution finale de nitrures en phase solide tend vers une constante ( $8,9 \mu m$ ). Cette asymptote provient du caractère négligeable de la consommation de solutés par précipitation lorsque la densité de germes est faible. La ségrégation se déroule alors systématiquement comme s'il n'y avait pas eu de précipitation. L'évolution de la sursaturation dans le liquide est ainsi identique pour tous les calculs, ce qui se traduit par des vitesses de croissance identiques et donc au final des distributions de nitrures identiques, à la densité totale près.
- de  $10^{10}$  à  $10^{14}$  oxydes  $\cdot m^{-3}$ , le rayon atteint par les précipités décroît avec l'augmentation de la densité de germes. La précipitation engendre des consommations significatives de solutés qui affectent la sursaturation et la ségrégation. Un point d'inflexion de la courbe est repéré autour de  $1 \cdot 10^{12}$  oxydes  $\cdot m^{-3}$ .
- au-dessus de  $1 \cdot 10^{14}$  oxydes  $\cdot m^{-3}$ , la réaction de précipitation consomme suffisamment de réactifs pour atteindre très rapidement l'équilibre de précipitation durant toute la partie « utile » de la solidification, lorsque la sursaturation dépasse l'unité. Les vitesses de croissance tendent alors vers zéro, ce qui explique l'infléchissement de la courbe du rayon  $r_{97}^s$  et son asymptote au niveau de la valeur  $r_{97}^0$  de la distribution initiale de germes ( $0,8 \mu m$ ).

### 5.3.3 Influence du temps de solidification

La durée laissée à la solidification conditionne l'ampleur de la réaction de précipitation, et donc son influence sur la sursaturation et la vitesse de croissance des particules. La figure 5.12 rend



**FIGURE 5.11** – Influence de la densité d'oxydes sur la distribution finale de TiN en phase solide. Échelle semi-logarithmique,  $t_f = 1000$  s.

compte de cet effet pour les paramètres du cas nominal avec des durées de solidification variant de 200 à 1400 s.

Le rayon final atteint par les nitrures en phase solide croît de manière régulière avec la durée de solidification, la croissance ayant plus de temps pour s'effectuer. On remarque que la courbe du rayon  $r_{97}$  des nitrures en phase solide présente une légère concavité.

### 5.3.4 Influence de la teneur initiale en azote

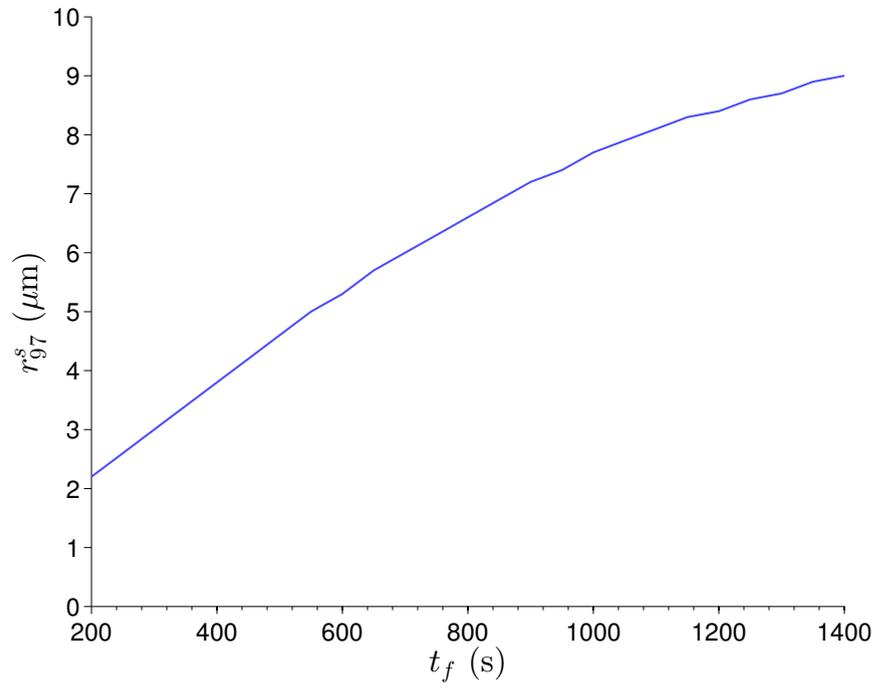
La teneur initiale en azote joue un rôle primordial dans le modèle puisqu'elle est responsable du profil de ségrégation et de la quantité de solutés disponible pour la précipitation des nitrures. Cette variable dépend *a priori* de la qualité de l'élaboration de l'acier, même si en pratique sa réduction en-deçà d'un certain seuil s'avère difficile à réaliser (cf. chapitre 2, section 2.6).

La figure 5.13 montre la variation du rayon  $r_{97}^s$  atteint en fonction de différentes teneurs massiques initiales en azote, pour une durée de solidification de 1000 s. On constate logiquement une croissance du  $r_{97}^s$  avec la teneur en azote. Pour les teneurs en azote les plus élevées, la pente de la courbe diminue, jusqu'à s'annuler pratiquement pour  $t_f = 1400$  s.

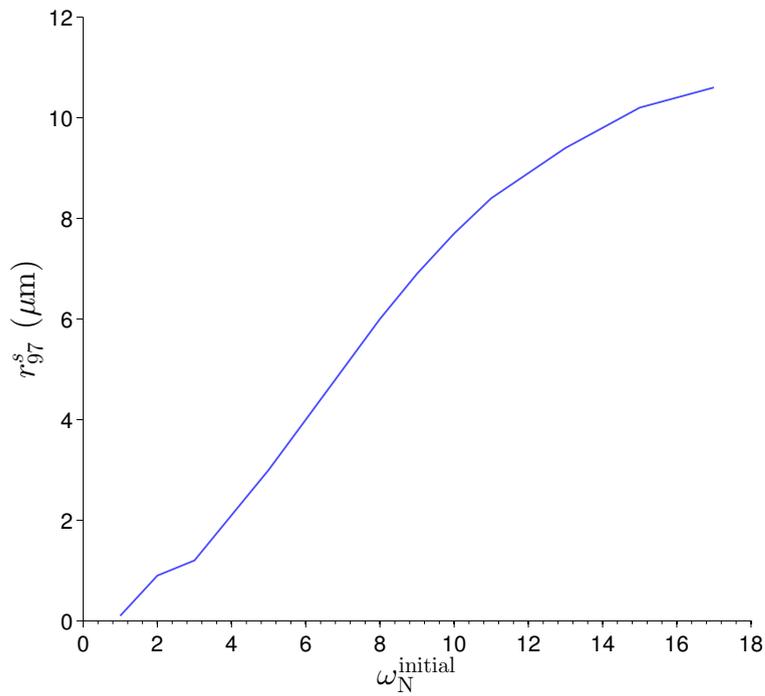
### 5.3.5 Variation simultanée de deux paramètres

L'étude paramétrique sur la densité totale de germes a été répétée pour différentes durées de solidification. Les rayons maximaux des nitrures obtenus sont représentés par une surface  $r_{97}^s = f(n_{\text{ox}}^{\text{tot}}, t_f)$ , tracée en 3D sur la figure 5.14 sous deux angles de vue différents. La surface a été colorée selon une teinte passant du cyan (faibles valeurs de  $r_{97}^s$ ) au magenta (valeurs élevées) pour faciliter la lecture.

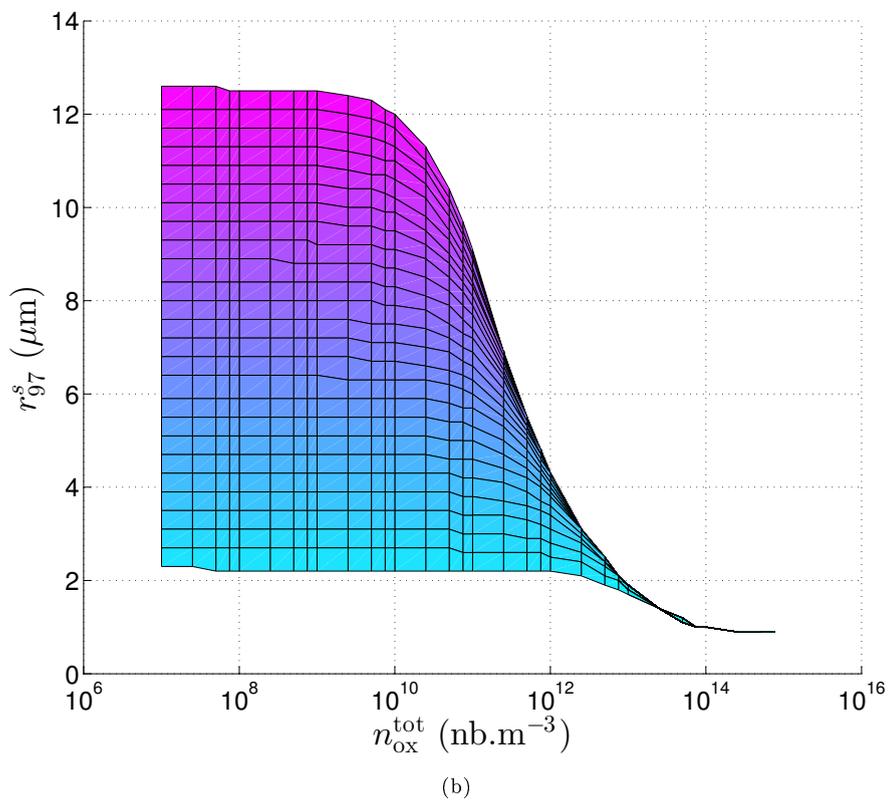
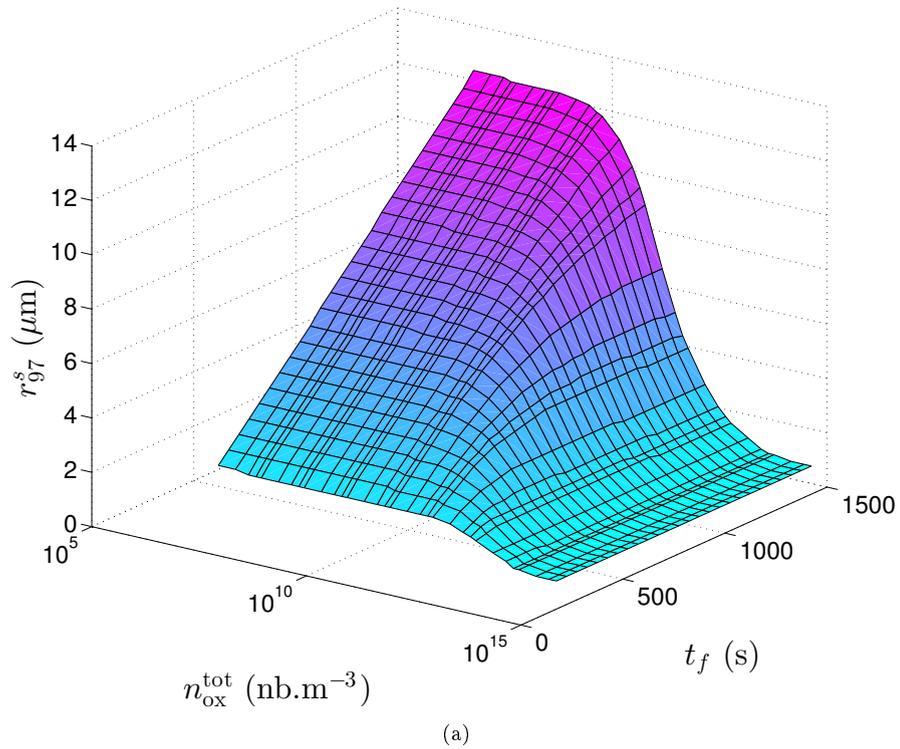
On constate que l'augmentation de la durée de solidification conduit à une augmentation de la valeur de l'asymptote des  $r_{97}^s$  lorsque la densité initiale de germes est faible (figure 5.14(a)), et



**FIGURE 5.12** – Influence du temps local de solidification sur la croissance des nitrures - comparaison pour différentes densités initiales de germes.



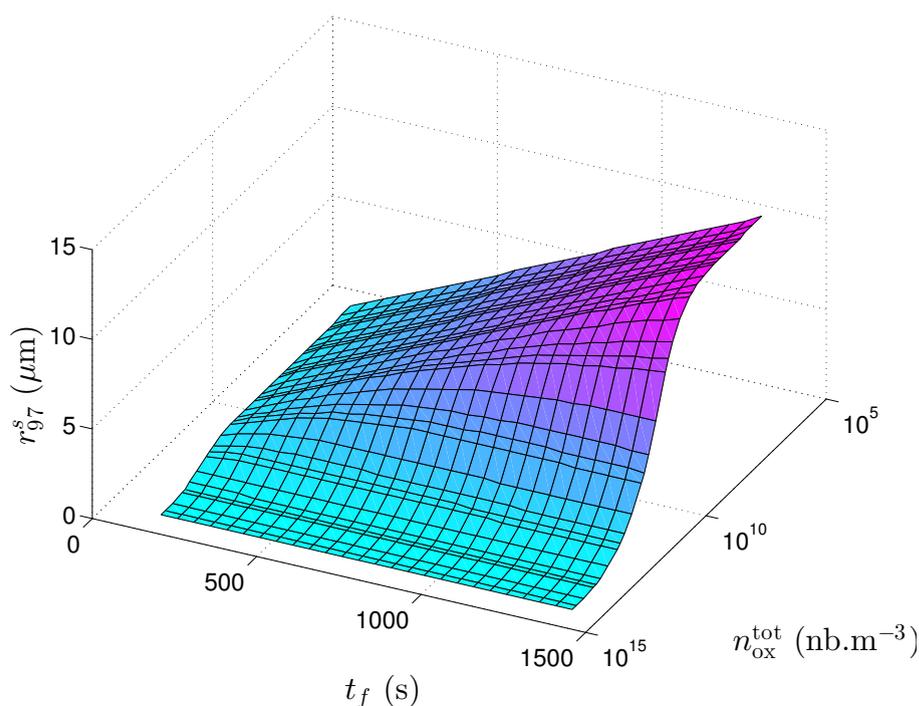
**FIGURE 5.13** – Influence de la teneur initiale en azote sur le rayon  $r_{97}^s$  des nitrures de titane pour la durée nominale de solidification (1000s).



**FIGURE 5.14** – Influence de la densité d'oxydes et de la durée de solidification sur la distribution de TiN (échelle logarithmique).

à une diminution de l'abscisse du point d'inflexion de la courbe  $r_{97}^s = f(n_{\text{ox}}^{\text{tot}})$ , qui passe d'environ  $1 \cdot 10^{13}$  oxydes  $\cdot \text{m}^{-3}$  pour un temps de solidification de 200 s, à  $2,5 \cdot 10^{11}$  oxydes  $\cdot \text{m}^{-3}$  pour un temps de solidification de 1400 s (figure 5.14(b)). Ceci s'explique par une plus grande consommation de réactifs lorsque  $t_f$  augmente et donc une modification plus rapidement significative de la sursaturation et de la vitesse de croissance des particules à densité de germes égale.

La figure 5.15 propose de visualiser la surface  $r_{97}^s = f(n_{\text{ox}}^{\text{tot}}, t_f)$  sous un angle de vue plus pratique pour étudier les effets de la durée de solidification à différentes densités d'oxydes. On constate qu'aux faibles densités, le rayon  $r_{97}^s$  évolue dans un plan, avec une relation linéaire entre  $r_{97}^s$  et  $t_f$ . Cependant, pour de fortes densités de germes, la linéarité est perdue et la croissance du  $r_{97}^s$  se termine par un plateau à différentes hauteurs. Ces asymptotes horizontales témoignent d'une réduction significative de la sursaturation du fait de la précipitation.

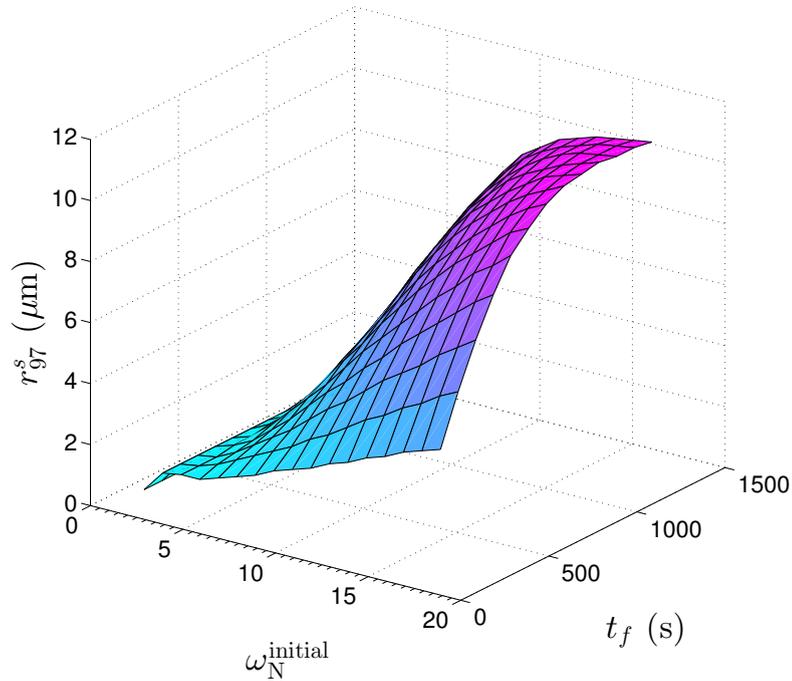


**FIGURE 5.15** – Influence de la densité d'oxydes et de la durée de solidification sur la distribution de TiN (échelle logarithmique). Autre angle de vue.

Un tracé de la surface  $r_{97}^s = f(\omega_{\text{N}}^i, t_f)$  met bien en évidence l'existence d'un plan asymptotique à peu près horizontal (figure 5.16). Il découle de la compétition entre plusieurs effets :

- une augmentation générale de la sursaturation lorsque la teneur en azote initiale augmente ;
- une augmentation du laps de temps durant lequel peut s'effectuer la croissance lorsque  $t_f$  augmente ;
- une consommation des solutés par la précipitation qui est d'autant plus significative que la taille des nitrures est importante, ce qui conduit à une réduction de la sursaturation et de la vitesse de croissance, et à une réduction de l'amplitude de la ségrégation car celle-ci dépend de la concentration courante dans le liquide.

On visualise un maximum sur une projection de la surface  $r_{97}^s = f(\omega_{\text{N}}^i, t_f)$  sur le plan  $(yOz)$ , donnant l'évolution du  $r_{97}^s$  en fonction de la durée de solidification pour différents teneurs en azote (figures 5.16 et 5.17(a)). Ce maximum est atteint pour des durées de solidification d'environ 1100 s. Pour des durées de solidification importantes, la croissance des nitrures est réduite en fin de



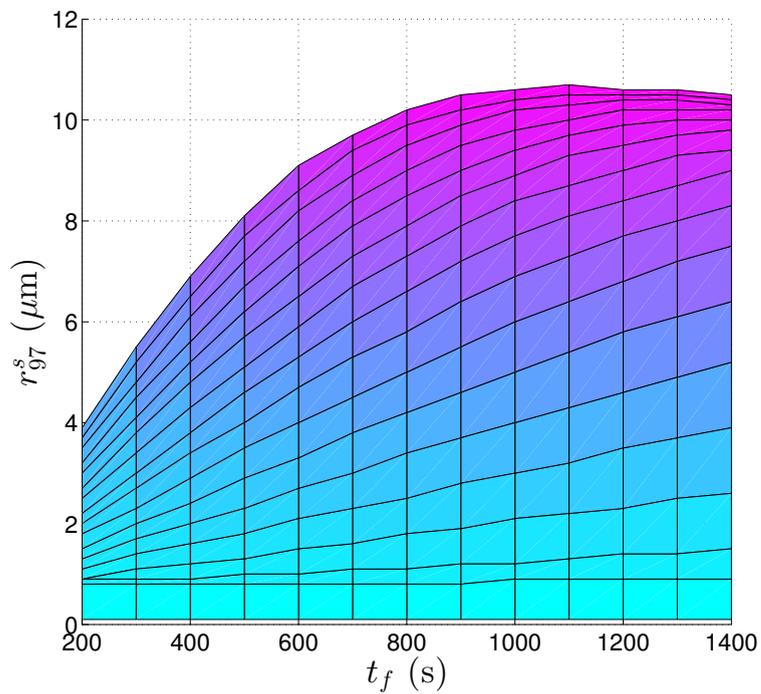
**FIGURE 5.16** – Influence de la teneur initiale en azote sur le rayon  $r_{97}^s$  des nitrures de titane pour des durées comprises entre 200s et 1400s.

solidification du fait de la sursaturation plus faible. Cet effet n'est pas suffisamment compensé par l'augmentation de la durée durant laquelle s'effectue la croissance. La position du maximum dépend bien entendu des paramètres thermodynamiques et cinétiques du modèle. Cet effet inattendu suscite des réflexions sur une meilleure maîtrise des temps locaux de solidification dans les lingots VAR pour espérer réduire les tailles des plus grands nitrures.

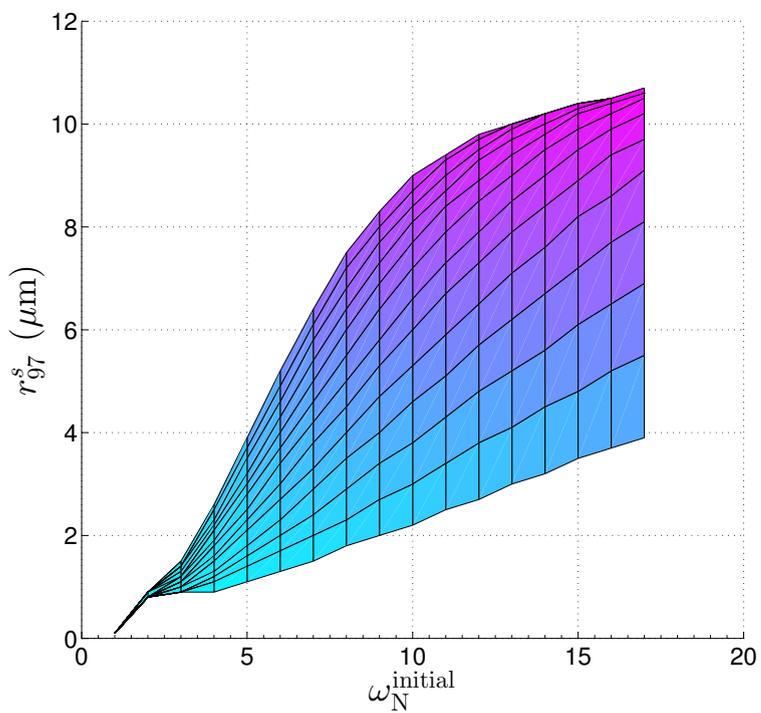
La figure 5.17(b) présente une projection de la surface  $r_{97}^s = f(\omega_N^i, t_f)$  sur le plan  $(xOz)$ . On visualise ainsi l'effet d'une variation de la teneur initiale en azote sur le rayon des nitrures pour différentes durées de solidification. Le rayon  $r_{97}^s$  est globalement une fonction croissante du titre massique initial en azote, puisque la quantité de soluté disponible pour la précipitation est plus importante. Les rayons  $r_{97}^s$  des grands nitrures s'étalent sur une plage de valeurs en fonction du temps de solidification. Cet intervalle va en s'élargissant lorsque la teneur initiale augmente, car la précipitation ne consomme que peu de matière, tandis que la durée laissée à la croissance est de plus en plus importante. Pour des valeurs de  $\omega_N^i$  supérieures à 10 ppm, on constate que la largeur de l'intervalle des valeurs atteintes par  $r_{97}^s$  devient à peu près constante : cet effet est provoqué par l'atteinte du maximum sur la courbe  $r_{97}^s = f(t_f)$  évoqué plus haut. La largeur de l'intervalle évolue de 0 à 7  $\mu\text{m}$  suivant la teneur initiale en azote. À compositions identiques, deux alliages verront donc un état inclusionnaire fort différents suivant leurs conditions de solidification.

### 5.3.6 Enveloppe des tailles de TiN en fonction de la teneur initiale en azote

La solidification d'un volume de liquide dans un lingot après son élaboration au four VIM s'effectue avec des teneurs initiales en azote variables, du fait des possibles ségrégations majeures et de l'efficacité de la dénitruration. Le temps local de solidification diffère également suivant la position dans le lingot, notamment au niveau radial entre la peau et le cœur du lingot, et au



(a) Influence de la durée de solidification pour différents teneurs en azote

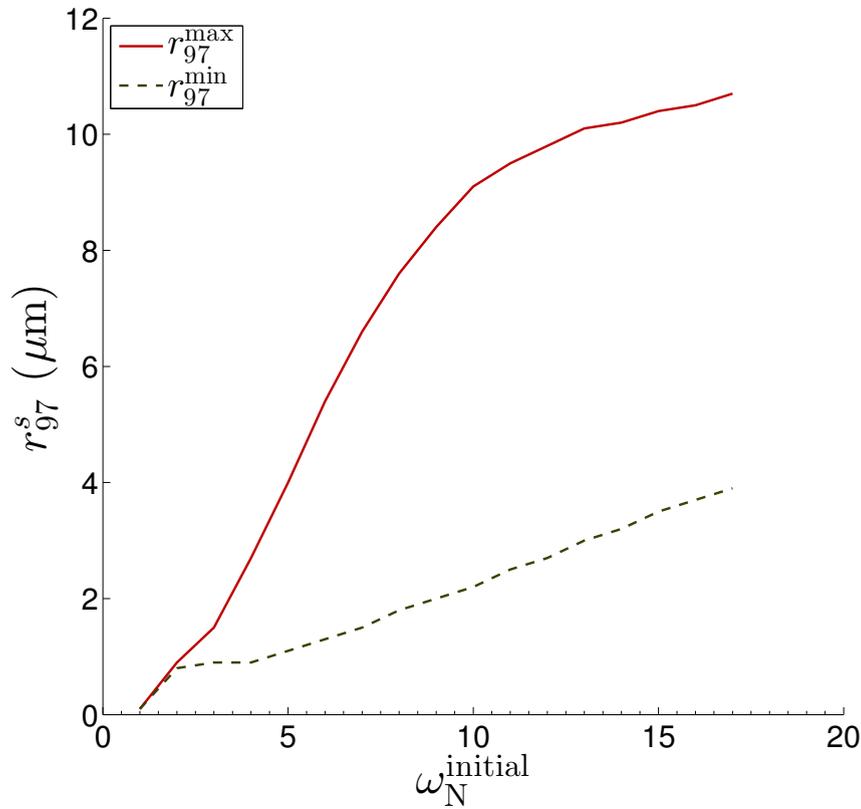


(b) Influence de la teneur en azote pour différentes durées de solidification

**FIGURE 5.17** – Influence de la teneur initiale en azote sur le rayon  $r_{97}^s$  des nitrures de titane pour des durées comprises entre 200s et 1400s : vues 2D

niveau axial entre la tête et le pied. Ces zones ne verront donc pas se former les mêmes populations inclusionnaires.

L'utilisation de notre modèle sur une plage de durées de solidification et de teneurs en azote typiques des procédés industriels d'élaboration (VIM, VAR) permet de fixer des limites hautes et basses de tailles de grands nitrures. La figure 5.17(b) représentait l'ensemble des rayons  $r_{97}$  accessibles selon la teneur en azote initial, pour des durées de solidification appartenant à l'intervalle [200 s, 1400 s]. On peut en extraire l'enveloppe, constituée des valeurs minimales et maximales des rayons  $r_{97}^s$  (figure 5.18).



**FIGURE 5.18** – Enveloppe des rayons susceptibles d'être obtenus en comptage inclusionnaire. Plage de durée de solidification [200 s, 1400 s].

On observe que pour 5 ppm d'azote initial, les plus grands rayons accessibles aux nitrures se situent entre 1,1 et 4  $\mu\text{m}$ , soit un intervalle des rayons d'une amplitude de 2,9  $\mu\text{m}$ . Pour 10 ppm d'azote initial, le rayon maximal observable évolue dans l'intervalle [2,2  $\mu\text{m}$ ; 9,1  $\mu\text{m}$ ].

## 5.4 Comparaisons expérimentales

Pour s'assurer de la qualité de ses produits livrés aux clients, l'entreprise partenaire de cette étude (Aperam Alloys Imphy) réalise classiquement deux prélèvements de plaquettes sur les extrémités d'une bobine. Chaque bobine correspond à une électrode VIM refondue dans un four VAR, puis transformée à chaud (blooming) et laminée. Un comptage des inclusions de nitrure de titane est réalisé avec une mesure de leur diamètre équivalent. La teneur initiale en azote des électrodes VIM est connue.

Ces comptages inclusionnaires permettent d'évaluer la taille maximale des nitrures pour différentes teneurs initiales en azote, grâce à la méthode de traitement statistique des comptages présentée en annexe H. Chaque zone de prélèvement est définie par son titre en azote total (incluant l'azote piégé sous forme de TiN, et mesuré sur l'échantillon), de la densité volumique de particules, et par le rayon ou diamètre  $d_{97}$  de la distribution. La figure 5.19(a) représente ainsi le diamètre  $d_{97}$  des TiN observés en fonction du titre en azote total. Les points sont colorés selon la densité totale d'inclusions estimée (annexe H).

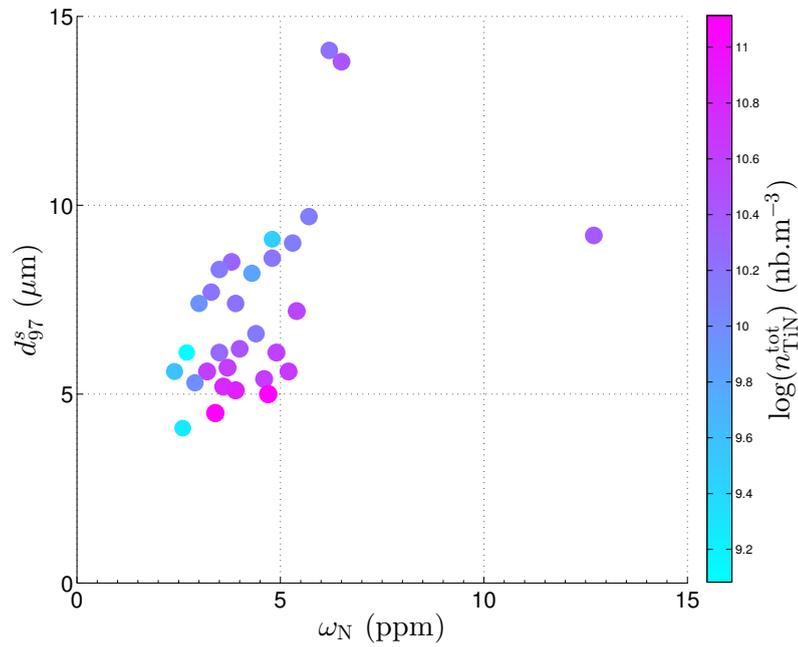
On constate deux tendances assez nettes : d'une part, la taille des particules diminue lorsque le titre en azote diminue, à densité de particules constante ; d'autre part, à titre en azote constant, la taille des plus grandes particules est d'autant plus élevée que la densité numérale de particules est faible. Un dégradé du violet au bleu est observé de bas en haut sur le graphique, à azote constant. Lorsque la teneur en azote est faible, les inclusions sont généralement de petite taille, et l'ajustement sur une loi log normale de la distribution devient difficile, car le nombre de particules observées est plus faible et les mesures de surface au microscope moins précises. L'incertitude des estimations de  $d_{97}$  est donc plus importante pour les coulées ayant les titres massiques initiaux en azote les plus faibles.

Ces points expérimentaux peuvent également être représentés selon le diamètre  $d_{97}$  en fonction de la densité volumique de particules, les points étant colorés par la teneur en azote (figure 5.19(b)). On observe bien sur ce graphe l'influence d'une augmentation de la densité volumique de nitrures sur la taille des inclusions. Pour de faibles densités, les différentes teneurs en azote conduisent à un étalement des diamètres  $d_{97}$  calculés pour chaque échantillon.

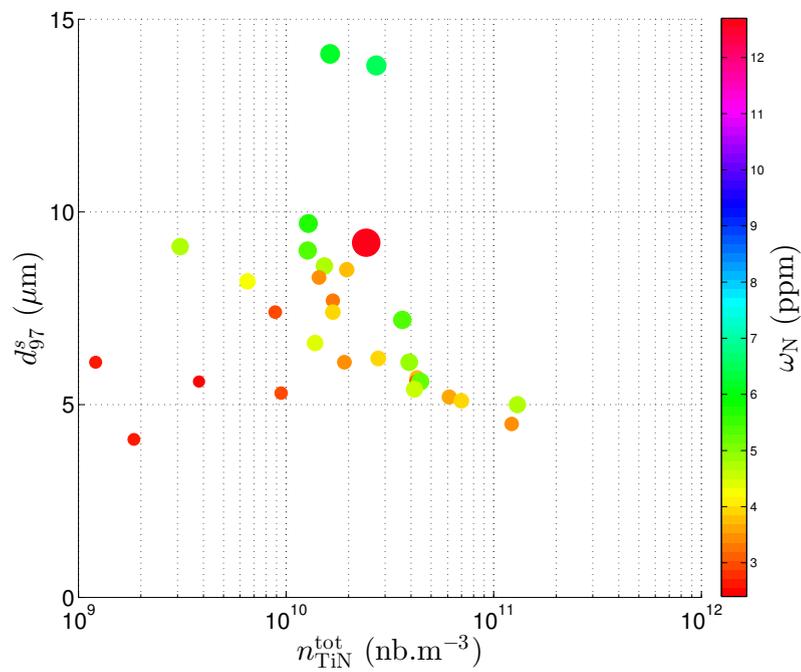
On considère une dissolution totale des inclusions de nitrure de titane primaires de l'électrode dans le puits liquide du lingot VAR, suivie d'une nouvelle précipitation d'inclusions endogènes en zone pâteuse. La solidification du lingot VAR a lieu pendant des durées variant entre 200 et 1400 s. Le modèle 0D peut être employé dans ces conditions pour prédire la taille des plus grands nitrures, pour une densité de germes donnée et différentes teneurs en azote. L'enveloppe calculée des  $r_{97}^s$  de nitrures est tracée sur la figure 5.20 et comparée aux points expérimentaux.

On constate un accord qualitatif entre la théorie et l'expérience. En particulier, le modèle prédit bien la décroissance des rayons maximaux de nitrures lorsque le titre initial en azote décroît. Les points expérimentaux se situent autour de la courbe limite des  $r_{97}$  calculée pour un temps de solidification de 1400 s. Plusieurs points expérimentaux sont néanmoins au-dessus de cette courbe, à l'extérieur de l'enveloppe. Ceci peut être mis sur le compte de plusieurs imperfections du modèle :

- l'approximation linéaire faite sur l'évolution de la température au cours de la solidification est sans doute trop grossière ;
- l'approximation des « bras de leviers » (diffusion infiniment rapide en phase solide) peut ne pas s'appliquer au cas du titane ;
- l'écrasement du lingot durant la transformation à chaud conduit à mélanger les différentes zones de solidification du lingot : la distribution résultante n'est plus directement reliée à la solidification ;
- la transformation à chaud pourrait conduire à une augmentation de la taille des nitrures, par diffusion en phase solide : ce point fait l'objet de l'annexe I.

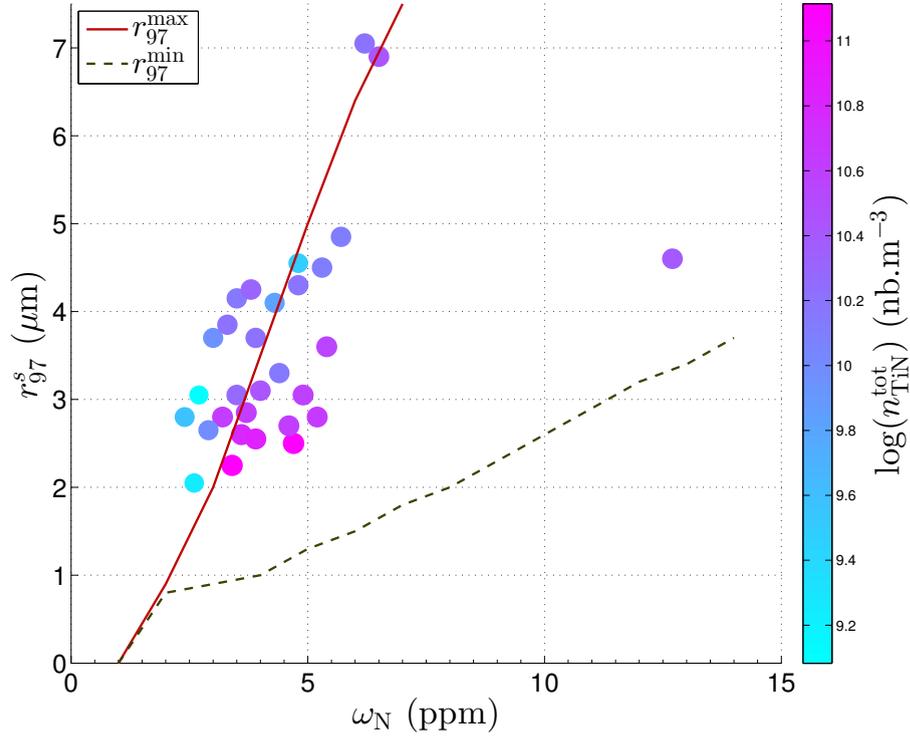


(a)  $d_{97}$  en fonction du titre en azote. Les marqueurs sont colorés par la densité de particules (échelle logarithmique).



(b)  $d_{97}$  en fonction de la densité volumique de particules. Les marqueurs sont colorés par le titre en azote, et d'une taille proportionnelle à cette grandeur.

**FIGURE 5.19** – Évaluation expérimentale du diamètre  $d_{97}$  des distributions de TiN obtenues pour différentes coulées industrielles.



**FIGURE 5.20** – Comparaison des rayons maximaux expérimentaux des TiN après VAR et laminage à chaud et des rayons  $r_{97}^s$  minimum et maximum prédits par le modèle 0D pour  $t_f \in [200; 1400]$ s, sans nitrures primaires.

## 5.5 Conclusion

Le modèle 0D de précipitation développé dans ce chapitre permet d'étudier simplement le couplage entre la ségrégation en Ti et en N et la précipitation des inclusions de nitrures de titane TiN. Les modèles choisis ont été simplifiés au maximum pour concentrer les analyses sur la compétition entre ces deux phénomènes. C'est notamment le cas du modèle thermique.

En premier lieu, il convient de remarquer l'impact du phénomène d'engloutissement sur la forme des distributions de nitrures dans le liquide et dans le solide nouvellement formé. En effet, le peuplement progressif de la distribution de TiN en phase solide par piégeage des particules situées en phase liquide conduit à un étalement de la distribution. La mesure de cet étalement peut être réalisée en calculant la moyenne et l'écart-type de la distribution ou en repérant le rayon «  $r_{97}$  » tel que 97% des nitrures aient une taille plus faible. Cet indicateur a le mérite d'être plus sensible aux valeurs extrêmes. De plus, cette grandeur peut être comparée aux valeurs expérimentales obtenues lors de l'analyse d'un échantillon prélevé sur une couronne. On constate que les valeurs de  $r_{97}^s$  prédites par le modèle sont bien identiques aux rayons observés industriellement.

Les résultats de l'étude paramétrique montrent un lien clair entre la teneur initiale en azote et la taille des inclusions. L'augmentation du titre massique en azote génère une augmentation de la sursaturation pendant la solidification, qui se traduit par une croissance plus rapide dans des conditions thermiques de solidification données. Tant que la consommation de solutés et le titre massique de TiN précipité restent négligeables, la ségrégation n'est pas affectée par la réaction de précipitation. Sinon, la croissance des nitrures est ralentie par diminution de la sursaturation.

L'augmentation de la densité de germes au-delà de  $1 \cdot 10^{11}$  germes  $\cdot$  m $^{-3}$  induit une plus grande

consommation des solutés durant la croissance, occasionnant une diminution du rayon maximal des TiN. Cette diminution est mise en évidence jusqu'à une asymptote correspondant au rayon maximal des germes et atteinte pour  $1 \cdot 10^{14}$  germes  $\cdot$  m<sup>-3</sup> dans le bain. Dans ce cas, la précipitation consomme suffisamment de solutés pour maintenir la sursaturation à un niveau proche de l'unité, bloquant ainsi la croissance. Le contrôle de la densité de germes est donc une piste à considérer pour diminuer les tailles de nitrures, mais l'ensemencement devrait être massif pour provoquer un effet sur les distributions. Cette action est difficile à mettre en pratique, et peut engendrer des effets négatifs comme la formation d'amas par agglomération ou le déplacement du problème de propreté inclusionnaire sur les oxydes.

Dans la mesure où la consommation de solutés reste négligeable, la durée de solidification contrôle directement la durée durant laquelle s'effectue la croissance des nitrures dans le liquide interdendritique. Ceci conduit à une relation de croissance entre le  $r_{97}^s$  et le temps de solidification. Cette courbe s'infléchit cependant pour des durées de solidification supérieures à 1100 s et des teneurs initiales en azote assez importantes (supérieures à 10 ppm). La représentation de l'effet conjugué de ces deux variables aboutit à une nappe avec un plan asymptotique lorsque la précipitation devient significative.

Une enveloppe des tailles inclusionnaires atteintes pour des durées de solidification de 200 à 1400 s peut être tracée en fonction de la teneur initiale en azote. La précipitation est impossible en dessous de 1,6 ppm, dans l'hypothèse d'une ségrégation qui suit un mécanisme de bras de levier. Au-delà, la largeur de l'intervalle dans lequel peut se situer le rayon des plus grandes particules devient rapidement importante, jusqu'à 7  $\mu$ m, ce qui peut expliquer la dispersion observée sur des comptages inclusionnaires expérimentaux pour des coulées de même composition chimique. Dans les conditions actuelles d'élaboration au four VIM ou au four VAR (au mieux 5 ppm d'azote), la présence de nitrures de petite taille apparaît inévitable.

Le contrôle effectué sur les couronnes après refusion VAR, transformation à chaud et laminage à chaud fournit des distributions de nitrures expérimentales, qu'il est possible de modéliser par des lois log-normales. Par ailleurs, les teneurs en azote des électrodes ayant servi à fabriquer ces produits sont enregistrées par l'aciérie. Il est donc possible de tenter une comparaison entre les prédictions du modèle et les résultats industriels, en supposant une dissolution totale des inclusions primaires de l'électrode VIM dans le puits liquide du lingot VAR, puis une nouvelle précipitation sur les oxydes.

L'accord qualitatif entre le modèle et l'expérience est correct. En particulier, le traitement statistique des distributions de TiN observées met en évidence une diminution de la taille des nitrures avec la teneur en azote, mais aussi une dépendance très forte entre la densité volumique de particules et leur taille. Ces deux points sont bien prédits par notre modèle. Les écarts s'expliquent par les imperfections du modèle, notamment l'absence de donnée réaliste pour la fonction  $T = f(t)$ ; les incertitudes expérimentales, comme la précision des mesures de diamètres équivalents des particules, la qualité de la détermination des distributions log-normales, ou le problème de la reconstruction des distributions volumiques à partir des distributions surfaciques; et les écarts entre les conditions expérimentales et les hypothèses du modèle (croissance éventuelle des inclusions durant les étapes de transformation à chaud).

Pour poursuivre l'étude précise de l'effet du procédé VAR sur la population inclusionnaire de nitrures, le modèle 0D de précipitation peut être couplé à un modèle de solidification du lingot dans la lingotière du four VAR, ce qui lève l'hypothèse faite sur l'évolution temporelle de la température. Cette approche est détaillée dans le chapitre suivant.



## Chapitre 6

# Modèle de la croissance des TiN durant la refusion VAR

### 6.1 Introduction

L'addition de titane dans le Durimphy a lieu à la fin de la fusion VIM. Vu les équilibres déterminés précédemment, on suppose que les premiers nitrures de titane se forment durant la solidification de l'alliage après coulée. Des observations microscopiques ont confirmé la présence dans l'électrode VAR de petites inclusions primaires, qui sont donc exogènes du point de vue du procédé de refusion VAR proprement dit.

La refusion de l'électrode au four VAR implique un retour à l'état liquide du métal, dans des conditions thermodynamiques telles que l'ensemble des nitrures sont susceptibles de se dissoudre à nouveau. Une dissolution complète ou partielle des inclusions primaires dans le film de l'électrode et le puits liquide est suspectée, mais n'a encore jamais fait l'objet d'une vérification expérimentale. Des observations microscopiques réalisées en 2004 au centre de recherche d'Imphy sur les « galettes » après refusion montrent néanmoins l'existence d'inclusions de TiN avec des formes plus émoussées, ce qui signe peut-être une réaction de dissolution [97, 98]. Des expériences ont été réalisées pour appréhender ce phénomène, sans cependant en tirer de conclusion solide (annexe J). Une hypothèse optimiste consiste à supposer la dissolution complète des nitrures de titane dans le film liquide à la surface de l'électrode, ainsi que dans le puits liquide.

La solidification progressive de l'alliage dans la lingotière provoque alors la création de nitrures de titane secondaires, totalement endogènes au procédé VAR, suivant les mécanismes décrits au chapitre précédent. Ainsi, le couplage d'une modélisation axisymétrique de la solidification du lingot dans le procédé VAR et du modèle de ségrégation - précipitation des inclusions de TiN doit prédire des distributions de nitrures dans l'ensemble d'un lingot VAR.

Le logiciel SOLAR, développé depuis 20 ans au LSG2M puis à l'institut Jean Lamour, modélise la solidification du lingot VAR à partir des données industrielles issues d'une refusion réelle, notamment des enregistrements au cours du temps des paramètres de refusion (tension, intensité, et vitesse de refusion) [60]. Le principe de ce modèle est rappelé section 6.2. L'implémentation dans SOLAR du modèle inclusionnaire de précipitation décrit dans le chapitre précédent fait l'objet de la section 6.3. Le modèle a été appliqué à la simulation d'une refusion expérimentale, durant laquelle plusieurs régimes de refusion ont été testés. Ce lingot a été sacrifié et caractérisé pour pouvoir

comparer les distributions réelles de TiN à celles prédites par notre modèle. On note ici que cette refusion expérimentale ne correspond pas à la pratique industrielle courante de l'aciérie. Le but était plutôt de créer des conditions telles qu'une hétérogénéité de population inclusionnaire soit mise en évidence. La validation du modèle a été réalisée sur la base de cette refusion expérimentale.

Des simulations de trois exemples plus typiques de refusions industrielles sont ensuite analysées. Une étude paramétrique met en évidence l'influence de certains paramètres d'entrée du modèle sur la propriété inclusionnaire.

## 6.2 Description du modèle SOLAR du procédé VAR

### 6.2.1 Équations de base

La modélisation de la solidification du lingot VAR dans le logiciel SOLAR prend en compte les phénomènes suivants :

- transport de chaleur et solidification ;
- transport de solutés et ségrégation ;
- transport de quantité de mouvement (hydrodynamique du puits liquide) ;
- électromagnétisme : densité de courant électrique, champ magnétique et force de Lorentz.

Ces équations sont toutes couplées entre elles. La résolution numérique du système s'effectue par une méthode de volumes finis et un schéma numérique implicite en temps. Le détail de l'implémentation est décrit en détail dans les thèses [53, 60]. Notre modèle inclusionnaire n'impacte que l'équation de transport des solutés Ti et N, la ségrégation simple étant modifiée par la précipitation.

### 6.2.2 Maillage évolutif

L'apport régulier de matière sur le sommet du lingot durant la refusion entraîne la croissance du lingot et donc du domaine sur lequel sont résolues les équations. Deux choix étaient alors envisageables :

- commencer le calcul avec un maillage adapté au lingot final, et faire croître les mailles
- commencer le calcul avec peu de mailles suivant la hauteur, et ajouter périodiquement une ligne de mailles pour prendre en compte la chute des gouttes en provenance de l'électrode.

Cette deuxième solution a été retenue dès les débuts de l'écriture du code par Hans [53], afin de minimiser le temps de calcul. La mise en évidence par Quatravaux [60] de l'influence du maillage sur les résultats du modèle de turbulence  $k - \epsilon$  a conduit à raffiner le maillage auprès des surfaces du lingot. L'ajout de lignes de mailles supplémentaires au sommet du lingot aurait alors nécessité de reprendre l'ensemble du maillage à chaque ajout. Un système original de maillage évolutif a donc été introduit dans le code. Le principe consiste à faire croître le maillage sur une ligne située en dessous de la zone raffinée, et à réinterpoler les valeurs sur le nouveau maillage via des termes d'advection. L'apport enthalpique dû à la chute des gouttes en provenance de l'électrode est pris en compte par un terme source supplémentaire pour les mailles de la ligne supérieure.

## 6.3 Module inclusionnaire de précipitation en zone pâteuse

### 6.3.1 Convection des solutés et ségrégation

On considère une équation de convection-diffusion dans laquelle la ségrégation est représentée à l'aide d'un modèle de bras de levier [53]. L'équation fait intervenir la vitesse « débitante »  $\vec{v} = g_l \vec{v}_l$  et des coefficients de diffusion dans lesquels intervient la fraction liquide :  $D = g_l D_l$ . L'équation s'écrit sous les formes suivantes :

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \omega_l = \vec{\nabla} \cdot \left( (D + D_t) \vec{\nabla} \omega_l \right) \quad (6.1)$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial t} \left( g_l \omega + (1 - g_l) k \omega_l \right) + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \omega_l = \vec{\nabla} \cdot \left( (D + D_t) \vec{\nabla} \omega_l \right) \quad (6.2)$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial \omega_l}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \omega_l = \vec{\nabla} \cdot \left( (D + D_t) \vec{\nabla} \omega_l \right) + (1 - k) \frac{\partial (1 - g_l) \omega_l}{\partial t} \quad (6.3)$$

Cette équation est programmée dans SOLAR, avec un terme source lié à l'advection du maillage [60]. Elle permet de traiter les phénomènes de ségrégation entre deux phases selon le modèle du bras de levier.

### 6.3.2 Prise en compte de l'advection

La densité numérale de germes dans le puits liquide et dans les gouttes en provenance de l'électrode est supposée constante durant toute la refusion. La précipitation des nitrures de titane sur les germes est simulée en zone pâteuse, lorsque la sursaturation est suffisante pour déclencher la réaction chimique. Aucun transport macroscopique lié aux mouvements de la phase liquide n'est appliqué aux densités numérales de particule. Chaque volume fini se comporte donc comme un système fermé (sauf pour l'évolution du maillage), dans lequel s'applique le modèle 0D.

Les calculs d'engloutissement des particules par le front de solidification font intervenir la variation infinitésimale de fraction solide  $dg_s = g_s(t + dt) - g_s(t)$ . Cependant, dans SOLAR, le maillage évolue en même temps que la solidification. De ce fait, la variation des fractions solides associées à chaque maille peut être due à la solidification ou simplement à l'évolution du maillage. Il importe de distinguer ces deux effets :

$$g_s(z; t + dt) = g_s(z; t) + \underbrace{(g_s^*(z) - g_s(z; t))}_{\text{Changement du maillage}} + \underbrace{(g_s(z; t + dt) - g_s^*(z))}_{\Delta g_s \text{ Solidification}} \quad (6.4)$$

Un schéma de séparation des pas de temps (« time splitting ») est utilisé pour prendre en compte la croissance du maillage sur un pas de temps : la fraction solide avant solidification de l'ancien maillage est interpolée dans le nouveau maillage. Les concentrations et distributions particulières avant solidification sont également réinterpolées pour suivre l'évolution du maillage. Le terme  $\Delta g_s$  de l'équation 6.4 est utilisé pour réaliser l'ensemble des calculs de précipitation sur un maillage fixe durant un pas de temps.

### 6.3.3 Précipitation : implémentation du modèle 0D

La précipitation des nitrures est simulée dans chaque maille et suit les étapes proposées dans le chapitre 5 : détermination de la sursaturation courante et de la sursaturation de germination,

germination (le cas échéant) sur les oxydes libres présents dans la maille, englobissement d'une partie de la distribution dans le solide nouvellement formé, croissance des nitrures restant en phase liquide, et calcul des bilans molaires en solutés et précipités. Le couplage avec le reste de la simulation SOLAR s'effectue donc uniquement par le biais des bilans matière. *La constante cinétique de précipitation est fixée à  $k_p = 4,6 \cdot 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  de manière à retrouver les bons ordres de grandeurs de tailles de nitrures.*

Suivant les conditions de refusion, une partie des mailles peuvent être amenées à refondre. Ceci provient des oscillations des formes de puits liquide avec les variations des conditions de refusion. La distribution des oxydes a donc été ramenée à un unique pic de Dirac.

Le schéma numérique utilisé pour calculer la croissance des nitrures en phase liquide est décrit en détail dans l'annexe G et permet de simuler tant la croissance que la dissolution des particules. Une même constante cinétique est utilisée dans les deux cas. Elle a été ajustée de manière à retrouver les points expérimentaux disponibles sur le lingot expérimental W2280 (voir plus loin, figure 6.6). Enfin, l'évolution de la température est calculée par le logiciel, et n'est donc plus affine par rapport au temps.

## 6.4 Résultats - refusion expérimentale

### 6.4.1 Description de la refusion expérimentale

Une électrode de petit diamètre a été refondue au four VAR dans une lingotière de diamètre 400 mm. Le titre en azote est évalué à 5 ppm avant précipitation. Quatre régimes de fonctionnement ont été successivement utilisés : deux longueurs d'arc, et deux vitesses de fusion. Cette façon de faire est bien entendu très éloignée de la pratique courante de l'aciérie.

La figure 6.1 présente l'évolution de la vitesse de fusion simulée dans SOLAR, et la prédiction du puits liquide. Ces grandeurs sont données en fonction de la hauteur de lingot refondu.

Deux régimes sont simulés : une refusion à  $4,5 \text{ kg} \cdot \text{min}^{-1}$ , suivie d'une refusion à  $6,7 \text{ kg} \cdot \text{min}^{-1}$ . L'évolution du volume de puits liquide renseigne sur l'obtention d'un régime permanent. On constate qu'à basse vitesse de fusion, un volume de puits constant valant 17,6 L est atteint entre 0,6 et 1,1 m sur le lingot. En revanche, le deuxième régime de fusion ne parvient pas à un régime permanent avant l'arrêt de la refusion. Le volume de liquide passe de 18 à 26 L durant un long transitoire sur le haut du lingot, de 1,1 m à 1,8 m.

La vitesse de fusion est principalement déterminée par la puissance électrique dégagée dans l'arc électrique. Des relations empiriques, propres à chaque constructeur de four, permettent d'estimer la puissance électrique nécessaire pour atteindre une consigne de vitesse de fusion, l'intensité électrique étant également fixée par l'opérateur. Le système de régulation du four adapte donc automatiquement la tension électrique de manière à respecter au mieux le plan de refusion.

La longueur d'arc correspond à la distance moyenne entre l'électrode et le sommet du puits liquide du lingot. Cette longueur, qui influence la tension électrique nécessaire au maintien de l'arc électrique, est mal contrôlée. Une mesure ponctuelle peut être réalisée en abaissant volontairement l'électrode jusqu'à toucher le lingot et provoquer un court-circuit. En pratique, pour une vitesse de fusion donnée, la longueur d'arc résulte indirectement des consignes d'intensité électrique et de vitesse de fusion, le système s'adaptant pour augmenter ou diminuer la tension de l'arc électrique et moduler ainsi la puissance électrique.

La figure 6.2 présente les conditions opératoires de l'essai. À faible vitesse de fusion, sur le

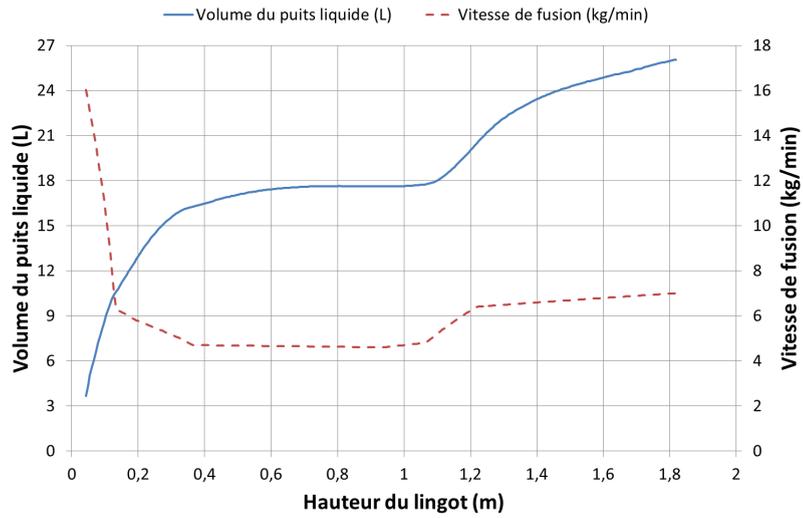


FIGURE 6.1 – Vitesse de fusion et volume de puits liquide calculé en fonction de la hauteur de lingot refondu.

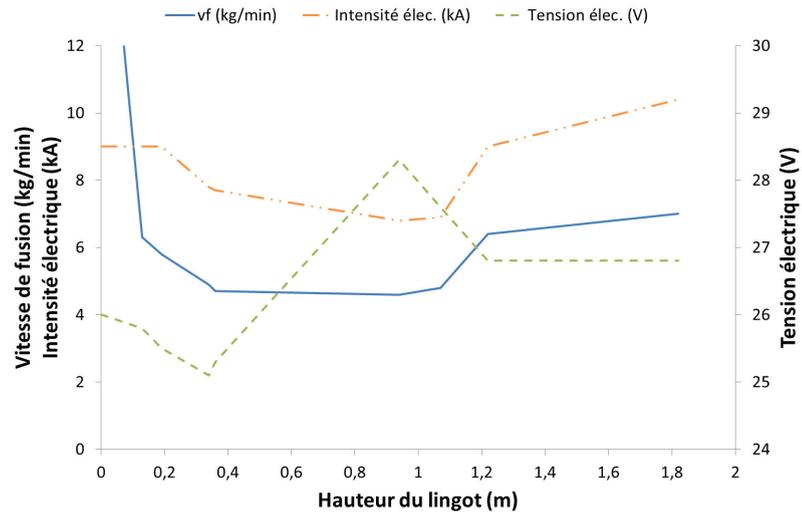


FIGURE 6.2 – Évolution des paramètres électriques utilisés dans la simulation.

premier mètre du lingot, l'intensité a été progressivement diminuée, tandis que la tension croissait. À plus forte vitesse de fusion, la consigne d'intensité a été augmentée d'abord brutalement puis plus doucement, ce qui a eu pour conséquence de faire diminuer la tension électrique. En pratique, si ces variations ont pu avoir un impact sur le lingot réel, il n'est pas certain qu'elles soient bien prises en compte dans la simulation au niveau des conditions aux limites au sommet du lingot, du fait des changements de configuration de l'arc électrique [57].

## 6.4.2 Caractérisation expérimentale du lingot refondu

Le lingot a été découpé en quatre lopins et analysé à Imphy au CRPC par G. Pinton et P. Guichard. Les puits liquides ont été repérés sur une section axiale complète du lingot. Par ailleurs, au sommet de chaque lopin, des prélèvements ont été réalisés afin de caractériser les populations de nitrures en plusieurs endroits. Seuls les prélèvements réalisés sur l'axe se sont révélés exploitables. En effet, les autres échantillons présentaient une densité importante de micropores, créant de nombreux artefacts (taches irisées) au microscope optique. De ce fait, seuls trois échantillons pris sur l'axe central seront utilisés pour ajuster la constante cinétique du modèle.

La modélisation des comptages par une loi log-normale selon la méthode décrite en annexe H aboutit aux valeurs du tableau 6.1. On observe une diminution des tailles inclusionnaires lors de l'augmentation de la longueur d'arc (passage de 4,2  $\mu\text{m}$  à 3,0  $\mu\text{m}$ ). L'effet de la vitesse de fusion est plus difficile à caractériser : le rayon  $r_{97}$  augmente un peu de 3,0  $\mu\text{m}$  à 3,7  $\mu\text{m}$  pour une même longueur d'arc, mais ces valeurs restent inférieures à celle obtenue en début de refusion (4,2  $\mu\text{m}$ ). Ces résultats restent qualitatifs : les déterminations de  $r_{97}$  sont imprécises du fait de la faible taille des nitrures, et peuvent tromper l'observateur.

**TABLE 6.1** – Résultats de l'analyse inclusionnaire du lingot d'essai W2280

Hauteur (m)	$r_{97}$ ( $\mu\text{m}$ )	Commentaire
0,54	4,2	$v_f$ faible, $d_{\text{arc}}$ faible
0,85	3,0	$v_f$ faible, $d_{\text{arc}}$ grande
1.28	3,7	$v_f$ forte, $d_{\text{arc}}$ grande

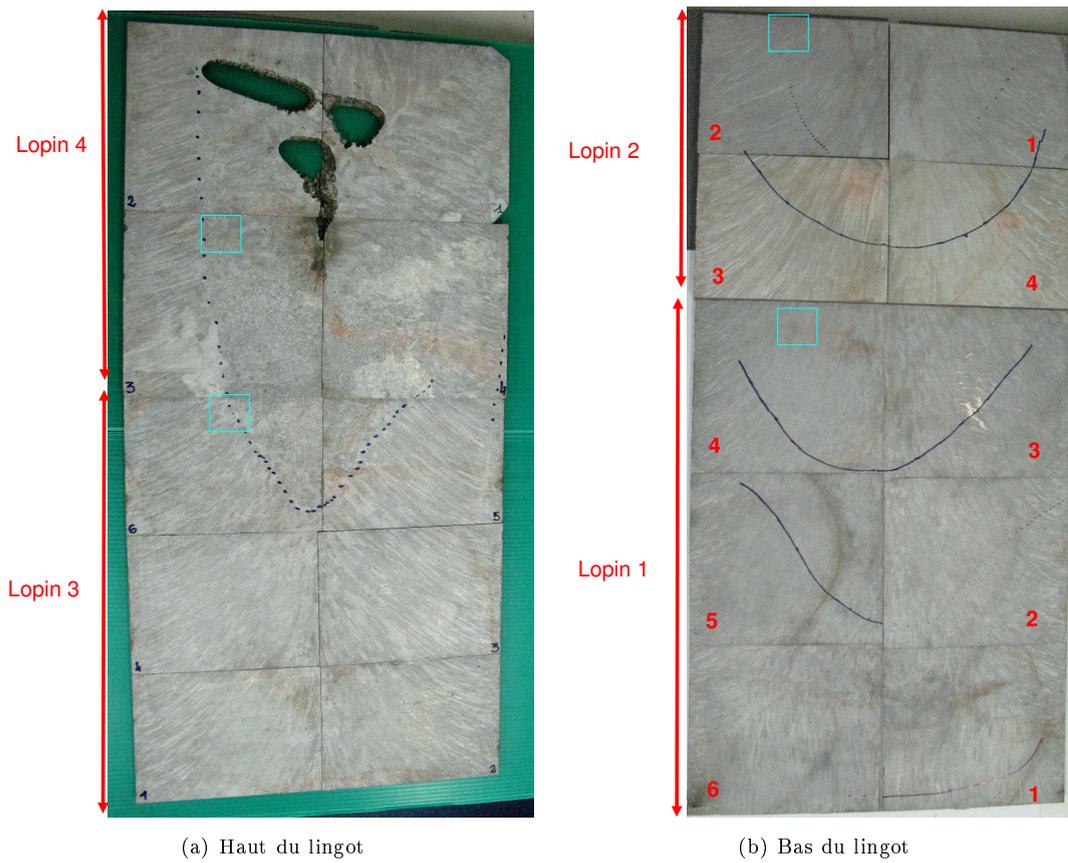
La caractérisation de la structure de solidification de la section axiale du lingot a été difficile à réaliser, l'acier ne réagissant pas bien à l'attaque Nital. C'est finalement une attaque FRY 7 (acide chlorhydrique +  $\text{CuCl}_2$ ) qui a permis de mettre en évidence les structures de solidification. Les différentes macrographies du lingot sont présentées sur la figure 6.3.

On constate d'emblée la profondeur très inhabituelle du dernier puits liquide, matérialisée par une grande zone où la solidification s'est déroulée de manière équiaxe. La très forte vitesse de fusion imposée à la fin de l'expérience et l'arrêt brutal (sans masselottage) de la refusion expliquent cette structure.

En dessous de cette zone, les puits liquides ont été matérialisés par des traits au crayon noir, en supposant orthogonaux le front de solidification et les bras primaires des dendrites. Ces tracés restent imprécis, car il semble que la solidification du lingot ne soit pas parfaitement axisymétrique.

## 6.4.3 Hydrodynamique du bain

L'hydrodynamique du bain calculée par SOLAR est présentée sur la figure 6.4. Les flèches représentent le vecteur vitesse selon  $r$  et  $z$ , et la couleur indique le sens de rotation de l'écoulement dans le plan  $rOz$ . Les mouvements dans le puits liquide sont globalement faibles et peu turbulents,



**FIGURE 6.3** – Macrostructure d'une section axiale du lingot ( $\varnothing$  400 mm)

avec des vitesses du liquide de l'ordre de  $1 \text{ à } 5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ . On remarque une grande boucle de courant descendant le puits liquide et remontant le long de l'axe du lingot. Cet effet est provoqué par la convection naturelle, l'acier étant plus froid le long de la lingotière et du front de solidification qu'au sommet du lingot. Ce mouvement est responsable d'une ségrégation majeure des solutés le long de l'axe du lingot, comme on le verra plus loin, par drainage de la zone pâteuse.

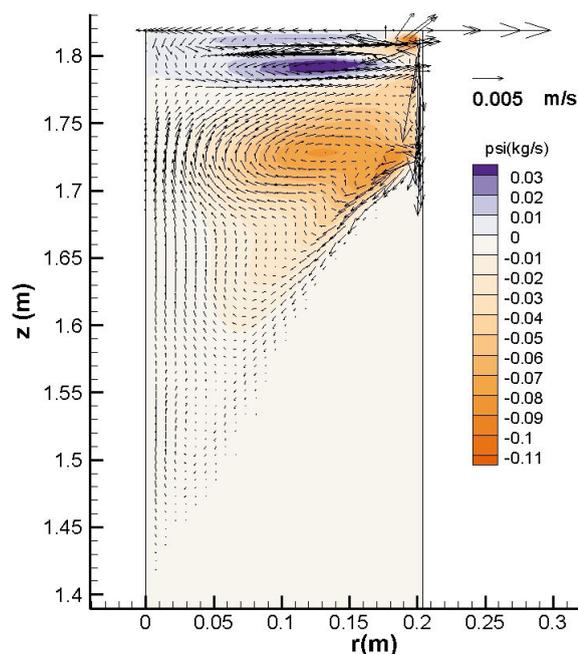


FIGURE 6.4 – Hydrodynamique du bain - Lingot W2280

Au sommet du lingot, on distingue trois zones de rotation : deux zones (colorées en violet) dans lesquelles la rotation s'effectue dans le sens trigonométrique (direct), et qui peuvent être attribuées à l'effet des forces électromagnétiques ; et une petite région en paroi qui voit un écoulement dans le sens inverse, dû à la convection naturelle.

#### 6.4.4 Carte des inclusions dans le lingot

Les principaux résultats en terme de comportement inclusionnaires sont présentés sur la figure 6.5, qui contient les cartes des titres massiques en Ti, N et TiN dans le lingot, ainsi que les rayons  $r_{97}$  des inclusions de TiN. On remarque une ségrégation majeure du titane le long de l'axe central, lié au drainage de la zone pâteuse par les mouvements de convection naturelle. La précipitation se déroule majoritairement à mi-rayon, et entre 0,5 et 1,1 m de hauteur, comme on peut le voir sur les cartes des titres en TiN et des rayons  $r_{97}$ . On atteint typiquement un rayon inclusionnaire  $r_{97}$  maximal de  $5,5 \mu\text{m}$ , soit 2,6 ppm de TiN. Par rapport aux 5 ppm initiaux d'azote, l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint : si l'ensemble de l'azote se retrouvait sous forme de précipités, 22 ppm de TiN devraient être obtenus. Le titre massique en azote est fortement impacté par la précipitation, les zones de forte précipitation se traduisant par un appauvrissement local bien marqué.

Un profil de  $r_{97}$  calculé le long de l'axe du lingot est tracé sur la figure 6.6. Les trois mesures expérimentales ont été reportées sur la courbe (croix violettes). La simulation prédit une diminution des tailles de nitrures lors de l'augmentation de la vitesse de fusion au-dessus de 1,1 m de lingot.

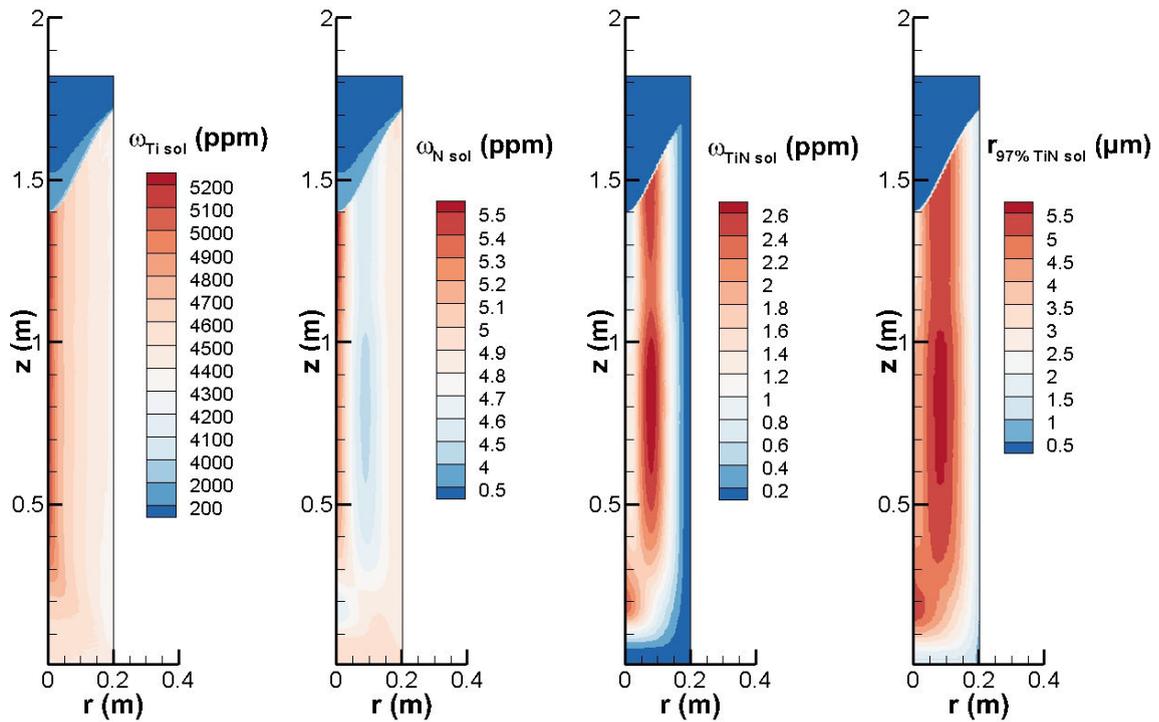


FIGURE 6.5 – Résultats du modèle de précipitation

Cet effet est retrouvé sur les trois mesures expérimentales, mais la concordance n'est pas parfaite. Comme cela a été dit plus haut, la constante cinétique de précipitation a été ajustée de manière à obtenir un bon accord avec la première mesure, à 0,5 m de hauteur.

## 6.5 Résultats - cas industriels

### 6.5.1 Description des refusions industrielles

L'aciérie dispose de deux types de lingotières, permettant de produire des lingots de diamètres 400 mm ou 680 mm. Ce changement de dimension impacte fortement les conditions de solidification, et il est apparu judicieux d'étudier la propreté inclusionnaire dans ces deux configurations. De plus, des essais à différentes vitesses de fusion ont été réalisées sur les lingots de grand diamètre. Trois cas ont donc été choisis pour réaliser les simulations sur la base des enregistrements industriels. On considère un titre initial de 10 ppm d'azote dans l'électrode. Les lingots seront repérés par leur numéro de coulée :

- W1806 : faible diamètre ;
- W2766 : grand diamètre à faible vitesse de fusion (vitesse de référence) ;
- W2863 : grand diamètre à forte vitesse de fusion (20 % d'augmentation).

### 6.5.2 Volume du puits liquide

La figure 6.7(a) présente l'évolution du volume du puits liquide pour les trois lingots industriels. Dans les trois cas, on observe l'établissement d'un régime à peu près permanent après une phase transitoire. Pour le petit diamètre (W1806), le volume du puits liquide atteint un volume de 18 L après 100 min de refusion, et il redescend ensuite lentement à 16 L. Pour les grands diamètres, la

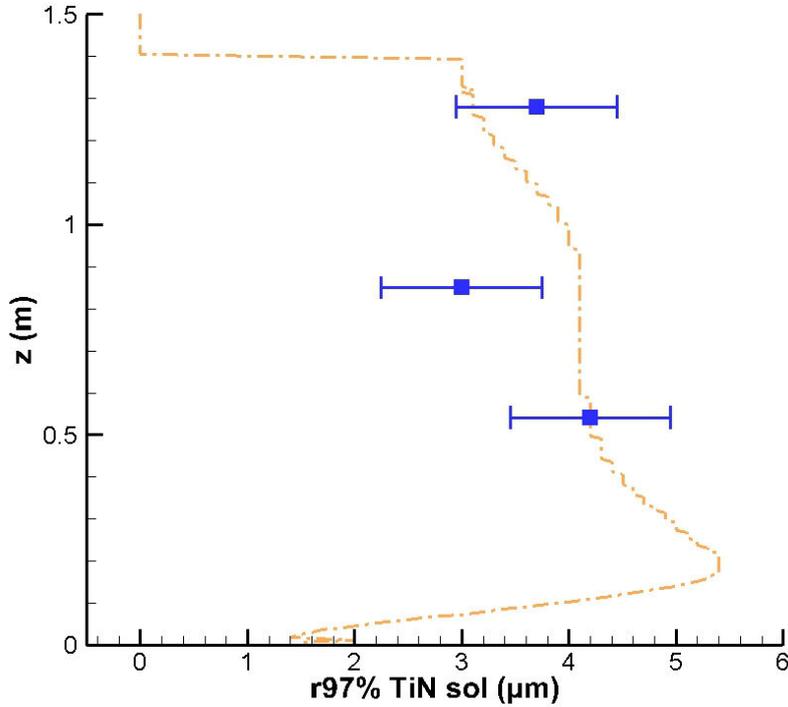


FIGURE 6.6 – Profil sur l'axe : points expérimentaux et courbe simulée des  $r_{97}$

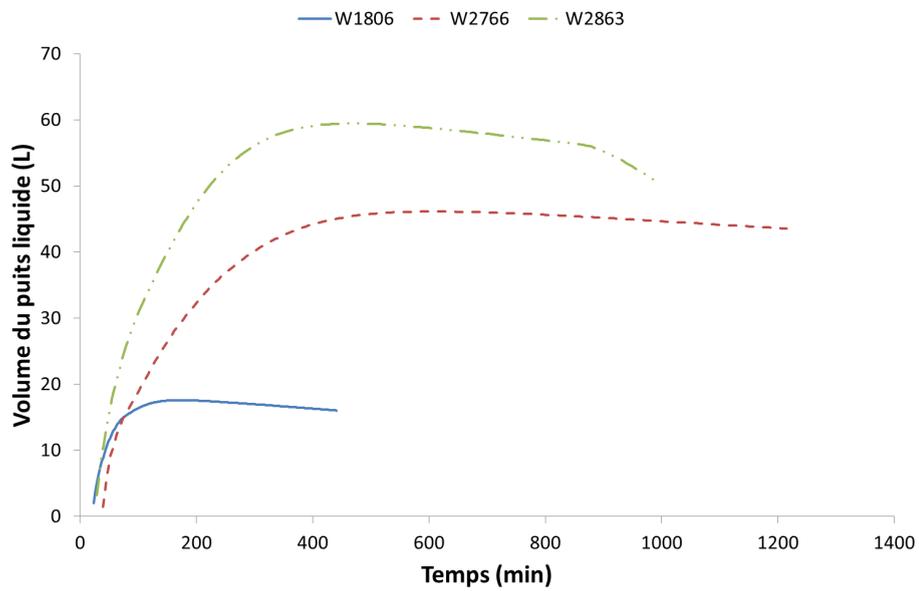
phase transitoire de formation du puits dure environ 400 min, puis le volume est à peu près constant et s'établit à 45 L à basse vitesse de fusion, et à 58 L à haute vitesse de fusion. La figure 6.7(b) permet de visualiser ces mêmes volumes de puits liquide en fonction de la hauteur de lingot formée. Le transitoire correspond à environ 1/4 à 1/3 du temps de refusion et 1/3 de la hauteur du lingot, le volume maximal étant atteint au début du régime permanent.

Cette évolution des puits liquide est typique de la refusion VAR. En début de refusion, les puits liquides sont peu volumineux car le refroidissement par le fond de la lingotière est très efficace. Au fur et à mesure que le lingot grandit, le refroidissement par le fond du lingot est moins important, ce qui a tendance à creuser le puits liquide au centre. La forme passe ainsi d'un U à un V plus ou moins prononcé. Ces changements de morphologie du puits liquide sont anticipés lors de l'établissement des consignes électriques pour la refusion : une baisse de la puissance électrique est programmée pour garder une profondeur de puits relativement constante au cours de la refusion [43].

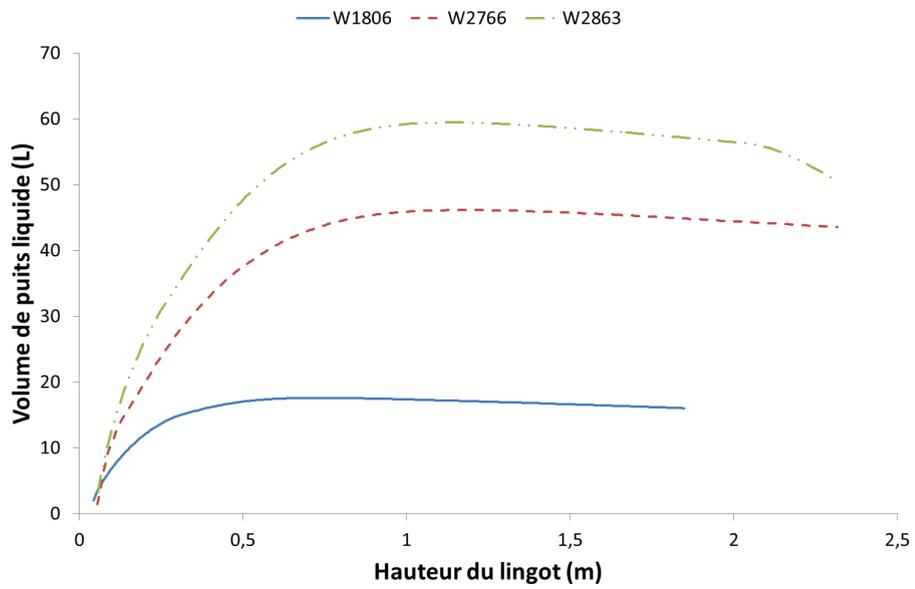
La connaissance du volume du puits liquide  $V$ , de la masse volumique  $\rho_{\text{acier}}$  et de la vitesse de fusion  $v_f$  permet de calculer un temps caractéristique de passage d'une inclusion dans le puits liquide. On peut en effet définir ce temps par la relation :

$$\tau = \frac{\rho_{\text{acier}} V}{v_f} \quad (6.5)$$

La séparation gravitaire peut être négligée pour des particules de quelques microns de diamètre. En revanche l'effet d'entraînement des particules par la phase liquide mériterait d'être pris en compte dans une modélisation plus fine. Pour les trois cas industriels, avec une densité de 8,1 pour l'acier, on trouve les temps de passage groupés dans le tableau 6.2. Ces durées sont de l'ordre de la demi-heure ou de l'heure, ce qui laisse supposer une dissolution complète des inclusions primaires en provenance de l'électrode. Cette dissolution a été étudiée par deux expériences décrites dans



(a) En fonction du temps



(b) En fonction de la hauteur du lingot

FIGURE 6.7 – Comparaison des volumes de puits liquides des lingots industriels

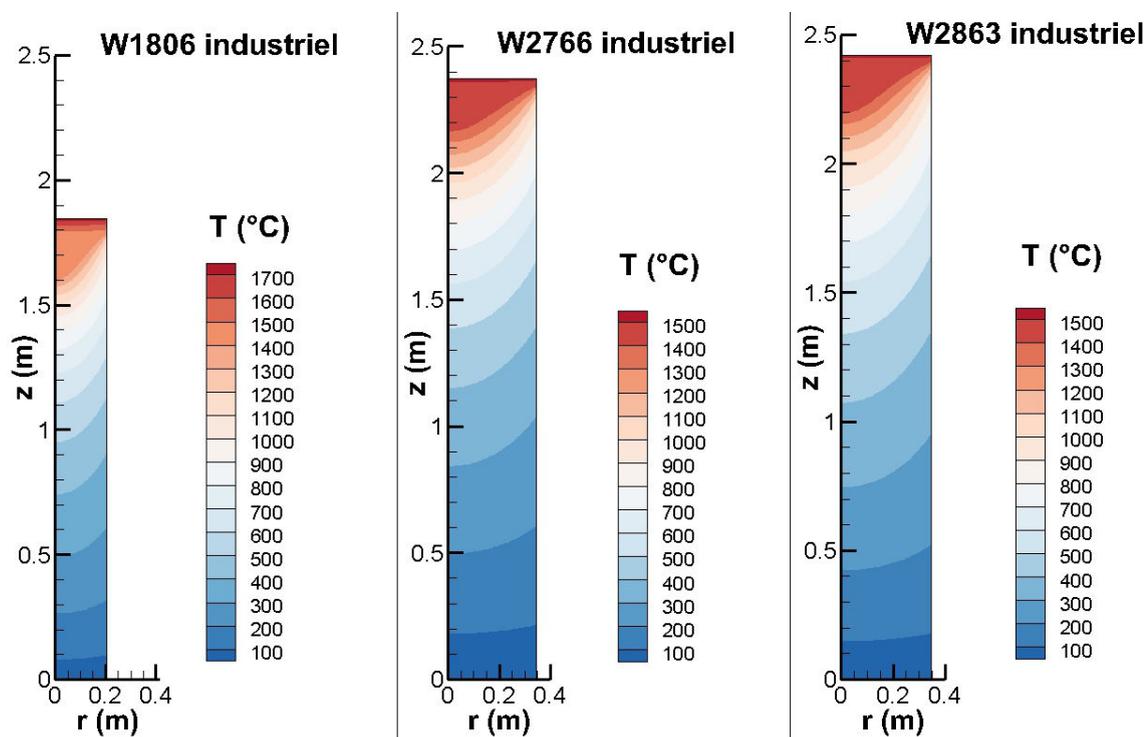
l'annexe J, sans toutefois pouvoir en tirer de conclusion définitive quant à sa cinétique et à son éventuel blocage.

**TABLE 6.2** – Calcul de temps caractéristiques de séjour dans les puits liquides

Refusion	W1806	W2766	W2863
Volume du puits (L)	17	45	58
Vitesse fusion ( $\text{kg} \cdot \text{min}^{-1}$ )	4.8	5.8	7.0
Temps de passage dans le puits (min)	29	63	67.1

### 6.5.3 Champ de température

La figure 6.8 présente les températures calculées dans les lingots issus des trois refusions industrielles, en fin de refusion.



**FIGURE 6.8** – Températures des lingots industriels en fin de refusion

L'isotherme 1100°C peut être prise comme limite inférieure de la zone dans laquelle la croissance des TiN en phase solide pourrait être significative. En deçà de cette température, la croissance devient négligeable à l'échelle de l'heure du fait de la diminution des diffusivités (annexe I). On constate que cette isotherme est proche de la zone de solidification, du fait des forts gradients thermiques qui règnent dans le lingot. La distance entre cette isotherme et la zone liquide est grossièrement évaluée à 200 mm dans le petit lingot et 300 mm dans les lingots de grand diamètre. Ceci correspond typiquement à des durées de vie à haute température égales à 13,5 min pour le petit lingot et 45 min pour les grands lingots. Ces durées sont trop courtes pour permettre une croissance significative des nitrures en phase solide durant la refusion VAR. Notons que les étapes ultérieures de transformation à chaud (blooming) sont bien plus longues.

#### 6.5.4 Propreté inclusionnaire et ségrégations

Les simulations ont été bâties sur l'hypothèse d'une électrode vierge de toute inclusion, et contenant des teneurs massiques en azote et en titane telles que la précipitation ne démarre pas sans ségrégation. De ce fait, les inclusions de nitrure de titane sont exclusivement formées durant la solidification de la zone pâteuse. En cas de refusion d'une zone, les inclusions créées sont remises en solution avec la même loi cinétique.

Deux indicateurs permettent de visualiser l'état de la réaction de précipitation dans chaque maille. Il s'agit du titre massique en nitrure de titane (fig. 6.9) et du rayon  $r_{97}$  des distributions de TiN dans chaque maille (fig. 6.11). Les trois lingots sont représentés côte à côte avec les mêmes échelles pour les comparer entre eux, puis avec des échelles individualisées pour étudier les variations au sein de chaque lingot.

On constate immédiatement sur la figure 6.9 que les teneurs maximales en TiN sont obtenues sur le lingot W2766, c'est-à-dire le lingot de grand diamètre à faible vitesse de fusion. Cette observation se retrouve également sur les rayons  $r_{97}$  (figure 6.11), avec toutefois un peu moins de netteté, car le rayon des nitrures varie typiquement comme la racine cubique du titre massique, ce qui lisse les écarts de précipitation au-dessus de 1  $\mu\text{m}$ .

Les figures 6.10 et 6.12 permettent de visualiser plus facilement les maxima de précipitation. Dans le petit lingot, la valeur maximale du titre en TiN s'établit à 14 ppm, conduisant à un rayon  $r_{97}$  maximal de 8  $\mu\text{m}$ . Pour la refusion en grand diamètre à petite vitesse de fusion, le titre maximal est de 38 ppm. Enfin, pour la refusion à plus forte vitesse, il est de 26 ppm. Dans les deux « grands » lingots, les rayons  $r_{97}$  atteignent des valeurs de 9,5  $\mu\text{m}$ , mais la zone comportant des nitrures de grands rayons est plus étendue dans le lingot W2766 (faible vitesse).

En petit diamètre, la précipitation a majoritairement lieu à mi-rayon ( $R = 100 \text{ mm}$ ), ainsi que dans une zone en pied de lingot correspondant à la mise en place du régime permanent, après le transitoire de début de fusion. La teneur à cœur prend une valeur intermédiaire de 9 ppm, pour des inclusions de  $r_{97} = 7 \mu\text{m}$ . En peau, les teneurs et tailles deviennent très faibles du fait de la rapidité de la solidification.

En grand diamètre, les résultats sont sensibles à la vitesse de fusion. Lorsque celle-ci est élevée, la zone à mi-rayon est le lieu privilégié de la précipitation, tandis que pour une vitesse de fusion faible, la zone de forte précipitation est décalée vers la peau, à 3/4 de rayon. Par ailleurs, l'état inclusionnaire apparaît globalement plus homogène dans l'ensemble de chaque lingot. On note dans les deux cas et en particulier sur le lingot W2766 que la zone de forte précipitation s'étend plus près de la peau de lingot, signe de la moins bonne efficacité du refroidissement pour ces diamètres.

L'étude des cartes de teneurs en titane (fig. 6.13) révèle une ségrégation majeure le long de l'axe central, du fait des mouvements de convection. Cette ségrégation majeure se retrouverait également sur la carte des teneurs en azote si celui-ci n'était pas consommé par la précipitation (fig. 6.14). En pratique, la teneur en azote est surtout impactée par la précipitation : les zones de forte précipitation de TiN sont des zones appauvries en azote. Ceci est cohérent avec le bilan molaire de la réaction de précipitation et ce qui a été analysé dans le chapitre précédent.

La zone centrale est ainsi un peu plus sursaturée que le reste du lingot, ce qui élève normalement la vitesse de précipitation et donc favorise cette dernière. On s'attend donc à y retrouver les plus fortes teneurs en précipités. Cependant, la précipitation est également contrôlée par le temps laissé à la croissance des nitrures, la forme de la courbe d'évolution de la température, et le couplage ségrégation - précipitation.

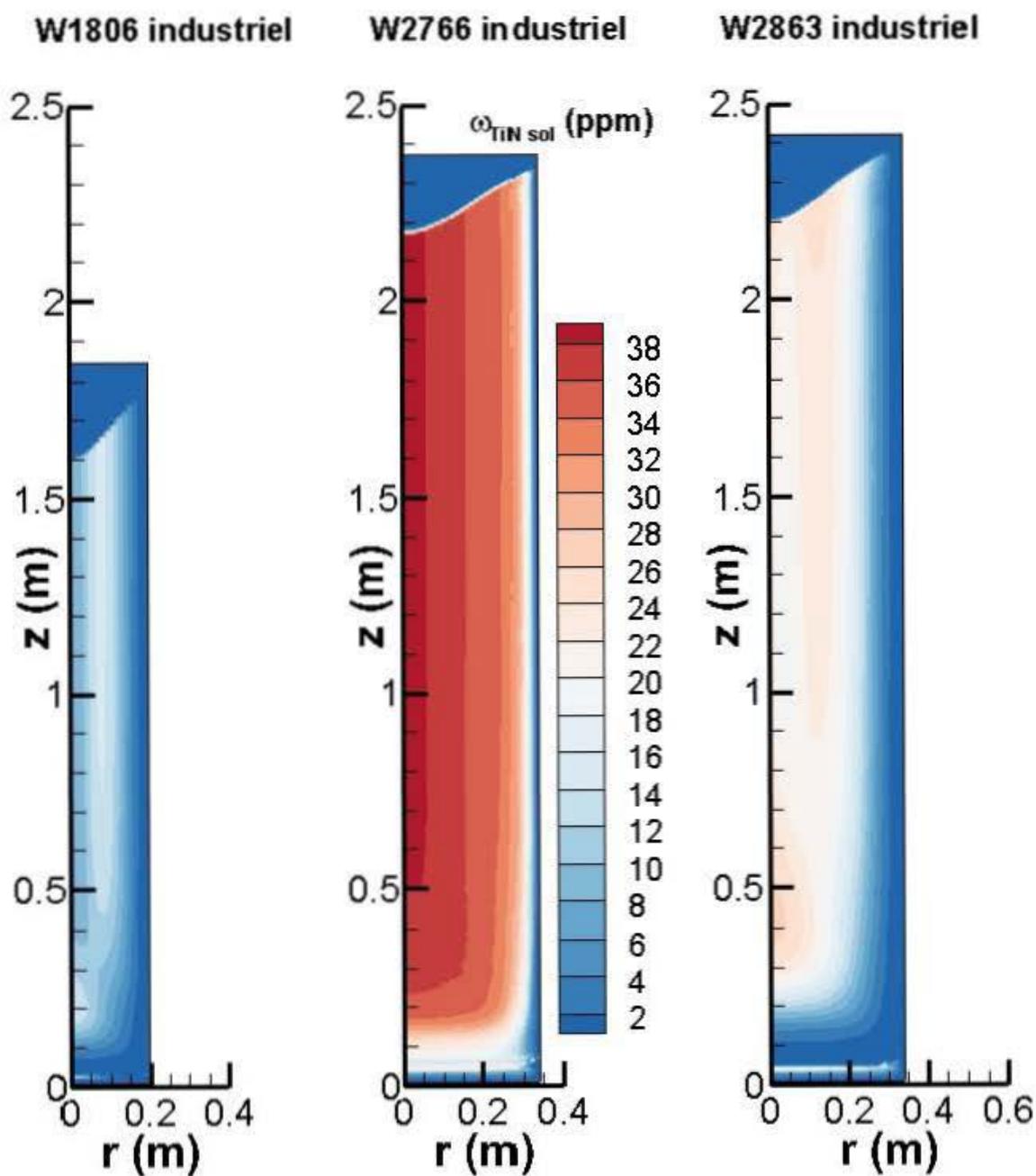


FIGURE 6.9 – Comparaison des titres massiques en TiN dans les lingots industriels (échelle commune)

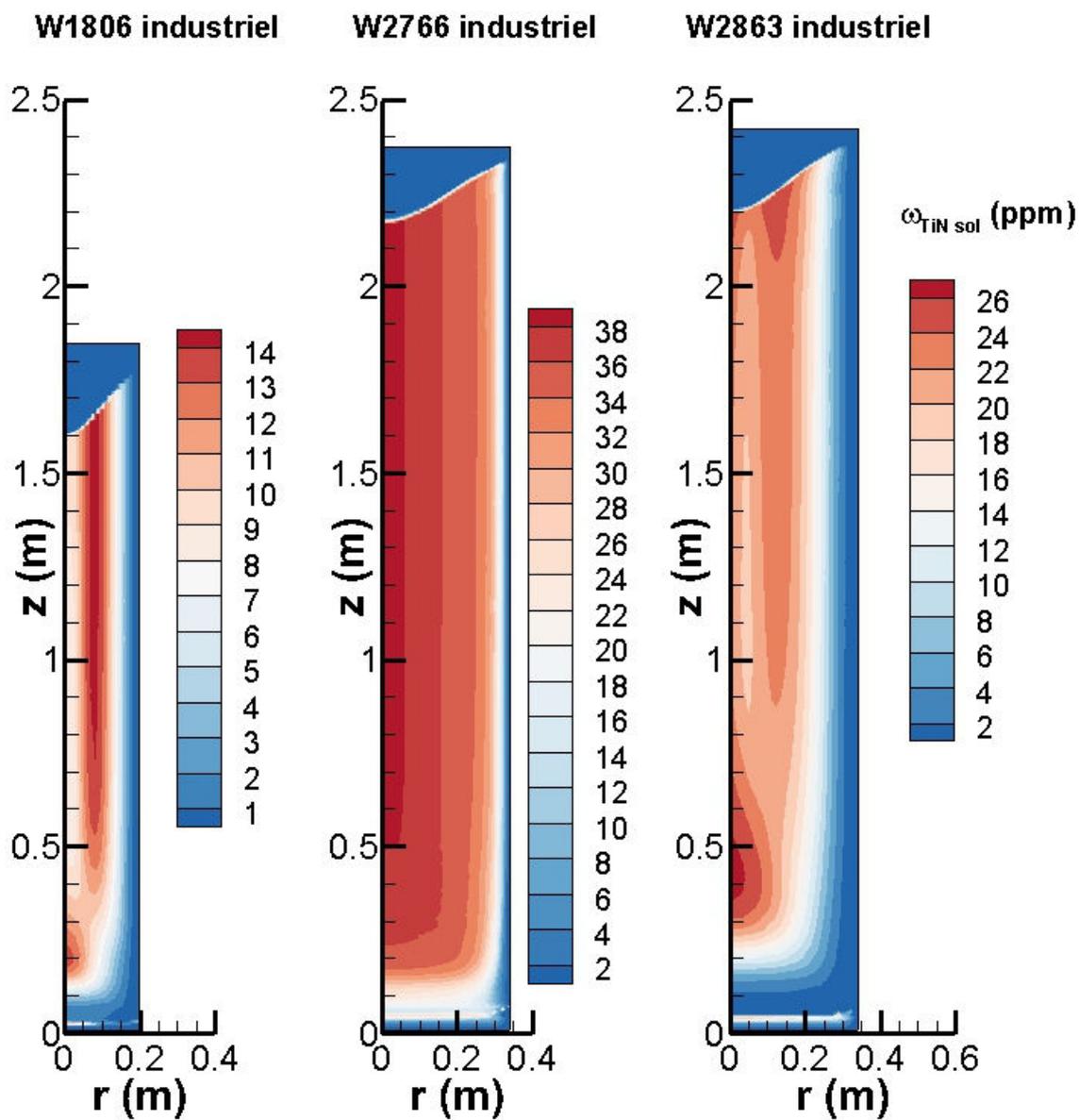


FIGURE 6.10 – Comparaison des teneurs massiques en TiN dans les lingots industriels (échelles individuelles)

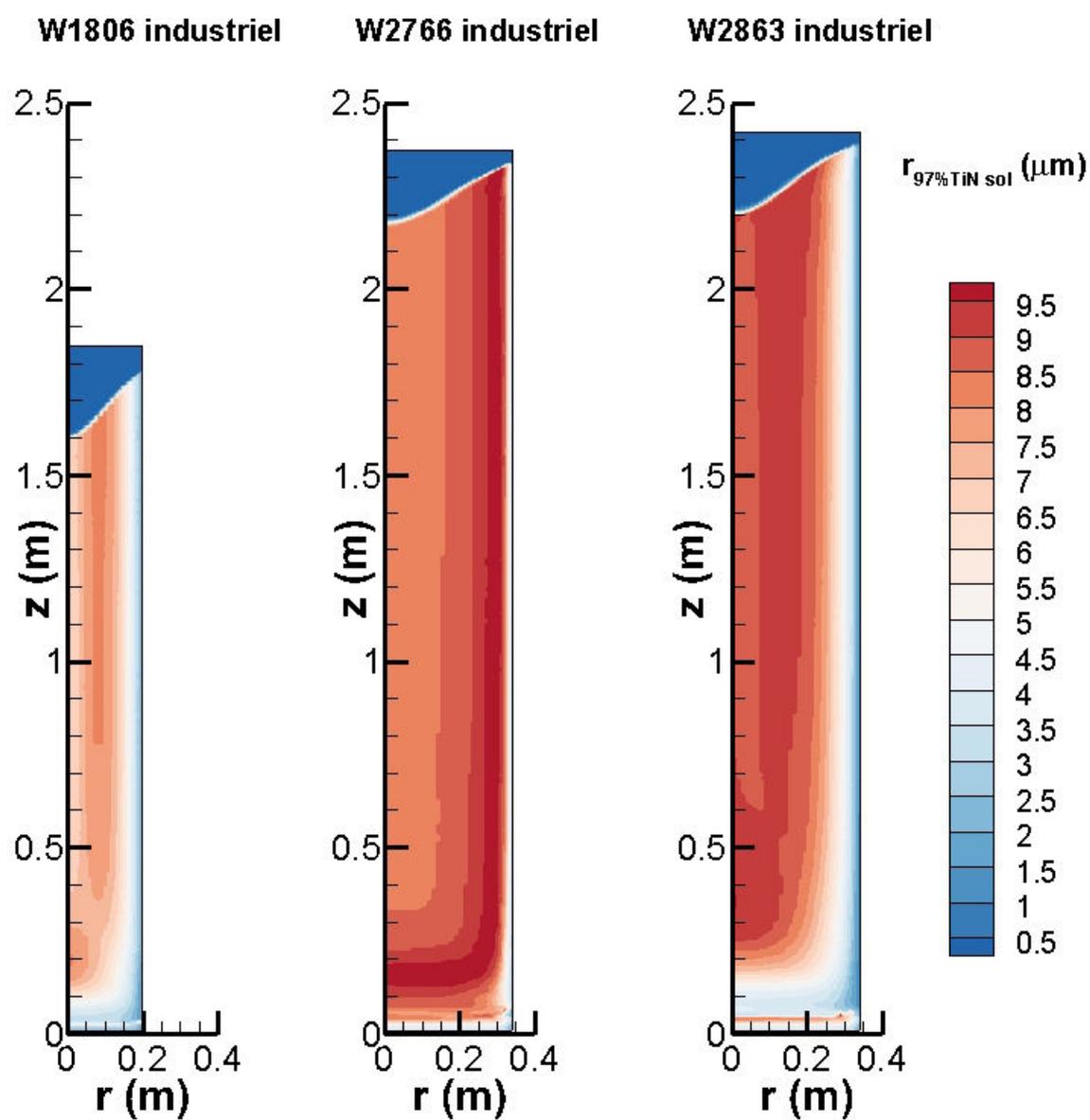


FIGURE 6.11 – Comparaison des rayons  $r_{97\%}$  des inclusions de TiN en phase solide dans les lingots industriels (échelle commune)

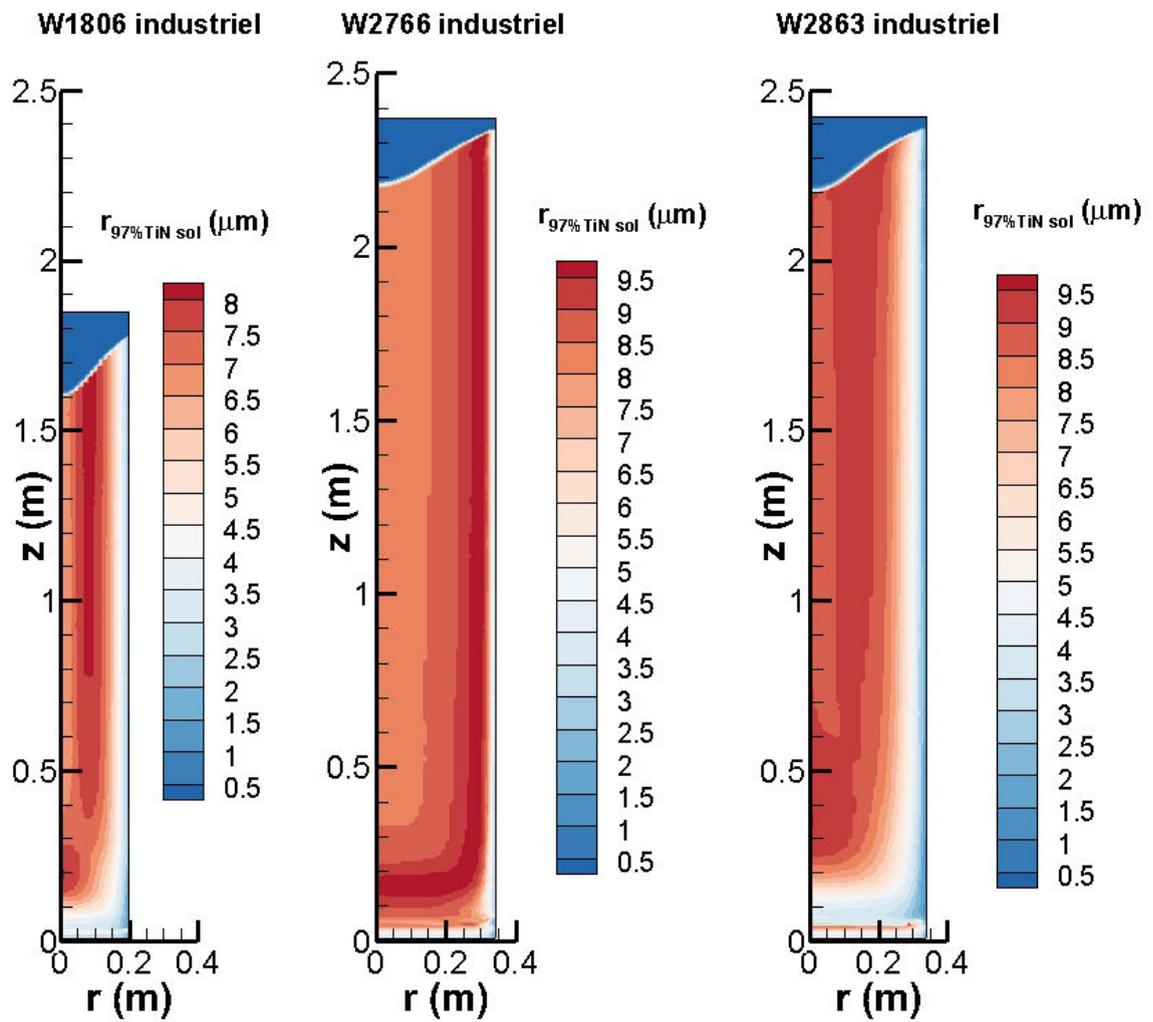


FIGURE 6.12 – Comparaison des rayons  $r_{97\%}$  des inclusions de TiN en phase solide dans les lingots industriels (échelles individuelles)

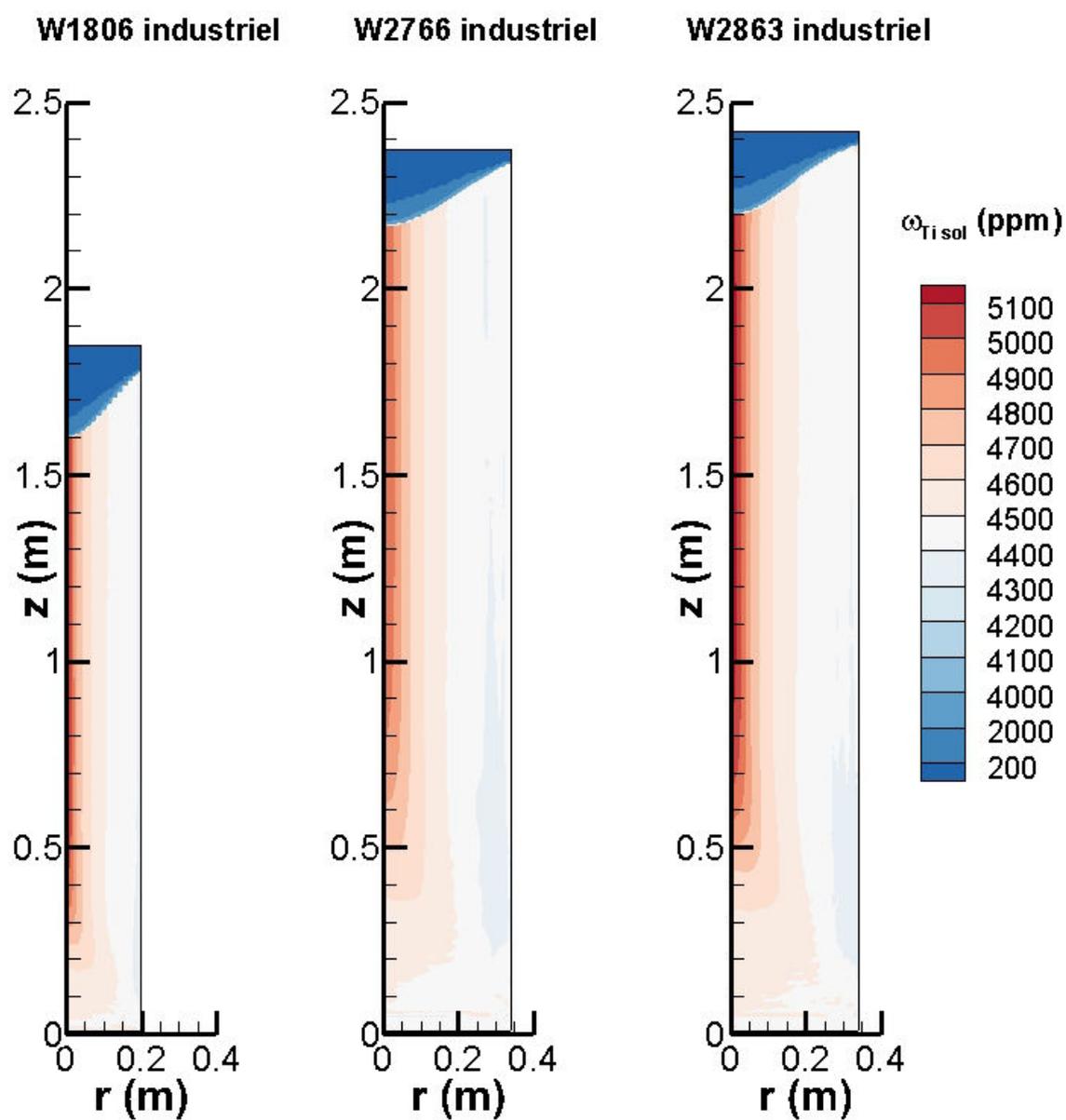


FIGURE 6.13 – Comparaison des titres massiques en Ti dans les lingots industriels

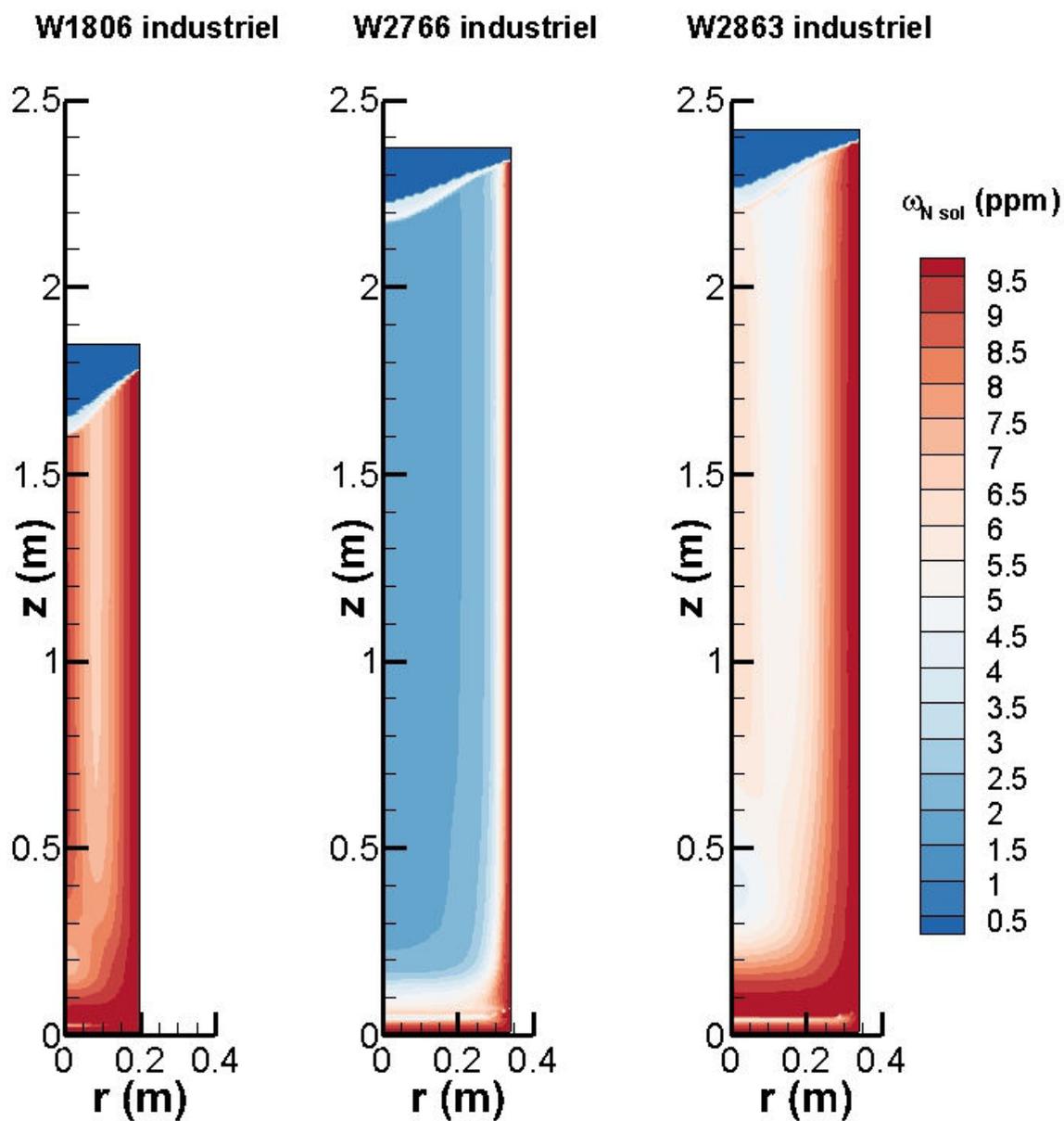


FIGURE 6.14 – Comparaison des titres massiques en N dans les lingots industriels

### 6.5.5 Temps locaux de solidification

Le temps local de solidification est défini en chaque point du lingot comme la durée enregistrée pour passer d'une fraction liquide de 0,99 à une fraction liquide de 0,01. Il est donc la conséquence des transferts thermiques. Contrairement au modèle 0D, évolution de température et temps local de solidification ne sont plus reliés par une loi affine simple. L'évolution de la température locale engendre l'évolution de la fraction solide via le chemin de solidification. La ségrégation est directement tributaire de cette évolution de la fraction solide. Deux phénomènes sont donc à considérer pour analyser les résultats du modèle : la durée pendant laquelle s'effectue la précipitation, mais aussi l'évolution de la fraction solide au cours du temps.

Concernant les temps locaux de solidification (figure 6.15), on constate une grande variabilité de ces temps entre les lingots et au sein de chaque lingot. Ils s'établissent sur une plage allant de 100 à 550s au maximum dans le petit lingot, et de 100 à 1400s dans les grands lingots.

Pour le petit lingot, le temps local de solidification est maximal à mi-rayon. On a établi par ailleurs au chapitre 5 que pour une précipitation faiblement développée, la taille et le niveau de précipitation sont proportionnels à la durée de réaction. Un lien direct peut donc être fait dans le lingot de petit diamètre entre la valeur du temps local de solidification et le développement de la précipitation.

Dans le cas du lingot W2766, le temps local de solidification au centre est de l'ordre de 1300s, avec un légère augmentation à mi-rayon. La carte des temps locaux de solidification du lingot W2863 présente des hétérogénéités plus marquées notamment au centre. On remarque que les temps de solidification restent supérieurs à 700s jusqu'aux 3/4 de rayon. Or nous avons mis en évidence (chapitre 5) que dès lors que la précipitation consommait les solutés de manière significative, elle affectait la ségrégation, de sorte que la quasi proportionnalité entre la durée de la solidification et la taille des nitrures est perdue. Dans le cas des lingots de grand diamètre, et notamment du lingot W2766, il apparaît que les hétérogénéités de précipitation entre le centre et la zone 3/4 rayon trouvent leur origine dans le couplage ségrégation - précipitation - englobissement, et non dans la simple variation du temps local de solidification.

On peut en inférer que l'histoire de la solidification a été différente entre les deux lingots, malgré un temps local de solidification identique. Le temps local de solidification est le produit du gradient thermique et de la vitesse d'avancée du front de solidification. Pour un même temps local de solidification, on aura :

- à basse vitesse de fusion : une vitesse de front de solidification faible, et un gradient thermique fort ;
- à haute vitesse de fusion : une vitesse de front de solidification élevée, et un gradient thermique plus faible car la zone pâteuse est plus étendue.

On a vu au chapitre 5 que le phénomène d'englobissement pilotait la forme de la distribution finale de nitrures (voir aussi en annexe la section G.6). Suivant l'évolution de la fraction solide, la proportion de nitrures restant dans le liquide interdendritique et donc susceptible de croître de manière importante diffère fortement. Un abaissement brutal de la température en début de solidification aurait tendance à « figer » la majeure partie des nitrures avant qu'ils aient eu le temps de croître. Au contraire, un long maintien à une température moyenne, suffisamment basse pour que la précipitation ait démarré, mais suffisamment haute pour que la majeure partie des particules soit encore libre de croître dans le liquide, conduira à des tailles de nitrures plus importantes.

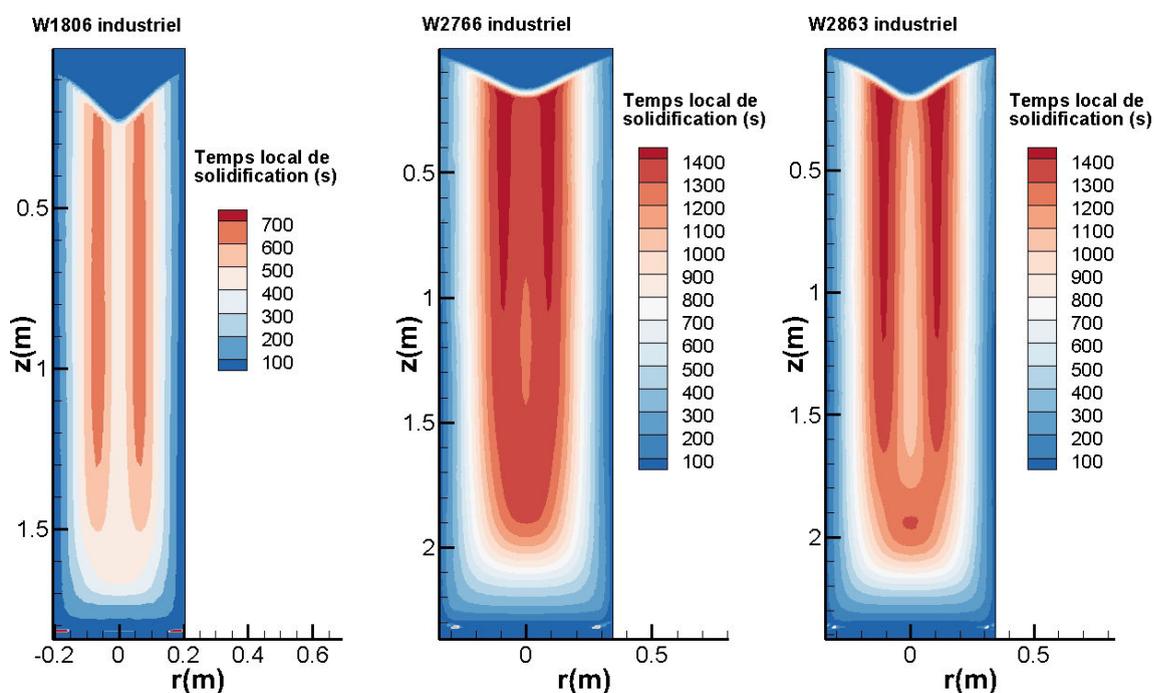


FIGURE 6.15 – Comparaison des temps locaux de solidification dans les lingots industriels

## 6.6 Étude paramétrique

La refusion industrielle W2863 a été choisie comme base pour l'étude paramétrique car il s'agit du cas où la précipitation est la plus importante, ce qui facilite la recherche d'une tendance. Le diamètre de ce lingot est de 680 mm, le diamètre courant pour la production de Durimphy. Pour étudier la sensibilité du modèle, on fait varier un par un les paramètres susceptibles de modifier la précipitation.

### 6.6.1 Variation de la teneur en azote et de la densité d'oxydes

Nous avons étudié l'influence de la teneur initiale en azote, à teneur en titane constante (4500 ppm). Les figures 6.16 et 6.17 montrent sans surprise qu'une réduction de la teneur en azote conduit à une précipitation moindre. On passe ainsi d'un rayon  $r_{97} = 9,5 \mu\text{m}$  à cœur dans les conditions nominales à  $r_{97} = 2 \mu\text{m}$  lorsqu'il n'y a initialement que 2 ppm d'azote dans le bain. Cette diminution de la précipitation s'accompagne également d'une homogénéisation dans le lingot des tailles de TiN, notamment sur le profil radial.

La densité d'oxydes joue un rôle de premier ordre sur la taille des nitrures formés durant la solidification. En augmentant la densité d'oxydes par rapport au cas nominal, on constate une diminution importante des rayons maximaux atteints par les inclusions de TiN dans le lingot (figures 6.20 et 6.21), tandis que les titres massiques en TiN augmentent (figures 6.18 et 6.19). Les rayons  $r_{97}$  maximaux passent ainsi de  $9,5 \mu\text{m}$  à  $4,4 \mu\text{m}$  pour  $1 \cdot 10^{12}$  oxydes  $\cdot \text{m}^{-3}$ , et  $2 \mu\text{m}$  pour  $1 \cdot 10^{13}$  oxydes  $\cdot \text{m}^{-3}$ .

Lorsque la densité d'oxydes libres est fixée à  $1 \cdot 10^9$  oxydes  $\cdot \text{m}^{-3}$ , les rayons  $r_{97}$  maximaux augmentent jusqu'à  $16 \mu\text{m}$ , tandis que le titre massique maximal de TiN s'établit à 8,5 ppm seulement. Ce phénomène avait déjà été mis en évidence par le modèle 0D. On constate l'existence d'un seuil

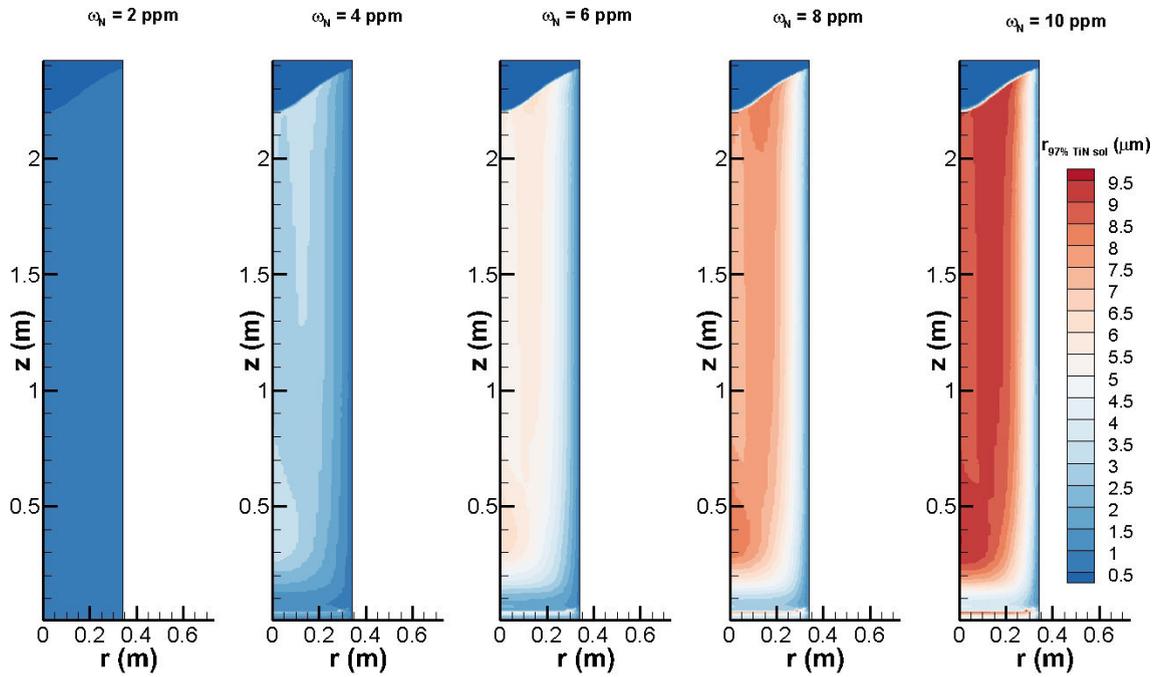


FIGURE 6.16 – Influence de la teneur initiale en azote sur la précipitation des TiN (échelle commune)

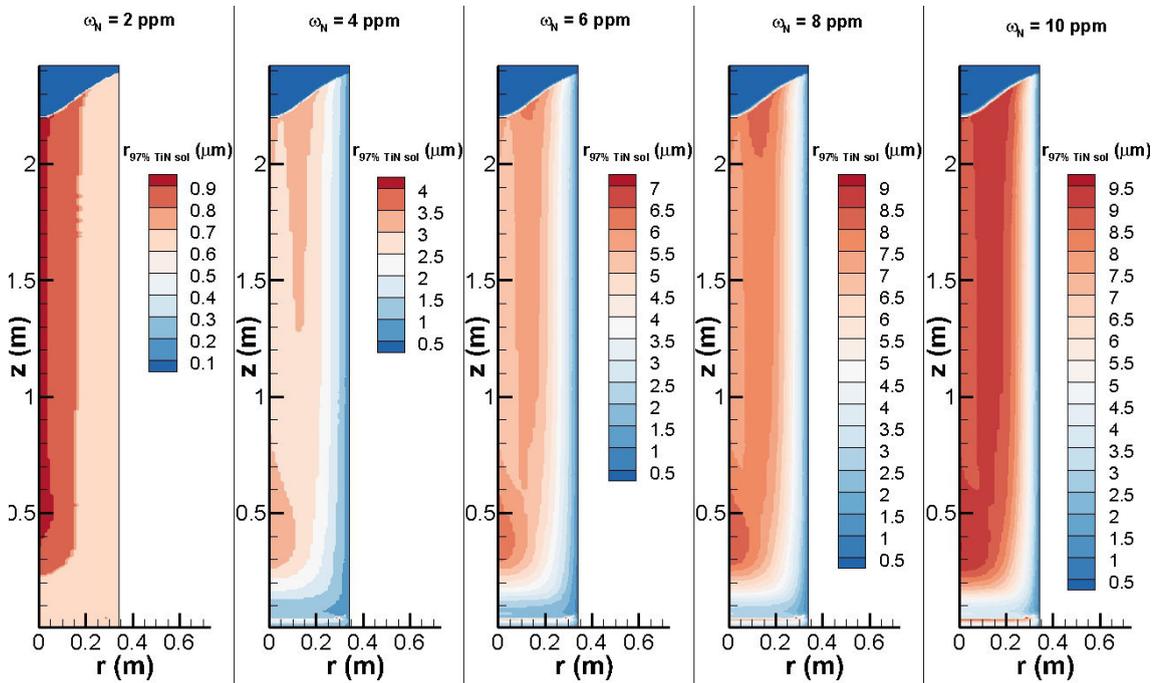


FIGURE 6.17 – Influence de la teneur initiale en azote sur la précipitation des TiN (échelles individuelles)

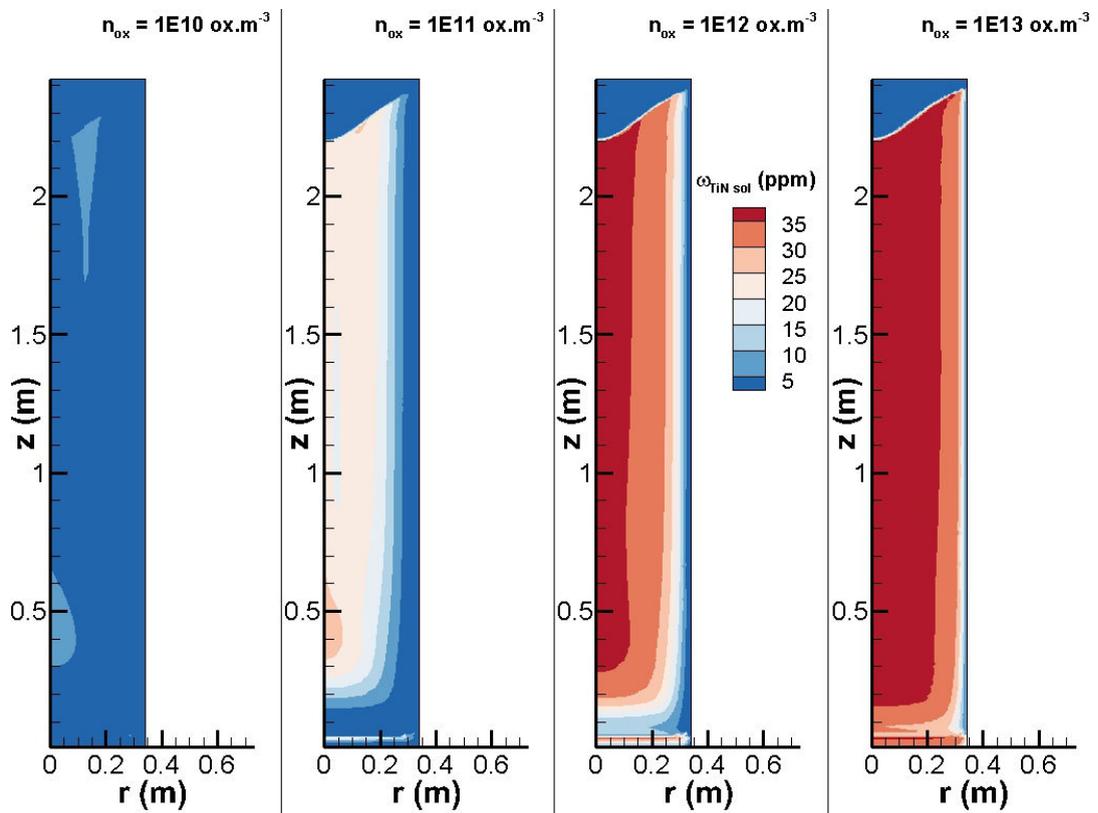


FIGURE 6.18 – Influence de la densité initiale en oxydes sur la précipitation des TiN ( $\omega_{TiN}^{sol}$ )

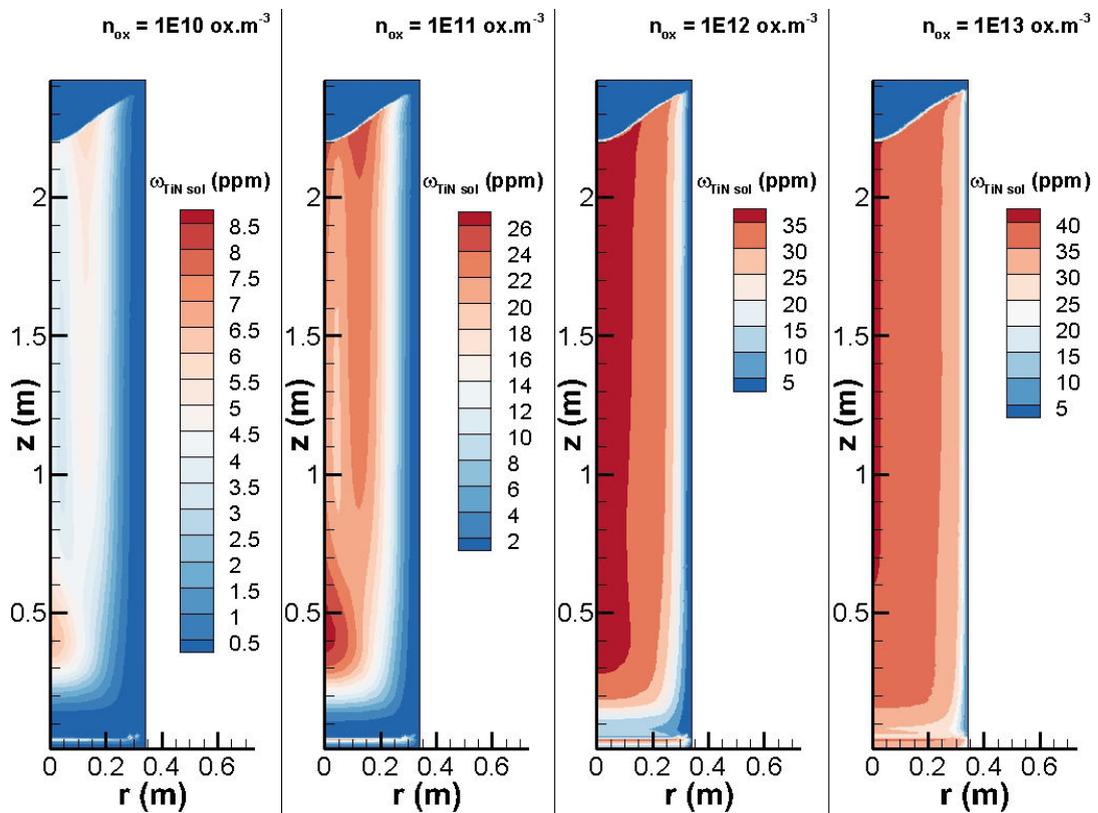


FIGURE 6.19 – Influence de la densité initiale en oxydes sur la précipitation des TiN ( $\omega_{TiN}^{sol}$ ) (échelles individuelles)

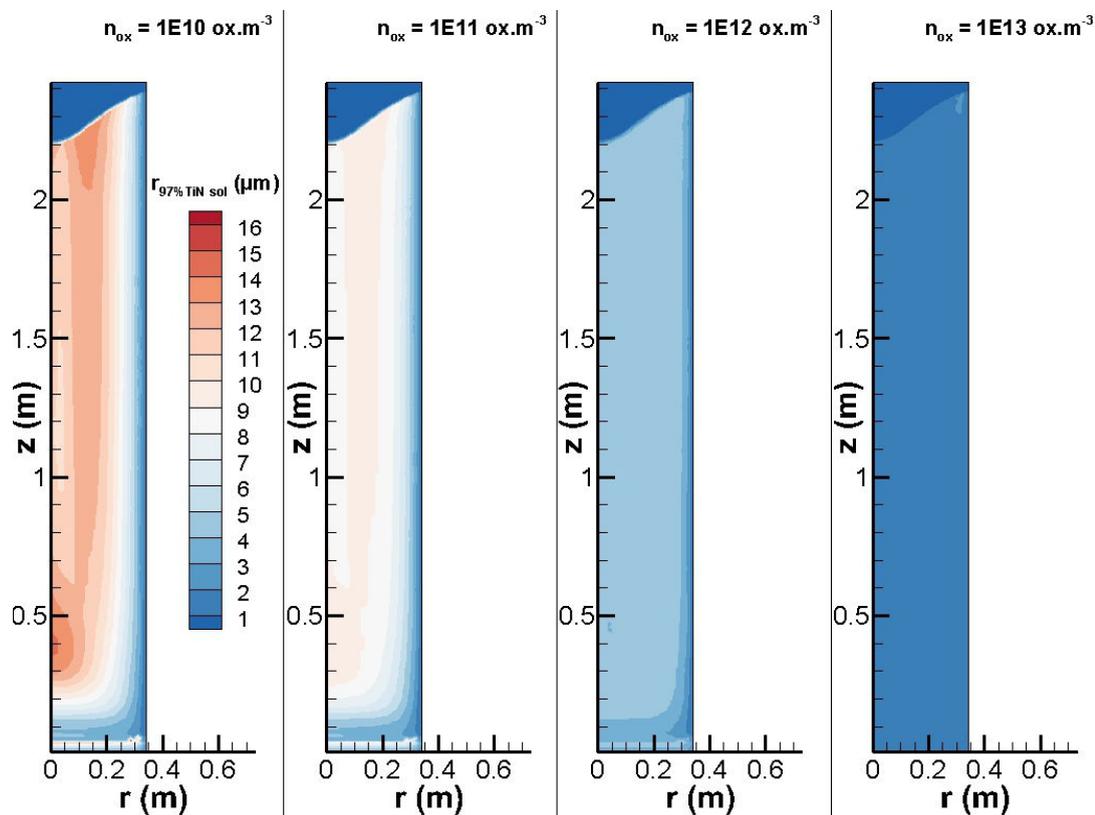


FIGURE 6.20 – Influence de la densité initiale en oxydes sur la précipitation des TiN ( $r_{97}$ )

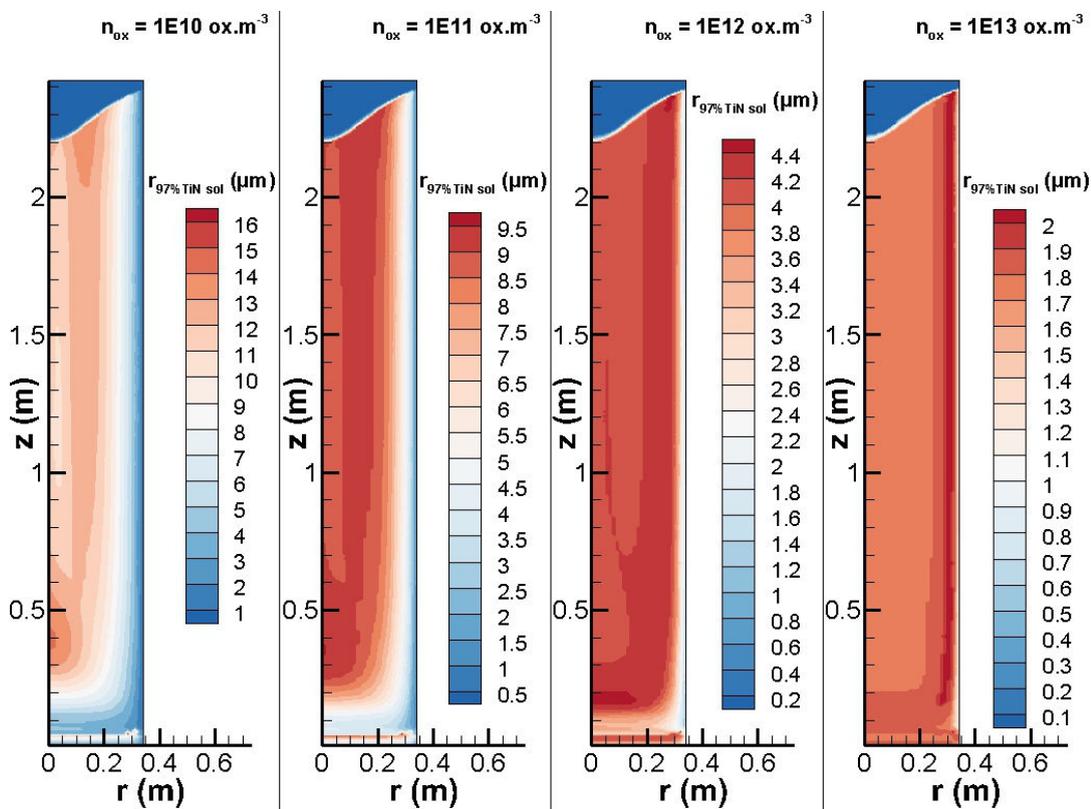


FIGURE 6.21 – Influence de la densité initiale en oxydes sur la précipitation des TiN ( $r_{97}$ ) (échelles individuelles)

(environ  $1 \cdot 10^{13}$  oxydes  $\cdot \text{m}^{-3}$ ) au delà duquel l'épaisseur de la couche des nitrures est négligeable devant le rayon des germes sous-jacents.

### 6.6.2 Influence du chemin de solidification

L'évolution de la ségrégation mineure est déterminée par la variation de la fraction liquide. Celle-ci est calculée à partir de la température de la maille et d'un chemin de solidification  $g_s = f(T)$  fixé au préalable. Ce calcul est important vis-à-vis de la précipitation, car il conditionne la sursaturation en zone pâteuse, le temps laissé aux particules pour croître, et l'engloutissement dans la phase solide. La figure 6.22 propose une comparaison entre un chemin de solidification fictif affine (à gauche) et le chemin de solidification « réel » du cas nominal. Par rapport au chemin affine, le chemin de solidification réel induit la formation d'une plus grande proportion de solide par rapport au liquide, à une température donnée. On constate que les rayons  $r_{97}$  sont un peu plus élevés dans le cas du chemin réel, avec des maximaux atteignant  $9,5 \mu\text{m}$  contre  $8,5 \mu\text{m}$  avec le chemin affine. Il semble que l'effet dominant soit une augmentation de la ségrégation dans le liquide, même si la proportion de nitrures engloutis dans le solide augmente.

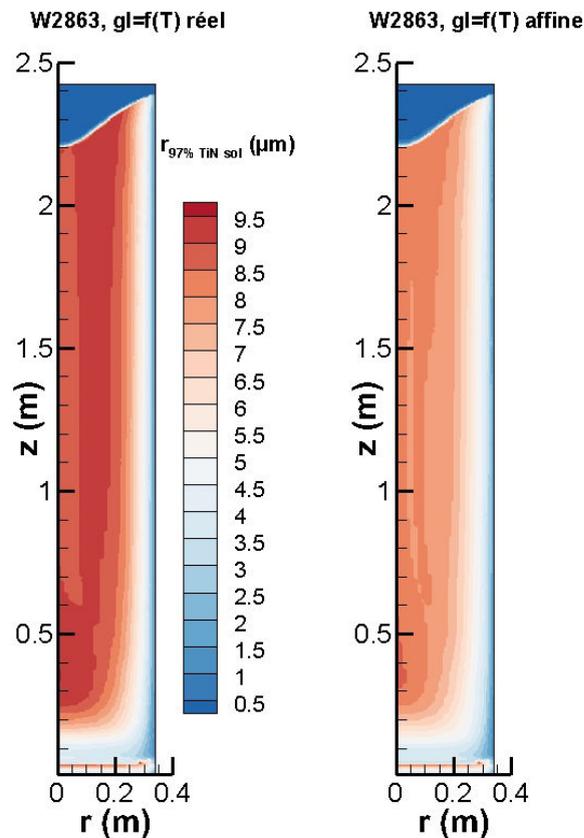


FIGURE 6.22 – Influence du chemin de solidification sur la précipitation des TiN

### 6.6.3 Modifications des conditions de refusion

Quelques modifications des conditions opératoires elles-mêmes ont été testées. Les conclusions doivent être considérées avec prudence, notamment parce que la régulation du four VAR ne permet pas nécessairement l'obtention des conditions souhaitées toutes choses égales par ailleurs.

Parmi les paramètres testés, un abaissement de 50 °C de la surchauffe des gouttes en provenance de l'électrode et une diminution de 20 °C de la température de l'eau de refroidissement n'ont pas eu d'effet visible sur les tailles de nitrures. Certains effets liés à la longueur d'arc peuvent être modélisés en modifiant la distribution radiale de puissance apportée par l'arc électrique. Les tailles de nitrures calculées restent très comparables, sans différence significative.

Le transfert thermique lingot-lingotière peut être diminué en supprimant (numériquement) l'injection d'hélium entre le lingot et la lingotière. La figure 6.23 montre l'effet de cette suppression sur les temps locaux de solidification à mi-rayon : ils passent de 1400s avec He, à 1600s sans He.

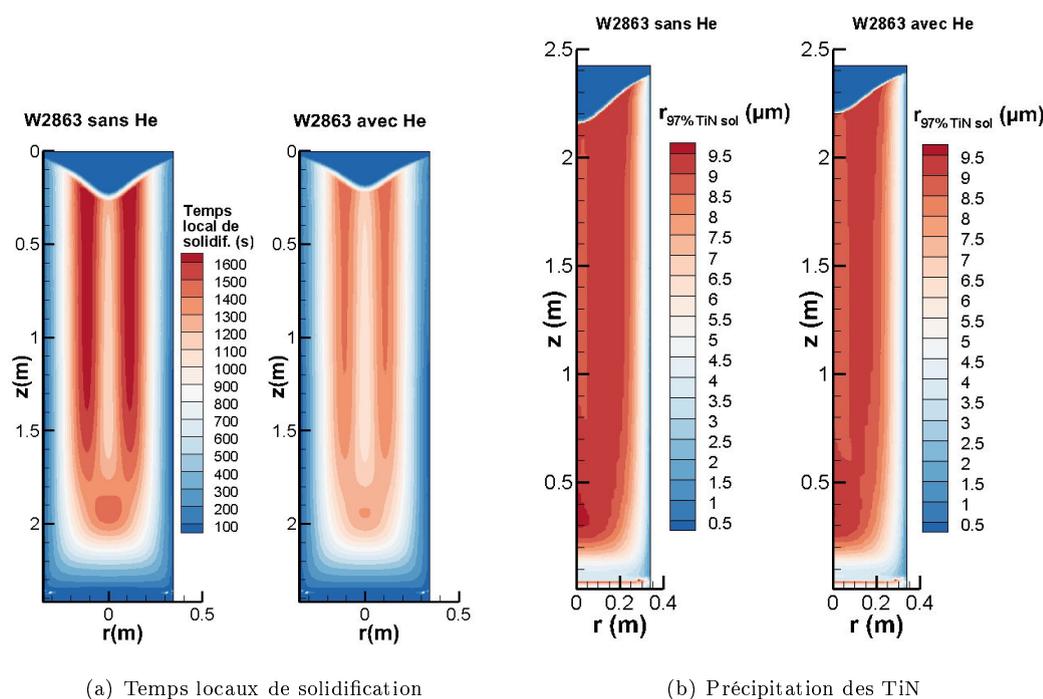


FIGURE 6.23 – Influence du refroidissement à l'hélium

Ce changement modifie peu la propreté inclusionnaire car les durées de précipitation restent importantes. Pour obtenir un effet plus significatif, il faudrait pouvoir refroidir plus efficacement. On se retrouverait alors avec des conditions de solidification comparables à celles observées sur le lingot de faible diamètre.

## 6.7 Conclusion

L'implémentation du modèle de précipitation des nitrures dans le modèle SOLAR du procédé de refusion VAR permet de produire une carte de la propreté inclusionnaire du lingot à l'issue de la refusion. La constante cinétique du modèle de précipitation a été ajustée de manière à obtenir un certain accord entre les échantillons du lingot W2280 et le profil de précipitation axial.

On observe une hétérogénéité des tailles de nitrures suivant les profils radiaux et axiaux. Cette remarque confirme l'expérience des élaborateurs. Les principales tendances mises en évidence par le modèle 0D sont retrouvées sur les simulations du procédé. Logiquement, abaisser la teneur en azote et augmenter la densité numérale de germes permet de réduire les tailles des inclusions.

Le processus de solidification joue un rôle prépondérant dans la croissance des particules. Ainsi, accélérer la solidification conduit à des nitrures de plus faible taille. La précipitation est donc moins développée dans les lingots de petit diamètre. À diamètre égal, une augmentation de la vitesse de fusion réduit faiblement les temps de solidification, et modifie l'évolution de la fraction solide. La précipitation des nitrures s'en trouve réduite, hors masselottage et solidification du dernier puits liquide. L'injection d'hélium entre la paroi du lingot et la lingotière, pratiquée industriellement, conduit à un refroidissement plus efficace du lingot, avec cependant un effet peu significatif sur le comportement inclusionnaire.

Les simulations supposent que les nitrures en provenance de l'électrode se redissolvent entièrement. En pratique, d'après Young et Mitchell [32], une partie de ces inclusions est rapidement conduite en peau du lingot ou au centre par les mouvements du liquide en surface. Notre hypothèse est donc discutable. Si des nitrures ont survécu à leur séjour dans le puits liquide, il est certain qu'ils poursuivront leur croissance dans la zone pâteuse du lingot, conduisant localement à des nitrures de plus grande taille.



# Conclusion générale

## Principaux résultats

La présence d'inclusions de nitrure de titane dans un acier maraging abaisse sa résistance en fatigue, car elles constituent des sites préférentiels d'amorçage des microfissures de fatigue. Il apparaît ainsi souhaitable de diminuer la taille des particules de TiN, ce qui pose la question de leur origine et des conditions de leur croissance au cours de l'élaboration de l'alliage.

La précipitation des nitrures de titane est caractérisée du point de vue thermodynamique par un produit de solubilité, qui dépend de la température et de la composition de l'alliage via des coefficients d'activité. Pratiquement, la teneur en titane de l'alliage étant fixée par les spécifications techniques, la possibilité de former des nitrures est directement fonction de la teneur en azote de l'alliage. C'est pourquoi l'alliage est élaboré sous vide, afin de limiter les interactions avec l'atmosphère et diminuer autant que possible cette teneur. L'étude de cette interaction a fait l'objet de nombreuses recherches, du point de vue thermodynamique et cinétique.

Des expériences de thermodynamique et de cinétique ont été réalisées avec un appareil de Sieverts pour étudier les réactions de nitruration, dénitruration et précipitation. Il ressort de cette étude que les coefficients d'activité de l'azote et du titane dans le Durimphy à 1550 °C valent respectivement :

$$\gamma_{\text{N}} = 1,4 \quad (7.1)$$

$$\gamma_{\text{Ti}} = 0,5 \quad (7.2)$$

Malgré des difficultés de mise en œuvre des expériences, des valeurs pour la constante thermodynamique de nitruration et pour le produit de solubilité des TiN dans le Durimphy ont pu être proposées à 1510 °C :

$$\frac{K_{\text{N}}}{\gamma_{\text{N}}} = \frac{\omega_{\text{N}}^{\text{eq}}}{\sqrt{P_{\text{N}_2}^{\text{eq}}/P_0}} = 315 \cdot 10^{-6} \quad (7.3)$$

$$\frac{K_{\text{TiN}}}{\gamma_{\text{Ti}}\gamma_{\text{N}}} = \omega_{\text{Ti}}^{\text{eq}} \cdot \omega_{\text{N}}^{\text{eq}} = 1,5 \cdot 10^{-7} \quad (7.4)$$

La teneur en azote à l'équilibre dans l'alliage à une pression partielle donnée en diazote est moindre que celle qui serait atteinte dans le fer pur, du fait de la présence de nickel dans la composition de l'alliage. Le logiciel Thermo-Calc proposait une valeur inférieure de 30 % à celle déterminée lors des expériences de Sieverts. En revanche, un bon accord est obtenu quant à la valeur du produit de solubilité.

La cinétique de dénitruration est généralement caractérisée dans la littérature par une loi d'ordre

2 de préférence à une loi d'ordre 1. Pour l'alliage Durimphy, les expériences n'ont pas permis de discriminer ces deux lois, ce qui nous a conduit à ne travailler qu'avec un modèle d'ordre 1, sans affirmer cependant sa prépondérance par rapport au modèle d'ordre 2. Expérimentalement, on trouve les coefficients suivants :

$$\frac{d\omega_N}{dt} = k_{1V} (\omega_N^{\text{eq}} - \omega_N) \frac{S}{V} \quad (7.5)$$

$$k_{1V}^n = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (7.6)$$

$$k_{1V}^d = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (7.7)$$

Ces coefficients semblent plus faibles que les valeurs obtenues par Basquin-Petitnicolas [29] pour un alliage Ni-Cr. La différence de composition des alliages et la moindre affinité du Fe-Ni pour l'azote expliquent peut-être cette différence de comportement. Industriellement, on montre que la dénitruration au four VIM peut être correctement représentée par une loi cinétique d'ordre 1 avec un coefficient cinétique  $k_{1V}^d = 4,9 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette valeur, plus importante par rapport à celles issues de l'expérience de Sieverts, s'explique *a priori* par un recouvrement moins important de la surface du bain par des radeaux d'oxydes au VIM industriel.

L'analyse de la littérature indique une dépendance importante du coefficient cinétique vis-à-vis de la température et des éléments tensio-actifs (oxygène et soufre). Par ailleurs, à haute pression, la dénitruration serait limitée par l'étape de désorption des molécules de  $\text{N}_2$  vers le vide, tandis qu'à basse pression, la cinétique de combinaison deviendrait l'étape limitante. La transition entre ces deux régimes se traduit au niveau global par une cinétique de dénitruration d'ordre 2 dont la constante cinétique est plus élevée à basse pression [35].

Au vu du produit de solubilité du nitrure de titane dans le Durimphy, il apparaît que les teneurs en azote atteintes après élaboration au four VIM sont suffisamment faibles pour conserver en solution l'ensemble des solutés. Lors de la solidification, la ségrégation des éléments Ti et N dans le liquide interdendritique provoque le dépassement du produit de solubilité et la précipitation des inclusions. Nous proposons de modéliser la cinétique de croissance d'un précipité sphérique de rayon  $r$  par une loi faisant intervenir la sursaturation de la solution :

$$\frac{dr}{dt} = k_p \left( \frac{\omega_{\text{Ti}}^l \omega_{\text{N}}^l}{K_{\text{TiN}}} - 1 \right) \quad (7.8)$$

où la constante cinétique de précipitation a été évaluée expérimentalement grâce à l'appareil de Sieverts à  $k_p = 7 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Un modèle simple dit « 0D » a été réalisé pour étudier le couplage entre la ségrégation des solutés dans le liquide et leur consommation par la réaction de précipitation. Ce modèle suppose la formation des nitrures sur une distribution préexistante de germes, et l'arrêt de leur croissance après capture par la phase solide du fait des diffusivités réduites. La taille finale des précipités est estimée à partir du  $r_{97}$ , rayon supérieur au rayon de 97 % des particules de la distribution numérique. Le modèle met en évidence trois paramètres ayant une influence notable sur la taille de nitrures :

- la teneur initiale en azote ;
- la densité numérique des germes ;
- la durée de la solidification.

Les relations entre la taille des nitrures et ces trois paramètres ne sont pas linéaires. Cependant, les nitrures de titane seront d'autant plus petits que la teneur en azote initiale sera faible, la

densité de germes élevée, et la durée de solidification faible. La forme de la distribution finale des nitrures est déterminée notamment par le phénomène d’engloutissement des particules, qui mériterait d’être plus étudié par des observations expérimentales d’un rejet ou non des inclusions au front de solidification.

Ce modèle de précipitation a été introduit dans le code SOLAR qui simule la refusion à l’arc sous vide (VAR) d’une électrode consommable. La constante cinétique de la réaction de précipitation a été ajustée à  $k_p = 4,6 \cdot 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  de manière à retrouver les bons ordres de grandeurs de tailles de nitrures. On montre que la précipitation est hétérogène dans le lingot, avec souvent un maximum de précipitation à mi-rayon, là où les temps locaux de solidification sont les plus élevés. Un abaissement de la taille des nitrures peut être obtenu en améliorant le refroidissement du lingot, ce qui fait diminuer les temps de solidification. Ainsi, la diminution du diamètre des lingots conduit à des particules de plus petite taille. À diamètre constant, une augmentation de la vitesse de fusion de l’électrode permettrait de réduire les tailles des nitrures en imposant des vitesses de front de solidification plus élevées. L’influence de la teneur initiale en azote et de la densité de germes sur les tailles de nitrures est également à nouveau bien mise en évidence.

Au niveau structural, le caractère hétérogène de la précipitation des nitrures a été démontré sur une particule par des observations au microscope électronique à transmission. Une lame mince comportant un nitrure de titane et son germe a été réalisée par sonde ionique focalisée (FIB). Deux phases accolées au nitrure ont été identifiées comme des germes : un sulfure de calcium CaS et un spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

Les deux germes et le nitrure de titane cristallisent tous les trois dans un système cubique à faces centrées. Un cliché de diffraction commun aux trois phases met en évidence une relation d’orientation : les axes [111] du TiN, de CaS et du spinelle sont parallèles et les plans du TiN, du sulfure et du spinelle sont parallèles deux à deux. Un angle de rotation de  $4^\circ$  autour de la direction cristallographique [111] permet de passer du sulfure de calcium au nitrure de titane et au spinelle. Cette observation suggère une formation du spinelle sur le sulfure, puis une croissance épitaxiale du nitrure de titane sur ces deux phases.

L’énergie de surface du TiN sur l’oxyde MgO a été calculée *ab initio* à l’aide du logiciel VASP : on trouve une énergie de  $0,306 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ , ce qui est plus faible que les énergies du TiN ou du MgO avec le vide. La formation de TiN sur MgO serait donc favorable d’un point de vue énergétique. Des calculs d’énergies d’adsorption indiquent une affinité du titane pour les oligo-éléments (O, S) et de l’azote pour les atomes métalliques (Mg, Ca).

## Perspectives

Consolider les données thermodynamiques et cinétiques des réactions de dénitruration et de précipitation est indispensable pour pouvoir réaliser une modélisation précise des procédés d’élaboration. Pour ce faire, et au vu des difficultés expérimentales liées à l’appareil de Sieverts, l’utilisation d’une méthode d’échantillonnage devrait être privilégiée pour les études thermodynamiques. La connaissance de l’évolution des paramètres du modèle avec la température apporterait une information précieuse quant au choix des conditions opératoires optimales. Des recherches sur les moyens de provoquer une cavitation dans le métal liquide pourraient déboucher sur une accélération significative de la réaction de dénitruration, à l’image de ce qui a été constaté (entre autre) par Eskin [99] et Youn et coll. [100] pour l’hydrogène dans l’aluminium.

Peu d'expériences *in situ* ont été réalisées jusqu'à présent pour étayer les hypothèses des modèles de précipitation. Une observation expérimentale de la précipitation des nitrures de titane serait réalisable en utilisant le rayonnement synchrotron. La diffraction des rayons X donne en effet accès à la proportion des phases cristallisées, donc à l'évolution de la teneur massique en TiN. Des expériences de tomographie par rayons X pourraient fournir la taille des plus grands nitrures dans l'échantillon. L'étude de l'engloutissement des nitrures de titane par le solide est réalisable *in-situ* par microscopie confocale ou *post-mortem* par microscopie électronique. Enfin, la cinétique de dissolution des TiN n'a pas pu être clairement établie expérimentalement : or cette information est capitale pour bien comprendre l'effet de la refusion VAR sur les distributions inclusionnaires.

L'une des difficultés de ce sujet porte sur la caractérisation statistique des populations inclusionnaires. Une étude plus approfondie des distributions obtenues en coupe et après écrasement du lingot pourrait être faite à partir de simulations Monte-Carlo de la section d'inclusions cubiques sous des angles aléatoires, comme cela avait été réalisé à l'IRSID par Abblard et coll. [101]. Une caractérisation complète d'une couronne grâce à un nombre important de prélèvements permettrait de bien mettre en évidence l'hétérogénéité des populations inclusionnaires et de fournir une base de donnée pour la validation des modèles, comme cela avait été réalisé à Imphy en 2007 [102].

En matière de modélisation de la refusion VAR, une meilleure compréhension des phénomènes liés à l'arc électrique établirait un lien entre vitesse de fusion, tension et intensité électrique. Une étude approfondie de la fusion de l'électrode et de la formation des spots cathodiques paraît intéressante, car les très hautes températures atteintes localement sont susceptibles de faire exploser les nitrures primaires. Une modélisation du phénomène de gouttage par une méthode numérique type « level set » (ligne de niveau) fournirait une information sur la surface du film liquide exposé au vide pour étudier sa dénitruration, tout en permettant d'établir des corrélations avec les courts-circuits (« drip short ») et donc de mieux maîtriser la régulation du four. Enfin, l'amélioration des modèles de ségrégation dans SOLAR, et notamment la mise en place d'un modèle type Gulliver-Scheil ou de rétro-diffusion type Kurz-Fischer améliorerait la description de la ségrégation en titane, et donc de la précipitation des inclusions dans le liquide interdendritique.

Au niveau industriel, à teneur en azote constante, une inoculation du bain en germes favorables au nitrure de titane réduirait sensiblement les tailles des nitrures. La recherche des meilleurs candidats à une inoculation peut s'effectuer grâce aux outils de calcul *ab initio*, comme cela a été initié dans cette thèse. Si leur mise en œuvre reste complexe, la poursuite des efforts de recherche dans ce domaine nous semble un bon moyen de se familiariser avec ces techniques et d'accéder à une connaissance beaucoup plus précise des mécanismes mis en jeu lors de la précipitation des inclusions de nitrures de titane.

# Bibliographie

- [1] M. DURAND-CHARRE : *La microstructure des aciers et des fontes - Génèse et interprétation*. SIRPE Éditeur, Paris, France, août 2003.
- [2] ARCELORMITTAL : Durimphy - Phyttime, alliages à haute limite élastique. [http://www.arcelormittal.com/stainlessandnickelalloys/fileadmin/pdf/datasheets\\_fr/Durimphy\\_Phyttime\\_Fr.pdf](http://www.arcelormittal.com/stainlessandnickelalloys/fileadmin/pdf/datasheets_fr/Durimphy_Phyttime_Fr.pdf), octobre 2007. Réf : HLE/DUR/F2.
- [3] J. PHILIBERT, A. VIGNES, Y. BRÉCHET et P. COMBRADE : *Métallurgie : du minéral au matériau*. Sciences Sup. Dunod, Paris, France, 2<sup>e</sup> édition, 2002.
- [4] Y. MURAKAMI : *Metal fatigue : Effects of Small Defects and Nonmetallic Inclusions*. Elsevier, 2002.
- [5] J.-P. BAÏLON et J.-M. DORLOT : *Des matériaux*. École Polytechnique de Montréal, 3<sup>e</sup> édition, 2000.
- [6] H.V. ATKINSON et G. SHI : Characterization of Inclusions in Clean Steels : a Review including the Statistics of Extremes Methods. *Progress in Materials Science*, 48(5):457–520, 2003.
- [7] Y. FURUYA, H. HIRUKAWA, T. KIMURA et M. HAYAISHI : Gigacycle Fatigue Properties of High-Strength Steels According to Inclusion and ODA Sizes. *Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, 38A(8):1722–1730, août 2007.
- [8] Y FURUYA, S. MATSUOKA et T. ABE : Inclusion-controlled Fatigue Properties of 1800 MPA-class Spring Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, 35A(12):3737–3744, décembre 2004.
- [9] F. MEURLING, A. MELANDER, M. TIDESTEN et L. WESTIN : Influence of Carbide and Inclusion Contents on the Fatigue Properties of High Speed Steels and Tool Steels. *International Journal of Fatigue*, 23(3):215–224, mars 2001.
- [10] W. YAN, Y.Y. SHAN et K. YANG : Effect of TiN Inclusions on the Impact Toughness of Low-carbon Microalloyed Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, 37A(7):2147–2158, juillet 2006.
- [11] R. PRASANNAVENKATESAN, J. ZHANG, D.L. MCDOWELL, G.B. OLSON et H.-J. JOU : 3D Modeling of Subsurface Fatigue Crack Nucleation Potency of Primary Inclusions in Heat Treated and Shot Peened Martensitic Gear Steels. *International Journal of Fatigue*, 31(7):1176–1189, juillet 2009.

- [12] R. PRASANNAVENKATESAN, C.P. PRZYBYLA, N. SALAJEGHEH et D. L. MCDOWELL : Simulated Extreme Value Fatigue Sensitivity to Inclusions and Pores in Martensitic Gear Steels. *Engineering Fracture Mechanics*, 78(6):1140–1155, avril 2011.
- [13] D.P. FAIRCHILD, D.G. HOWDEN et W.A.T. CLARK : The Mechanism of Brittle Fracture in a Microalloyed Steel : Part I. Inclusion-induced Cleavage. *Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, 31(3):641–652, mars 2000.
- [14] D.P. FAIRCHILD, D.G. HOWDEN et W.A.T. CLARK : The Mechanism of Brittle Fracture in a Microalloyed Steel : Part II. Mechanistic Modeling. *Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, 31(3):653–667, mars 2000.
- [15] G. LESOULT : *Thermodynamique des matériaux*, volume 5 de *Traité des matériaux*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (PPUR), mai 2010.
- [16] C. H. P. LUPIS : *Chemical Thermodynamics of Materials*. North-Holland, Elsevier, 1983.
- [17] A. SIEVERTS : Zur Kenntnis der Okklusion und Diffusion von Gasen durch Metalle. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 60:129–201, 1907.
- [18] J.-O. ANDERSSON, T. HELANDER, L. HÖGLUND, P. SHI et B. SUNDMAN : THERMO-CALC & DICTRA, Computational Tools For Materials Science. *Calphad*, 26(2):273–312, 2002.
- [19] Thermo-Calc Software. *Thermo-Calc Console Mode User Guide*. Foundation of Computational Thermodynamics, Stockholm, Sweden, 3.1<sup>e</sup> édition, 2013.
- [20] J. KUNZE, K.-H. SPITZER, S. OSWALD et C. MICKEL : Segregation and Precipitation during Solidification of Titanium and Nitrogen Containing Iron Alloys. *Zeitschrift für Metallkunde*, 88(3):182–190, 1997.
- [21] J. SIWKA : Equilibrium Constants and Nitrogen Activity in Liquid Metals and Iron Alloys. *ISIJ International*, 48(4):385–394, 2008.
- [22] A. SIEVERTS : Die Löslichkeit von Wasserstoff in Kupfer, Eisen und Nickel. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 77:591–613, 1907.
- [23] A.N. MOROZOV : Nitrogen and Hydrogen in Steel (in russian). *M. Metallurgizdat*, 250, 1950.
- [24] H. WADA et R.D. PEHLKE : Nitrogen solubility and Nitride Formation in Austenitic Fe-Ti Alloys. *Metallurgical Transactions B*, 16B:815–822, décembre 1985.
- [25] W.P. WU, K.W. LANGE et D. JANKE : Experimental Investigation and Model Simulation of Microkinetics of Nitrogen Transfer between Iron Melts and Vacuum. *Ironmaking and Steelmaking*, 22(4):295–302, 1995.
- [26] W. M. BOORSTEIN : *The Kinetics of Solution of Several Gases in Liquid Iron and Iron Alloys*. Thèse de doctorat, University of Michigan, 1967.
- [27] E. GARDAIX : *Application de la méthode de Sieverts à volume constant à l'étude thermodynamique et cinétique de l'interaction azote/alliage Ni-Cr liquide*. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1984.

- [28] M. HERRERA TREJO : *Étude de l'interaction entre des alliages Ni-Cr liquides et l'azote : aspects thermodynamiques et cinétiques*. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1991.
- [29] L. BASQUIN-PETITNICOLAS : *Étude expérimentale et modélisation mathématique des cinétiques de nitruration et de dénitruration des alliages Ni-Cr liquides*. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1996.
- [30] J.A. DANTZIG et M. RAPPAZ : *Solidification*. EPFL Press, 1<sup>re</sup> édition, 2009.
- [31] M. SOUSTELLE : *Cinétique hétérogène*. Hermes Science Publications, février 2007.
- [32] E.C. YOUNG et A. MITCHELL : Some Aspects of Nitrogen Addition and Removal During Special Melting and Processing of Iron and Nickel Base-Alloys. *High Temperature Materials and Processes*, 20(2):79–101, 2001.
- [33] W.D. CHO et Y.K. RAO : Rate of Nitrogen Desorption from Molten Fe-Cr-S Alloys. *Iron-making and Steelmaking*, 22(3):239–245, 1995.
- [34] M. TAKAHASHI, M. SANO, K. MORI et M. HIRASAWA : Enhanced Nitrogen Desorption from Molten Iron by Combined Ar Injection and Blowing. *Transactions ISIJ*, 27:633–637, 1987.
- [35] T. HARADA et D. JANKE : Nitrogen Desorption from Pure Iron Melts under Reduced Pressure. *Steel research*, 60(8):337–342, 1989.
- [36] H. ONO, K. IUCHI, K. MORITA et N. SANO : Effects of Oxygen and Nitrogen on the Rate of Nitrogen Dissolution in Iron-Chromium and Iron-Vanadium Alloys. *ISIJ International*, 36(10):1245–1249, 1996.
- [37] F. ESPITALIER, R. DAVID, J. SCHWARTZENTRUBER, F. BAILLON et COLL. : Les fondamentaux de la cristallisation et de la précipitation. [http://nte.mines-albi.fr/CristalGemme/co/CristalGemme\\_1.html](http://nte.mines-albi.fr/CristalGemme/co/CristalGemme_1.html), août 2011. Consulté en décembre 2011.
- [38] P. ROCABOIS, J. LEHMANN, H. GAYE et M. WINTZ : Kinetics of Precipitation of Non-metallic Inclusions during Solidification of Steel. *Journal of Crystal Growth*, 198/199:838–843, 1999.
- [39] J. LEHMANN, P. ROCABOIS et H. GAYE : Kinetic Model of Non-metallic Inclusions' Precipitation during Steel Solidification. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 282:61–71, 2001.
- [40] M. KANDEL, P. ROCABOIS, H. GAYE et J. LEHMANN : Modélisation de la cinétique de précipitation d'inclusions non métalliques au cours de la solidification de l'acier. Rapport technique RI 96040, IRSID, juillet 1996.
- [41] P. ROCABOIS, J. LEHMAN, H. GAYE et D. HUIN : Introduction du régime mixte de croissance au modèle de précipitation des inclusions à la solidification - Application à la précipitation de TiN. Rapport technique PC 97 N 528, IRSID - Groupe Usinor, décembre 1997.
- [42] H. SHIBATA, H. YIN, S. YOSHINAGA, T. EMI et M. SUZUKI : In-situ Observation of Engulfment and Pushing of Nonmetallic Inclusions in Steel Melt by Advancing Melt/Solid Interface. *ISIJ International*, 38(2):149–156, 1998.
- [43] K.-O. YU : *Modeling for Casting and Solidification Processing*. Marcel Dekker, Inc., New York - Basel, 2002.

- [44] W. KURZ et D.J. FISCHER : *Fundamentals of Solidification*. Trans Tech publication LTD, 4<sup>e</sup> édition, 1998.
- [45] A.S. BALLANTYNE et A. MITCHELL : Modelling of Ingot Thermal Field in Consumable Electrode Remelting Processes. *Ironmaking and Steelmaking*, 4(4):222–239, 1977.
- [46] A. JARDY : *Modélisation des procédés de refusion à électrode consommable : application à l'INCONEL 718*. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1984.
- [47] E. N. KONDRASHOV, M. I. MUSATOV, A. Yu. MAKSIMOV, A. E. GONCHAROV et L. V. KONOVALOV : Calculation of the Molten Pool Depth in a Vacuum Arc Remelting of Alloy Vt3-1. *Journal of Engineering Thermophysics*, 16(1):19–25, 2007.
- [48] I.Yu. PUZAKOV, E.N. KONDRASHOV et A.Yu. MAKSIMOV : Selection of Convective Heat Transfer Coefficient from Comparison of Experimental Data with Results of Mathematical Modeling. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 82(4):714–716, 2009.
- [49] E.N. KONDRASHOV, N.Yu. TARENKOVA, A.Yu. MAKSIMOV et M.A. KORNILOVA : Study of the Crystallization Morphology of VT3-1 Alloy during VAR. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 18(1):80–84, 2009.
- [50] A. JARDY, D. GOSSET, D. ABLITZER et S. WITZKE : Fluid Flow and Mass Transfer in a Vacuum Induction Melting Furnace. In *3rd European Conference on Advanced Materials and Processes*, volume 3/C7 pt 2, pages 1151–1156, Paris, France, juin 1993. Journal de Physique.
- [51] L. FALK, A. JARDY, D. ABLITZER et P. PAILLÈRE : Modélisation thermique de la refusion à l'arc sous vide d'alliages de zirconium. *Mémoires et Études scientifiques de la Revue de Métallurgie*, 87(4):209–216, avril 1990.
- [52] L. PETITNICOLAS, A. JARDY et D. ABLITZER : Étude thermodynamique et cinétique de la nitruration et de la dénitruration des alliages Ni-Cr par la technique de Sieverts. *Revue de Métallurgie. Cahiers D'Informations Techniques*, 93(2):225–235, 1996.
- [53] S. HANS : *Modélisation des transferts couplés de chaleur, de soluté et de quantité de mouvement lors de la refusion à l'arc sous vide (VAR) - Application aux alliages de titane*. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, Nancy, France, février 1995.
- [54] F.J. ZANNER et L.A. BERTRAM : Computational and Experimental Analysis of U 6 w/o Nb Vacuum Arc Remelted Ingot. Rapport technique SAND 80-1156, Sandia National Laboratories, 1980.
- [55] L.A. BERTRAM, P.R. SCHUNK, S.N. KEMPKA, F. SPADAFORA et R. MINISANDRAM : The Macroscale Simulation of Remelting Processes. *Journal of Metals*, 50(3):18–21, 1998.
- [56] L.A. BERTRAM et F.J. ZANNER : Plasma and Magnetohydrodynamic Problems in Vacuum Consumable Arc Remelting. In *Metallurgical Applications of Magnetohydrodynamics, Proceedings of a Symposium of the International Union of Theoretical and Applied Mechanics*, pages 283–300, Cambridge, UK, 1984. Metals Soc (Book 305), London, Engl.

- [57] P. CHAPELLE : *Étude expérimentale et modélisation de l'arc électrique dans le procédé de refusion VAR*. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 2001.
- [58] F. CAYLA : *Modélisation de l'interaction entre un arc électrique et une cathode*. Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, France, février 2008.
- [59] S. VACQUIÉ et COLL. : *L'arc électrique*. Sciences et techniques de l'ingénieur. Éditions Eyrolles, CNRS Éditions, 2000.
- [60] T. QUATRAVAUX : *Évolution de la modélisation du procédé VAR - Contribution à la description de la dispersion inclusionnaire dans le puits liquide et à la prévention de défauts de solidification*. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, Nancy, France, juin 2004.
- [61] G. GHAZAL : *Étude de la propreté inclusionnaire dans les lingots VAR - Application aux alliages de titane*. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, Nancy, France, avril 2010.
- [62] M. REVIL-BAUDARD : *Modélisation et étude de la macroségrégation au cours de la refusion à l'arc sous vide : application aux alliages de zirconium*. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, Nancy, France, juillet 2012.
- [63] H. OHTA et H. SUITO : Effects of N, C and Si contents and MgO on dispersion of TiN particles in Fe-1.5%Mn-0.05(0.15)%C alloy. *ISIJ International*, 47(2):197–206, 2007.
- [64] M. SHMULEVITSH, M. PINKAS, A. WEIZMAN et N. FRAGE : Evolution of Ti-based Nonmetallic Inclusions during Solution Treatment of Maraging 250 Steel : Thermodynamic Calculations and Experimental Verification. *Metallurgical and Materials Transactions B : Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 42(3):550–556, 2011.
- [65] J. LECLERC : Techniques du vide - Introduction. *Techniques de l'ingénieur*, page BM4000, octobre 1997.
- [66] F. JOUVENCEAU : Rapport de stage - Les aciers Maraging. Stage Aperam Imphy, juillet 2010.
- [67] D.B. EVANS et R.D. PEHLKE : Equilibria of Nitrogen with Refractory Metals Titanium, Zirconium, Columbium, Vanadium and Tantalum in Liquid Iron. *Trans. Met. Soc. AIME*, 233:1620–1624, 1965.
- [68] Z. MORITA et K. KUNISADA : Solubility of Nitrogen and Equilibrium of Ti-nitride Forming Reaction in Liquid Fe-Ti Alloys. *Tetsu-to-Hagané*, 63(10):1663–1671, 1977.
- [69] W.-Y. KIM, J.-O. JO, T.-I. CHUNG, D.-S. KIM et J.-J. PAK : Thermodynamics of Titanium, Nitrogen and TiN Formation in Liquid Iron. *ISIJ International*, 47(8):1082–1089, 2007.
- [70] V. DESCOTES, J.-P. BELLOT, S. WITZKE et A. JARDY : Modeling the Titanium Nitride (TiN) Germination and Growth during the Solidification of a Maraging Steel. In TMS (THE MINERALS, METALS & MATERIALS SOCIETY), éditeur : *Liquid Metal Processing & Casting*, pages 201–206, Austin, TX, USA, septembre 2013.

- [71] G.V. PERVUSHIN et H. SUITO : Effect of Primary Deoxidation Products of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  and  $\text{MgO}$  on TiN Precipitation in Fe-10mass%Ni Alloy. *Isij International*, 41(7):748–756, 2001.
- [72] A.V. KARASEV et H. SUITO : Nitride Precipitation on Particles in Fe-10mass%Ni Alloy Deoxidized with Ti, M (M=Mg, Zr and Ce) and Ti/M. *ISIJ International*, 49(2):229–238, 2009.
- [73] A. ITO, H. SUITO et R. INOUE : Size Distribution of Multi-phase Deoxidation Particles for Heterogeneous Crystallization of TiN and Solidification Structure in Ti-added Ferritic Stainless Steel. *ISIJ International*, 52(7):1196–1205, 2012.
- [74] S.K. KIM, H. SUITO et R. INOUE : Effect of Multi-phase Oxide Particles on TiN Crystallization and Solidification Structure in Ti-Added Ferritic Stainless Steel. *ISIJ International*, 52(11):1935–1944, 2012.
- [75] J.L. CAVAZOS : Characterization of Precipitates formed in a Ferritic Stainless Steel stabilized with Zr and Ti Additions. *Materials Characterization*, 56:96–101, 2006.
- [76] J. JANIS, A. KARASEV, K. NAKAJIMA et P.G. JÖNSSON : Effect of Secondary Nitride Particles on Grain Growth in a Fe-20 mass% Cr Alloy deoxidised with Ti and Zr. *ISIJ International*, 53(3):476–483, 2013.
- [77] G. KRESSE et J. HAFNER : *Ab Initio* Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Phys. Rev. B*, 47(1):558–561, janvier 1993.
- [78] G. KRESSE et J. HAFNER : *Ab Initio* Molecular-dynamics Simulation of the Liquid-Metal–Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium. *Phys. Rev. B*, 49(20):14251–14269, mai 1994.
- [79] G. KRESSE et J. FURTHMÜLLER : Efficiency of *Ab Initio* Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors using a Plane-wave Basis Set. *Computational Materials Science*, 6(1):15–50, juillet 1996.
- [80] G. KRESSE et J. FURTHMÜLLER : Efficient Iterative Schemes for *Ab Initio* Total-energy Calculations using a Plane-wave Basis Set. *Phys. Rev. B*, 54(16):11169–11186, octobre 1996.
- [81] J.-L. BASDEVANT et J. DALIBARD : *Mécanique quantique*. École Polytechnique, Palaiseau, France, décembre 2002.
- [82] D.J. GRIFFITHS : *Introduction to quantum mechanics*. Addison Wesley, 2<sup>nd</sup>e édition, mars 2004.
- [83] WIKIPÉDIA : Théorie de la fonctionnelle de la densité — Wikipédia, l’encyclopédie libre, 2014. En ligne [http://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie\\_de\\_la\\_fonctionnelle\\_de\\_la\\_densit%C3%A9](http://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie_de_la_fonctionnelle_de_la_densit%C3%A9) ; page disponible le 15 juillet 2014.
- [84] J. P. PERDEW, K. BURKE et M. ERNZERHOF : Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, octobre 1996.
- [85] P.E. BLÖCHL : Projector Augmented-wave Method. *Phys. Rev. B*, 50:17953–17979, décembre 1994.

- [86] G. KRESSE et D. JOUBERT : From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-wave Method. *Phys. Rev. B*, 59:1758–1775, janvier 1999.
- [87] P.H. MAYRHOFER, D. MUSIC et J.M. SCHNEIDER : Influence of the Al distribution on the structure, elastic properties, and phase stability of supersaturated Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N. *Journal of Applied Physics*, 100(9):094906–094906–5, novembre 2006.
- [88] H. NGUYEN XUAN, Ph. GALEZ, A. PISCH, Ch. BERTRAND, S. BEAUQUIS, J.L. SOUBEYROUX et F. BOURÉE-VIGNERON : High Resolution and *in situ* Neutron Powder Diffraction Study of the Crystal Structure and the Stability of Ba<sub>4</sub>CaCu<sub>3</sub>O<sub>8+d</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(11):3207 – 3217, 2005.
- [89] O.V. ANDREEV, O.V. LEVANYUK et N.N. PARSHUKOV : Phase Diagram for the CaS-Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 49(11):1763–1766, 2004.
- [90] T. TAKASAKI, D. KYOI, N. KITAMURA, S. TANASE et T. SAKAI : Reversible Hydrogen Storage Property and Structural Analysis for Face-Centered Cubic Hydride Mg<sub>0.82</sub>Zr<sub>0.18</sub>H<sub>2</sub> Prepared by Gigapascal Hydrogen Pressure Method. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(51):14102–14106, 2007.
- [91] O.V. ANDREEV et T.M. KISLOVSKAYA : The MgS-Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 35:1815–1817, 1990.
- [92] M. MARLO et V. MILMAN : Density-functional Study of Bulk and Surface Properties of Titanium Nitride using Different Exchange-correlation Functionals. *Physical Review B*, 62(4):2899–2907, juillet 2000.
- [93] D.J. SIEGEL, L.G. HECTOR et J.B. ADAMS : First-principles Study of Metal-Carbide/Nitride Adhesion : Al/VC vs. Al/VN. *Acta Materialia*, 50(3):619–631, février 2002.
- [94] J. GRACIANI, J. FDEZ SANZ, T. ASAKI, K. NAKAMURA et J.A. RODRIGUEZ : Interaction of Oxygen with TiN(001) : N O Exchange and Oxidation Process. *The Journal of Chemical Physics*, 126:244713, 2007.
- [95] P. GRÉCIAS : *Chimie 1ère année PCSI*. Référence prépas. Éditions TEC&DOC, Paris, France, 2003.
- [96] R.J. LEVEQUE : *Numerical Methods for Conservation Laws*. Birkhäuser Verlag, Basel, Switzerland, 2 édition, 2008.
- [97] V. PERRIN-GUÉRIN : Influence du process sur la propreté inclusionnaire - nuances maraging. Présentation powerpoint, Imphy Alloys, groupe Arcelor, 2004.
- [98] Ph. GUICHARD : Propreté inclusionnaire d'une électrode VIM en Durimphy destinée à la refusion VAR d'un lingot  $\phi$  630 mm. Compte-rendu d'essai 16984, Imphy Alloys, groupe Arcelor, CRY Imphy, France, décembre 2006.
- [99] G.I. ESKIN : *Ultrasonic Treatment of Light Alloy Melts*. Gordon and Breach Science Publishers, 1998.

- [100] J. I. YOUN, Y. K. LI, K. J. JUNG, B. J. CHOI et Y. J. KIM : Effect of sonotrode design on simultaneous grain refinement and degassing of Al alloys by ultrasound. *In SF2M*, éditeur : *Liquid Metal Processing and Casting*, pages 283–288, Austin, TX, USA, septembre 2013.
- [101] E. ABBLARD, P. ROCABOIS et P. OSMONT : Cinétique de précipitation des inclusions - Analyse des histogrammes de taille des inclusions à l'aide d'une simulation numérique. Rapport technique PC 98 N 541, IRSID, mai 1998.
- [102] Ph. GUICHARD : Suivi de la propreté inclusionnaire le long d'un coil de durimphy laminé à chaud. Note interne technique DAR GED 14674, Imphy Alloys, groupe Arcelor, CRY Imphy, France, mars 2007.
- [103] N.E. BODAKIN, B.A. BAUM et G.V. TYAGUNOV : Viscosity of Molten Iron-Nickel Alloys (en russe). *Izv. V.U.Z. Chernaya Metall.*, 5:18–24, 1977.
- [104] A.B. KAPLUN et M.I. AVALIANI : Viscosity of Liquid Metals of the Iron Group (en russe). *Teplotfiz. Vys. Temp.*, 15(2):305–308, mars 1977.
- [105] W.M. HAYNES, T.J. BRUNO et D.R. LIDE, éditeurs. *CRC Handbook of Chemistry & Physics*. CRC Handbooks. CRC Press Inc., Cleveland, Ohio, USA, 78 édition, 1997.
- [106] D. PETIT et D. MAILLET : Techniques inverses et estimation de paramètres. *Techniques de l'ingénieur*, janvier 2008. Dossier AF4515 (partie 1) et AF4516 (partie 2).
- [107] F. S. LIEN et M. A. LESCHZINER : Upstream Monotonic Interpolation for Scalar Transport with Application to Complex Turbulent Flows. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 19(6):527–548, 1994.
- [108] N. H. MAERZ : Reconstructing 3-D Block Size Distributions from 2-D Measurements on Sections. *In Proceedings of the FRAGBLAST 5 Workshop on Measurement of Blast Fragmentation*, pages 39–43, Montréal, QC, CANADA, août 1996.
- [109] M. D. HIGGINS : Measurement of Crystal Size Distributions. *American Mineralogist*, 85:1105–1116, 2000.
- [110] S. A. SALTNIKOV : The Determination of the Size Distribution of Particles in an Opaque Material from a Measurement of the size Distributions of their Sections. *In Proceedings of the Second International Congress for Stereology*, pages 163–173. Springer-Verlag, 1967.

# Annexe A

## Propriétés thermophysiques

### A.1 Propriétés de l'acier maraging

Afin de disposer dans le logiciel SOLAR de propriétés thermophysiques du Durimphy fiables et précises, un certain nombre de mesures expérimentales ont été mises en œuvre principalement au centre de recherche Pierre Chevenard d'Aperam Alloys Imphy. D'autres sont issues de valeurs trouvées dans la littérature, ou bien estimées. L'ensemble de ces données sont rassemblées dans le tableau A.1.

Des essais d'ATD ont été réalisés au CRPC par F. Coulon pour déterminer les températures de liquidus et de solidus de l'alliage, ainsi que la chaleur latente de solidification. Le logiciel ThermoCalc a permis de confirmer les températures de changement de phase, et a été utilisé pour déterminer le chemin de solidification, c'est-à-dire l'évolution de la fraction liquide au cours de la solidification. Un essai de dilatométrie a été réalisé par F. Jouvenceaux à Imphy pour obtenir le coefficient de dilatation linéaire de l'alliage en fonction de sa température [66]. Enfin, des mesures de diffusivité thermique par la méthode flash ont été faites à Nancy par le CRITT Métal à la demande d'Aperam, ce qui fournit des valeurs de conductivité thermique. La capacité thermique de l'alliage a été déterminée entre 0 et 800 °C par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) à l'IJL par B. Rouat, et moyennée car le logiciel SOLAR ne prend pas en compte la dépendance en température de cette grandeur (en fait indirectement, via la conductivité thermique : les valeurs sont ajustées pour retrouver les valeurs expérimentales de diffusivité).

TABLE A.1 – Propriétés thermophysiques du Durimphy utilisées pour les calculs SOLAR

Grandeur	Valeur	Origine
Viscosité dynamique du liquide $\mu$	$5,1 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[103, 104].
Masse volumique à 20 °C $\rho$	$8134 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Mesure
Coeff. volumique de retrait de la zone pâteuse	$-3,4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	Estimation
Coeff. de dilatation linéaire $\beta$ à 0 °C	$1,6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	Mesure
Coeff. de dilatation linéaire $\beta$ à 600 °C	$1,6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	Mesure
Coeff. de dilatation linéaire $\beta$ à 650 °C	$2,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	Mesure
Coeff. de dilatation linéaire $\beta$ à 700 °C	$1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	Mesure
Coeff. de dilatation linéaire $\beta$ à 1200 °C	$2,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	Mesure
Suite page suivante		

TABLE A.1 – suite de la page précédente

Grandeur	Valeur	Origine
Coeff. de dilatation linéaire $\beta$ à 2000 °C	$2,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	Extrapolation
Masse molaire du métal	$5,86 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	Moyenne
Chaleur spécifique à pression constante $C_p$	$554 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Mesures
Coeff. de dilatation thermique volumique du liquide $\beta$	$9,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	Estimation
Conductivité thermique à 0 °C	$21 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Mesures
Conductivité thermique à 100 °C	$21 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Mesures
Conductivité thermique à 300 °C	$22 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Mesures
Conductivité thermique à 1000 °C	$23 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Mesures
Conductivité thermique à 1100 °C	$20 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Mesures
Conductivité thermique à 1200 °C	$23 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Mesures
Conductivité thermique à 2000 °C	$23 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Extrapolation
Émissivité en phase liquide	0,2	Estimation
Émissivité en phase solide	0,5	Estimation
Conductivité électrique	$1,4 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$	Estimation
Chaleur latente de solidification	$2,604 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$	Mesure ATD
Température de liquidus $T_{\text{liq}}$	1447 °C	Thermo-Calc
Température de solidus $T_{\text{sol}}$	1413 °C	Thermo-Calc
Fraction liq. $g_l$ à $(T - T_{\text{sol}})/(T_{\text{liq}} - T_{\text{sol}}) = 0$	0,000	Thermo-Calc
Fraction liq. $g_l$ à $(T - T_{\text{sol}})/(T_{\text{liq}} - T_{\text{sol}}) = 0.2$	0,095	Thermo-Calc
Fraction liq. $g_l$ à $(T - T_{\text{sol}})/(T_{\text{liq}} - T_{\text{sol}}) = 0.4$	0,228	Thermo-Calc
Fraction liq. $g_l$ à $(T - T_{\text{sol}})/(T_{\text{liq}} - T_{\text{sol}}) = 0.5$	0,314	Thermo-Calc
Fraction liq. $g_l$ à $(T - T_{\text{sol}})/(T_{\text{liq}} - T_{\text{sol}}) = 0.6$	0,414	Thermo-Calc
Fraction liq. $g_l$ à $(T - T_{\text{sol}})/(T_{\text{liq}} - T_{\text{sol}}) = 0.8$	0,674	Thermo-Calc
Fraction liq. $g_l$ à $(T - T_{\text{sol}})/(T_{\text{liq}} - T_{\text{sol}}) = 0.9$	0,813	Thermo-Calc
Fraction liq. $g_l$ à $(T - T_{\text{sol}})/(T_{\text{liq}} - T_{\text{sol}}) = 1.0$	1,000	Thermo-Calc

## A.2 Paramètres thermophysiques pour le refroidissement du lingot VAR

Le refroidissement de la lingotière en cuivre du procédé VAR a lieu au moyen d'une circulation forcée d'eau. Son réchauffage au contact de la lingotière peut conduire à des températures supérieures à 100 °C en paroi, entraînant une ébullition nucléée. Les modifications du coefficient de transfert thermique cuivre - eau résultant de ce phénomène sont prises en compte directement dans le logiciel SOLAR [60, p. 8]. Le transfert diffusif de la chaleur dans la paroi de la lingotière est modélisé par une conductivité thermique moyenne du cuivre. Enfin, le transfert thermique lingot - cuivre diffère suivant le type de contact. Au niveau du puits liquide, le contact thermique est excellent, et pris en compte par un coefficient de transfert thermique conducto-convectif de  $800 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ . La solidification provoque un retrait du lingot du fait de l'augmentation de masse volumique. Un espace vide se crée entre le lingot et la paroi de la lingotière, dans lequel

de l'hélium peut être injecté. Le transfert thermique s'effectue par rayonnement, et par convection de la chaleur dans le gaz. La zone de transition entre les deux modes de transfert (contact parfait - contact nul) est modélisée par un coefficient de transfert thermique convecto-diffusif  $h$  dont l'utilisateur peut choisir la valeur, et qui correspond à une situation où les aspérités de la peau de lingot sont encore en contact avec la lingotière. De même, le coefficient de transfert à la base de la lingotière doit être donné par l'utilisateur du logiciel [53, 60]. Toutes ces données sont rassemblées dans le tableau A.2.

**TABLE A.2** – Paramètres de refroidissement du lingot

Grandeur	Valeur	Origine
Contact par aspérités (écartement)	$[1 \cdot 10^{-4} \text{ m}; 3 \cdot 10^{-3} \text{ m}]$	Estimation
Hauteur de rayonnement de l'électrode	$5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$	Estimation
Entrefer électrode - lingot	$5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$	Mesure (1 coulée)
Fraction de $\mathcal{P}_{\text{tot}}$ rayonnée par l'électrode	3%	Estimation
Fraction de $\mathcal{P}_{\text{tot}}$ rayonnée par l'arc	8%	Estimation
Coefficient de transfert thermique $h$ à la base de la lingotière	$400 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	Estimation [60]
Coefficient de transfert thermique des aspérités de la peau au contact de la lingotière	$400 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	Estimation [60]
Conductivité thermique du cuivre $\lambda$	$385 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Estimation
Masse volumique du cuivre $\rho$	$8900 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Wikipédia
Chaleur spécifique du cuivre $C_p$	$393 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Wikipédia
Hauteur de la lingotière	3,55 m	Donnée usine
Épaisseur des parois de la lingotière	22 mm	Donnée usine
Épaisseur de la chemise d'eau	22 mm	Donnée usine
Débit de l'eau de refroidissement	$3 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	Donnée usine
Pression dans le circuit de refroidissement	3 bar	Donnée usine
Température d'arrivée de l'eau	20 °C	Donnée usine
Masse volumique de l'eau	$1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Handbook [105]
Viscosité dynamique de l'eau	$8 \cdot 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Handbook [105]
Conductivité thermique de l'eau	$0,62 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Handbook [105]
Chaleur spécifique de l'eau $C_p$	$418,5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Handbook [105]



## Annexe B

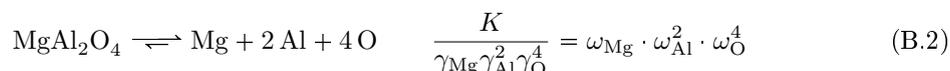
# Calculs Thermo-Calc

### B.1 Produit de solubilité de différentes inclusions

Les produits de solubilités de différents oxydes, sulfures et nitrures ont été retrouvés via le logiciel Thermo-Calc. On donne la composition d'alliage suivante pour ces calculs : base Fe, 18 %Ni, 9 %Co, 5 %Mo, 0,45 %Ti, 0,1 %Al, 40 ppmMg et 40 ppmCa. Les teneurs en oligo-éléments N et O sont ajustées de manière à permettre la précipitation des phases inclusionnaires dans la matrice liquide. Elles sont généralement de l'ordre de 1 à 10 ppm. On note les teneurs d'équilibre du liquide pour différentes températures, en prenant garde à ce que la solution ne contienne qu'une seule phase condensée (celle à étudier). Des phases plus stables doivent parfois être éliminées artificiellement du calcul thermodynamique (option « reject PHASE » de Thermo-Calc). On calcule ensuite les produits de solubilité selon des équations du type :

$$\prod_i X_{\nu_i}^i \rightleftharpoons \sum_i \nu_i X_i \quad \frac{K}{\prod_i \gamma_i^{\nu_i}} = \prod_i \omega_i \quad (\text{B.1})$$

Par exemple, pour le spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , on aura :



Les constantes  $K' = K/(\prod_i \gamma_i^{\nu_i})$  obtenues sont tracées suivant un modèle d'Arrhénus  $K' = A \exp(-\frac{E}{RT})$ , dont on détermine le pré-facteur  $A$  et l'énergie d'activation  $E$  (tableau B.1).

**TABLE B.1** – Produits de solubilité pondérés par les coefficients d'activité  $K' = A \exp(-\frac{E}{RT})$  de différentes inclusions dans le Durimply

Phase	Produit de solubilité $K'$	$A$	$E$ kJ · mol <sup>-1</sup>
MgO	$K'_{\text{MgO}} = \omega_{\text{Mg}} \omega_{\text{O}}$	1003	521,8
CaO	$K'_{\text{CaO}} = \omega_{\text{Ca}} \omega_{\text{O}}$	1937	522,9
$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	$K'_{\text{MgAl}_2\text{O}_4} = \omega_{\text{Mg}} \omega_{\text{Al}}^2 \omega_{\text{O}}^4$	$1,891 \cdot 10^{10}$	1704
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$K'_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \omega_{\text{Al}}^2 \omega_{\text{O}}^3$	$2,055 \cdot 10^6$	1096
CaS	$K'_{\text{CaS}} = \omega_{\text{Ca}} \omega_{\text{S}}$	1320	446,2
TiN	$K'_{\text{TiN}} = \omega_{\text{Ti}} \omega_{\text{N}}$	20,4	277,7
AlN	$K'_{\text{AlN}} = \omega_{\text{Al}} \omega_{\text{N}}$	4,00	213,3

On peut en déduire les teneurs limites en oxygène, soufre ou azote à ne pas dépasser pour

éviter la précipitation des inclusions correspondantes à 1450 °C. Les estimations du tableau B.2 sont calculées pour des teneurs de 0,1 %Al, 40 ppmMg, 40 ppmCa.

**TABLE B.2** – Produits de solubilité pondérés par les coefficients d'activité de différentes inclusions dans le Durimphy à 1450 °C et évaluation des teneurs limites en oligoéléments avant précipitation.

Phase	$K'$ à 1450 °C	Teneur limite en O, S ou N (ppm)
MgO	$1,5 \cdot 10^{-13}$	0,004
CaO	$2,7 \cdot 10^{-13}$	0,007
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$4,1 \cdot 10^{-42}$	0,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$1,2 \cdot 10^{-27}$	0,1
CaS	$3,9 \cdot 10^{-11}$	1
TiN	$7,8 \cdot 10^{-8}$	17
AlN	$1,4 \cdot 10^{-6}$	1410

On constate sur le tableau B.2 que les inclusions de type MgO, CaO, spinelle MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en provenance des réfractaires seront thermodynamiquement stables dans le bain. L'oxydation de 40 ppm de magnésium, 40 ppm de calcium et de 0,1% d'aluminium a lieu pour des teneurs en oxygène extrêmement basses. Les sulfures CaS sont également probablement inévitables, sauf à réduire drastiquement la teneur en soufre en dessous de 1 ppm. En revanche, à partir de ces résultats de calcul, les inclusions de TiN ne sont pas stables à condition de limiter la teneur en azote à une valeur inférieure à 17 ppm. On peut également affirmer que d'éventuelles inclusions d'AlN ne sont jamais présentes dans le liquide. Leur précipitation, si l'azote n'a pas été piégé auparavant par d'autres phases plus stables, aurait lieu en phase solide.

## B.2 Constante de nitruration de l'alliage liquide

La même démarche peut être appliquée pour retrouver les constantes de nitruration présentes dans la base de donnée Thermo-Calc. La teneur en azote de l'alliage est augmentée jusqu'à observer la présence d'une phase N<sub>2</sub> gazeuse stable. On obtient le tableau B.3.

**TABLE B.3** – Constante de nitruration calculée par Thermo-Calc

T (°C)	$\omega_{N_2}^{eq}$ (ppm) pour $P_{N_2}^{eq} = 1$ bar
1470	242
1480	243
1490	244
1500	245
1510	246
1520	247
1530	248
1540	249
1550	250
1600	254
1650	259

La constante de nitruration  $K_N$  peut s'exprimer sous la forme d'une loi d'Arrhénius  $K_N = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$  : on obtient  $A = 4,96 \cdot 10^{-4}$  et  $E = 10,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## Annexe C

# Éléments de thermodynamique

### C.1 Précipitation homogène

On considère un bain d'acier liquide à la température  $T$  constante et soumis à une pression  $P$  constante, dans lequel précipitent des nitrures de titane. L'énergie interfaciale des nitrures est supposée isotrope et indépendante de la taille des nitrures.

On note  $A$  une unité de construction d'un précipité, c'est-à-dire un couple (Ti,N). Un agrégat est constitué de plusieurs couples (Ti,N). On note  $\xi$  l'avancement de la réaction de précipitation, c'est-à-dire le nombre de moles de couples (Ti,N) dans l'agrégat. Le nombre  $i = \xi \cdot N_A$  ( $N_A$  : nombre d'Avogadro) sera appelé « taille » de l'agrégat et correspond au nombre total de couples (Ti,N) dans l'agrégat. La réaction s'écrit :  $\underline{A} \rightleftharpoons A_{(s)}$ .

La transformation est supposée isostatique et isotherme. On calcule l'élément différentiel de l'enthalpie libre du précipité et de son liquide par l'identité thermodynamique :

$$dG = -S dT + V dP + \Delta_r G(T, P) d\xi + \gamma_{sl} d\sigma = \Delta_r G(T, P) d\xi + \gamma_{sl} d\sigma \quad (\text{C.1})$$

avec  $\gamma_{sl} > 0$  l'énergie interfaciale solide-liquide et  $\sigma$  l'aire formée par l'agrégat.

L'enthalpie libre de réaction s'exprime par :

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P, \sigma} = \Delta_r G_{T, P, \sigma} = \Delta_r G_T^0 + RT \ln Q \quad (\text{C.2})$$

où  $Q$  est le quotient de réaction.

On introduit la constante d'équilibre  $K$  de la réaction chimique de précipitation, puis la sursaturation  $S$  telle qu'elle a été définie par l'équation 1.19 :

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K \quad (\text{C.3})$$

$$S = \frac{a_A^0}{a_A^{eq}} \quad (\text{C.4})$$

$$\Delta_r G_{T, P} = RT \ln \frac{Q}{K} = RT \ln \frac{a_A^{eq}}{a_A^0} = -RT \ln S \quad (\text{C.5})$$

On obtient alors l'équation :

$$dG = -RT \ln S d\xi + \gamma_{sl} d\sigma \quad (\text{C.6})$$

Il faut ici remarquer que  $\xi$  et  $\sigma$  ne sont pas indépendants dès lors que la géométrie est définie. On sait que la forme sphérique permet de minimiser la surface pour un volume donné : c'est la forme qui sera adoptée par le précipité lorsque son énergie interfaciale est isotrope. On peut alors exprimer  $\xi$  et  $\sigma$  en fonction d'une unique variable  $r$  : le rayon de la sphère occupée par l'agrégat. On note  $V_u$  le volume occupé par une unité de construction dans un agrégat.

$$iV_u = N_A \xi V_u = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (\text{C.7})$$

$$\sigma = 4\pi r^2 \quad (\text{C.8})$$

En différenciant ces expressions, on obtient les changements de variable suivants :

$$N_A V_u d\xi = 4\pi r^2 dr \quad (\text{C.9})$$

$$d\sigma = 8\pi r dr \quad (\text{C.10})$$

L'identité thermodynamique (C.6) devient <sup>1</sup> :

$$dG = -RT \ln S \frac{4\pi r^2}{N_A V_u} dr + \gamma_{sl} 8\pi r dr \quad (\text{C.11})$$

On peut maintenant intégrer entre  $r = 0$  et la valeur courante en supposant que la sursaturation est une constante indépendante du rayon  $r$ . On obtient la variation d'enthalpie libre liée à la formation de l'agrégat de rayon  $r$  :

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi \frac{RT \ln S}{N_A V_u} r^3 + \gamma_{sl} 4\pi r^2 \quad (\text{C.12})$$

Dans la suite, pour simplifier quelque peu les expressions, on introduira le volume molaire :  $V_m = N_A V_u = \frac{M_{TiN}}{\rho_{TiN}}$ .

On a vu que  $\gamma_{sl}$  était toujours positive, donc le terme  $\beta = 4\pi\gamma_{sl}$  est toujours positif. Lorsque la solution est sursaturée ( $S > 1$ ), le terme  $\alpha = \frac{4}{3} \pi \frac{RT \ln S}{V_m}$  est positif. On a les équivalents suivants :

$$\Delta G \underset{i \rightarrow 0}{\sim} \beta r^2 \quad (\text{C.13})$$

$$\Delta G \underset{i \rightarrow +\infty}{\sim} -\alpha r^3 \quad (\text{C.14})$$

On comprend donc facilement que la fonction  $\Delta G(r)$  est d'abord croissante autour de  $0^+$ , puis

---

1. N.B. : on pouvait aussi exprimer ce résultat en fonction du volume et non du rayon :

$$dG = -\frac{RT \ln S}{N_A V_u} dV + \frac{2\gamma_{sl}}{r} dV$$

où on reconnaît la formule donnant le rayon de courbure :

$$d\sigma = \frac{d\sigma}{dV} dV = 2\bar{\kappa} dV = \frac{2}{r} dV$$

Les deux approches sont totalement équivalentes, mais il apparaît plus judicieux de passer directement toute la formule en fonction de  $r$ , puisque la courbure n'est pas constante au cours de la croissance de l'agrégat.

décroissante en  $+\infty$ . Comme elle est continue, elle admet un maximum en  $r = R_{hom}^\neq$ . Pour trouver ses coordonnées, on calcule la dérivée et on cherche ses racines :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial r}\right)_{T,P} = 0 \Leftrightarrow r \left(-\frac{4\pi RT \ln S}{V_m} r + \gamma_{sl} 8\pi\right) = 0 \quad (\text{C.15})$$

On trouve un maximum de coordonnées :

$$R_{hom}^\neq = \frac{2\gamma_{sl} V_m}{RT \ln S} \quad (\text{C.16})$$

$$\Delta G(R_{hom}^\neq) = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{sl}^3 V_m^2}{(RT \ln S)^2} \quad (\text{C.17})$$

Notons que ce maximum est un équilibre instable : en effet, on a :

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial r^2}\right)_{r=R_{hom}^\neq} = -8\pi\gamma_{sl} < 0 \quad (\text{C.18})$$

En revanche, en  $r = 0$ , il existe un équilibre (minimum) méta-stable car :

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial r^2}\right)_{r=0} = +8\pi\gamma_{sl} > 0 \quad (\text{C.19})$$

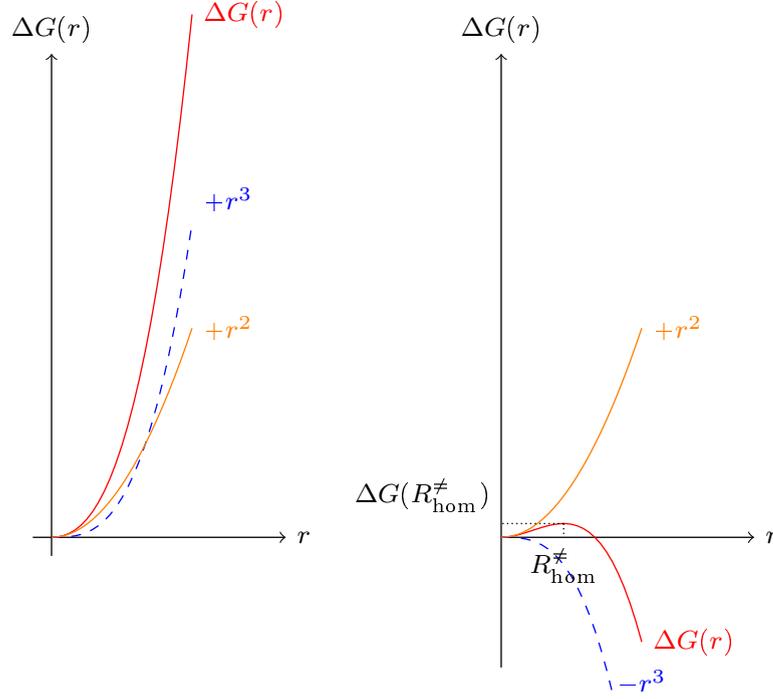
Cela signifie qu'il faut apporter une certaine énergie au système pour qu'il passe d'un état totalement soluble à un état précipité. Cette énergie provient naturellement de l'agitation thermique.  $\Delta G(R_c)$  représente la barrière énergétique minimale à franchir pour former un germe. Cette barrière est d'autant plus basse que la sursaturation est grande ( $S \gg 1$ ). Au contraire, pour une sursaturation qui tend vers 1,  $\Delta G(R_{hom}^\neq)$  tend vers  $+\infty$ . Le rôle de la sursaturation dans la précipitation est ainsi clairement mis en évidence.

Le graphe de  $\Delta G(r)$  en fonction de  $r$  (figure C.1) représente le chemin réactionnel du passage d'un agrégat unitaire à un agrégat de plus en plus important. En effet, il est peu probable que plusieurs unités de construction se rencontrent en même temps pour s'agglomérer et faire croître l'agrégat. Plus probablement, cette croissance aura lieu unité après unité. L'agrégat va donc passer par tous les états énergétiques décrits par la courbe  $\Delta G(r) = f(r)$ .

Notons ici que ces états énergétiques sont définis par rapport à l'état énergétique du liquide, puisqu'on a calculé la variation d'enthalpie de Gibbs par rapport à l'état  $r = 0$ . Les valeurs de  $\Delta G(r)$  négatives sont bien physiques : elles signifient que l'état énergétique des gros agrégats est plus bas que celui du liquide. En précipitant, une fois passée la barrière  $\Delta G(R_{hom}^\neq)$ , le système revient à une énergie égale à celle du liquide, puis atteint une énergie plus basse. Si l'énergie des précipités en  $r \rightarrow +\infty$  était égale à celle du liquide ( $\Delta G = 0$ ), on observerait des réactions oscillantes entre les deux états dès lors que la barrière énergétique serait franchissable. En pratique, ce n'est pas le cas car la croissance est favorisée une fois franchie la barrière  $\Delta G(R_{hom}^\neq)$ .

La limite  $\lim_{r \rightarrow +\infty} \Delta G(r) = -\infty$  n'est pas physique. En effet, l'approximation d'une sursaturation constante utilisée dans l'intégration de l'équation (C.11) n'est plus applicable. En réalité, au fur et à mesure de la croissance des agrégats, la sursaturation diminue, tendant vers 1. La courbe réelle devrait donc présenter un minimum pour les rayons  $r \gg R_{hom}^\neq$ , traduisant le fait que la réaction a atteint l'équilibre.

En pratique, un agrégat sera considéré comme stable dès lors que la barrière énergétique  $\Delta G(R_{hom}^\neq)$  aura été franchie, ce qui a lieu pour une sursaturation légèrement supérieure à l'unité.



**FIGURE C.1** – Courbes représentant la variation d'enthalpie libre  $\delta G$  en fonction du rayon  $r$  dans les cas où  $\gamma_{sl} < 0$  (à gauche) et  $\gamma_{sl} > 0$  (à droite) (inspiré de [15])

On appelle donc « germe » l'agrégat de rayon  $R_{hom}^\#$ . Cette définition est conforme à l'interprétation exposée dans les références [15, 30].

On peut remarquer que les calculs précédents pouvaient être effectués avec une autre variable d'état :  $i$ , le nombre d'unités de constructions dans l'agrégat [31]. Le changement de variable s'effectue grâce à la formule suivante :

$$\frac{4}{3}\pi r^3 = i \cdot \frac{V_m}{N_A} \Rightarrow r = \left( \frac{3iV_m}{4\pi N_A} \right)^{1/3} \quad (\text{C.20})$$

On obtient alors l'expression de la variation d'enthalpie libre :

$$\Delta G(i) = -i \frac{RT \ln S}{N_A} + i^{2/3} \left[ \gamma_{sl} \cdot (3V_m)^{2/3} \cdot (4\pi)^{1/3} \cdot N_A^{-2/3} \right] = -ai + bi^{2/3} \quad (\text{C.21})$$

Le maximum est atteint pour la valeur :

$$n_{hom}^\# = \frac{32\pi}{3} \cdot \frac{\gamma_{sl}^3 N_A V_m^2}{(RT \ln S)^3} \quad (\text{C.22})$$

La valeur maximale de  $\Delta G(i)$  s'exprime par :

$$\Delta G(n_{hom}^\#) = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{sl}^3 V_m^2}{(RT \ln S)^2} = n_{hom}^\# \frac{RT \ln S}{2N_A} \quad (\text{C.23})$$

Pour résumer, ce modèle donne donc l'enthalpie libre  $\Delta G(i)$  nécessaire à la formation d'un agrégat de taille  $i$ , ou bien (c'est équivalent) de rayon  $r$ . On constate que pour des valeurs de saturation supérieures à 1, la courbe démarre à 0, est croissante, admet un maximum en  $(n_{hom}^\#; \Delta G(n_{hom}^\#))$ ,

puis décroît et coupe l'axe des abscisses en  $(n_{\text{hom}}^*; 0)$ . Pour  $i \leq n_{\text{hom}}^\#$ , les agrégats ne sont pas stables. Une fois franchie la barrière  $\Delta G(n_{\text{hom}}^\#)$ , leur croissance est plus favorable que leur dissolution.

Dans ces conditions, on considère qu'un agrégat de taille  $i \geq n_{\text{hom}}^\#$  croîtra spontanément, tandis que pour  $i \leq n_{\text{hom}}^\#$ , la croissance de l'agrégat n'a pas lieu spontanément et doit être activée thermiquement : on reste en phase de germination.

### C.1.1 Fréquence de germination homogène

Si on postule que la germination est un processus thermiquement activé [30, p. 254], alors la distribution des tailles d'agrégat suit une loi de Maxwell-Boltzmann sur l'intervalle  $[0; n_{\text{hom}}^\#]$  :

$$\frac{n_i}{n_l} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{T,P}(i)}{k_B T}\right) \quad (\text{C.24})$$

où  $n_i$  représente le nombre d'agrégats de taille  $i$  et  $n_l$  le nombre d'agrégats unimoléculaires, c'est-à-dire le nombre de couples (Ti,N) disponibles dans le liquide.  $k_B$  représente la constante de Boltzmann, en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ . On a  $R = N_A \cdot k_B$ .

On peut exprimer cette distribution en fonction des rayons plutôt que du nombre d'unités de constructions :

$$\frac{n(r)}{n_l} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{T,P}(r)}{k_B T}\right) \quad (\text{C.25})$$

où  $n(r)$  représente le nombre d'agrégats de taille  $r$  et  $n_l$  le nombre d'agrégats unimoléculaires (de rayon minimal).

Cette distribution n'est valable que pour des agrégats de taille inférieure à la taille  $n_{\text{hom}}^\#$ . En effet, au-delà, il y a suffisamment d'énergie disponible pour atteindre  $n_{\text{hom}}^*$  même si un retour est également possible. On considère que cette activation est largement favorable à la croissance plutôt qu'à la redissolution une fois la barrière franchie. En revanche, tant que  $i < n_{\text{hom}}^\#$ , l'agrégat se redissout et ne peut donc être considéré comme un germe.

La distribution maxwellienne s'écrit au niveau du maximum :

$$\frac{n_{n_{\text{hom}}^\#}}{n_l} = \exp\left(-\frac{\Delta G(n_{\text{hom}}^\#)}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{sl}^3 V_m^2}{(RT \ln S)^2} \cdot \frac{1}{k_B T}\right) \quad (\text{C.26})$$

Un agrégat de taille  $n_{\text{hom}}^\#$  continuera à croître s'il est capable de s'adjoindre une unité de construction supplémentaire. La probabilité de ce phénomène est proportionnelle à la fréquence de vibration des atomes  $\nu_0$ , à la probabilité d'adsorption en surface de l'agrégat  $p_c$  et au nombre d'agrégats de taille  $n_{\text{hom}}^\#$ . Une fois que l'agrégat a absorbé un nouvel atome, il va normalement croître jusqu'à atteindre le stade du germe. De ce fait, la formation de germes a lieu à la fréquence suivante :

$$\Gamma^{\text{hom}} = \nu_0 p_c n_{n_{\text{hom}}^\#} = \nu_0 p_c n_l \exp\left(-\frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{sl}^3 N_A V_m^2}{(RT)^3} \cdot \frac{1}{(\ln S)^2}\right) \quad (\text{C.27})$$

### C.1.2 Limites du modèle de précipitation homogène

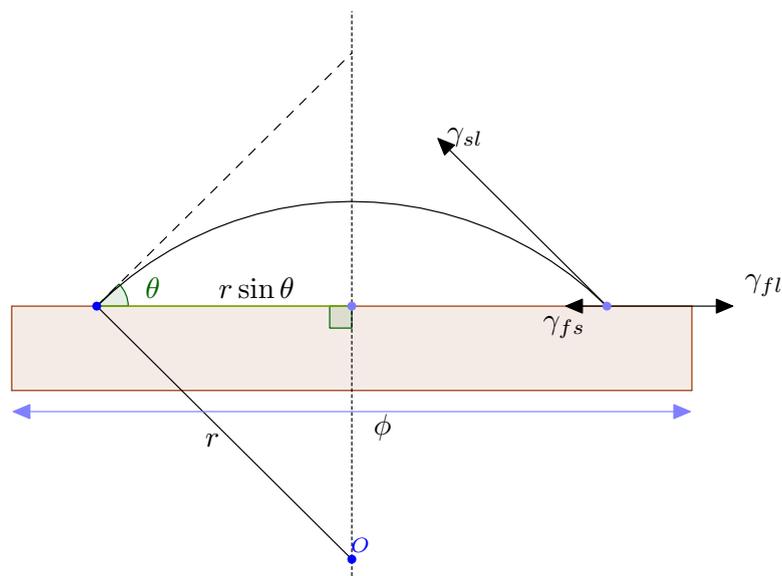
Le modèle fait intervenir des paramètres inconnus dans le cas de la germination des nitrures de titane ( $\nu_0$ ,  $p_c$ ,  $\gamma_{sl}$ , taille des agrégats...). Des applications numériques ont été réalisées dans le cadre de la solidification d'aluminium pur, la surfusion jouant le rôle de la sursaturation dans notre modèle [30, p. 253]. Elles montrent que la germination homogène d'agrégats d'environ 1000 atomes

s'accompagnerait de surfusions de 100 K, ce qui est bien plus grand que les valeurs couramment constatées par les expériences.

En réalité, la précipitation n'est jamais homogène dès lors que le milieu réactionnel n'est pas particulièrement propre : les germes se forment préférentiellement sur un substrat étranger de petite taille disséminé dans le liquide : oxydes comme nous l'avons montré dans notre cas avec l'observation au MET d'un nitrure et de son germe (chapitre 3). On développe donc dans la section suivante un modèle de précipitation hétérogène, qui s'appuie sur le travail précédent.

## C.2 Précipitation hétérogène

L'étude de la précipitation hétérogène ne peut se faire sans recourir à une géométrie définie. On se propose d'étudier dans un premier temps la croissance d'une inclusion de TiN sur un substrat plan infini ( $\phi$  grand devant les dimensions du germe), schématisé sur la figure C.2. Le terme germe désigne l'agrégat de TiN ayant suffisamment d'unités de construction pour pouvoir être stable, et entrer dans un régime de croissance. La particule inerte sur laquelle s'est développé cet agrégat est appelée substrat étranger, et sera symbolisée par un indice  $f$  (« foreign ») dans les équations. L'agrégat est référencé par l'indice  $s$  (solide), et le solvant (l'acier liquide) par l'indice  $l$  (liquide). Ces notations sont celles de l'ouvrage [30], duquel nous nous sommes inspirés.



**FIGURE C.2** – Schéma de la précipitation hétérogène d'un solide en forme de calotte sphérique (inspiré de [30])

Trois énergies interfaciales entrent en jeu :  $\gamma_{sl}$  entre l'agrégat et le solvant ;  $\gamma_{fs}$  entre le substrat étranger et l'agrégat ; et  $\gamma_{fl}$  entre le substrat étranger et le solvant.

L'apparition de l'agrégat réduit une partie de la surface substrat-solvant, pour la remplacer par une surface substrat-agrégat et une surface agrégat-solvant. Cette substitution doit être favorable d'un point de vue énergétique pour que la germination ait lieu.

On effectue d'abord un bilan des forces d'interface au niveau du point triple de rencontre du

substrat, de l'agrégat et du solvant (figure C.2) : en projetant sur l'axe horizontal, on a :

$$\gamma_{fl} = \gamma_{fs} + \gamma_{sl} \cos(\theta) \quad (\text{C.28})$$

Cette loi est appelée loi de Laplace-Young, et est à la base des expériences de mouillage : l'angle de mouillage  $\theta$  est caractéristique des énergies interfaciales. Il existe des cas où aucun angle ne peut satisfaire cette relation :

$$\gamma_{fl} \geq \gamma_{fs} + \gamma_{sl} \quad : \text{mouillage total} \quad (\text{C.29})$$

$$\gamma_{fl} \leq \gamma_{fs} - \gamma_{sl} \quad : \text{démouillage total} \quad (\text{C.30})$$

La loi ne peut donc être vérifiée qu'à la condition suivante :

$$\left| \frac{\gamma_{fl} - \gamma_{fs}}{\gamma_{sl}} \right| \leq 1 \quad (\text{C.31})$$

Lorsque  $\theta \in ]0; \frac{\pi}{2}]$ , la surface est dite mouillée, alors que lorsque  $\theta \in ]\frac{\pi}{2}; \pi[$ , la surface est dite démouillée.

On reprend l'écriture de l'enthalpie libre de réaction en tenant compte des créations et disparitions de surface induites par la formation de l'agrégat sur le substrat :

$$dG_{T,P} = -RT \ln S d\xi + \gamma_{sl} d\sigma_{sl} + (\gamma_{fs} - \gamma_{fl}) d\sigma_{fs} \quad (\text{C.32})$$

Par trigonométrie, on exprime les surfaces  $\sigma_{fs}$ ,  $\sigma_{sl}$  et le volume  $V_s$  en fonction du rayon de courbure  $r$  et de l'angle de mouillage  $\theta$  :

$$V_s = \frac{\pi r^3}{3} (2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2 \quad (\text{C.33})$$

$$\sigma_{sl} = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \quad (\text{C.34})$$

$$\sigma_{fs} = \pi (r \sin \theta)^2 = \pi r^2 (1 - \cos^2 \theta) \quad (\text{C.35})$$

Noter que la formule de  $V_s$  utilise la factorisation suivante :

$$x^3 - 3x + 2 = (x - 1)^2 (x + 2) \quad (\text{C.36})$$

On introduit le volume molaire :

$$V_s = N_A V_u \xi = V_m \xi \quad (\text{C.37})$$

On obtient l'équation différentielle en  $r$  :

$$dG_{T,P} = \left( -\frac{RT \ln S}{V_m} 4\pi r^2 dr + \gamma_{sl} 8\pi r dr \right) \cdot \frac{(2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (\text{C.38})$$

On intègre de 0 à  $r$  (en fait de  $r_0$  à  $r$  mais on considère que  $r_0 \approx 0$ ) et on obtient :

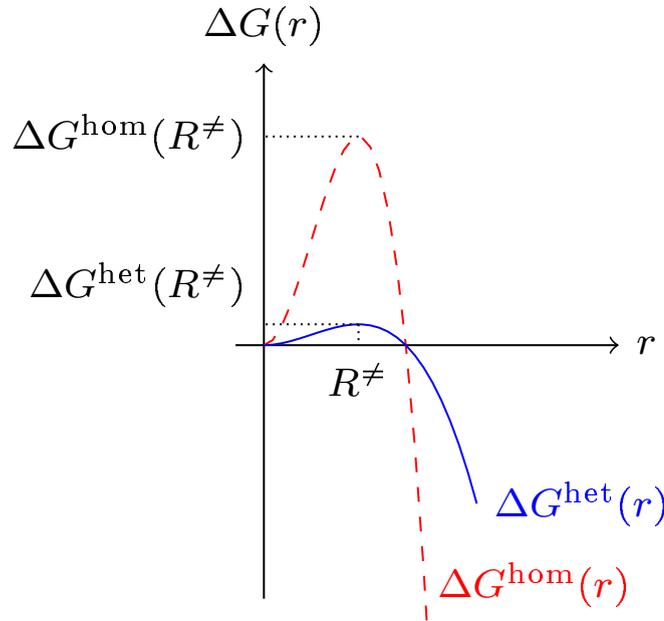
$$\Delta G_{T,P}^{het} = \underbrace{\left( -\frac{4}{3} \pi r^3 \frac{RT \ln S}{V_m} + \gamma_{sl} 4\pi r^2 \right)}_{\Delta G_{T,P}^{hom}} \cdot \underbrace{\frac{(2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2}{4}}_{f(\theta)} \quad (\text{C.39})$$

On constate que cette expression est similaire à celle courbe trouvée pour la germination homogène (équation C.12), avec un facteur de multiplication  $f(\theta)$  qui ne dépend que de l'angle de mouillage.

On trouve un résultat remarquable : le maximum est atteint pour un rayon identique à celui trouvé dans le cas de la précipitation homogène (figure C.3).

$$R_{het}^\neq = R_{hom}^\neq = \frac{2\gamma_{sl}V_m}{RT \ln S} \quad (C.40)$$

$$\Delta G_{T,P}^{het}(R_{het}^\neq) = f(\theta) \cdot \Delta G_{T,P}^{hom}(R_{hom}^\neq) = f(\theta) \cdot \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{sl}^3 V_m^2}{(RT \ln S)^2} \quad (C.41)$$



**FIGURE C.3** – Variation de  $\Delta G$  en fonction du rayon  $r$  dans le cas d'une précipitation hétérogène (inspiré de [15])

L'étude de la fonction  $f(\theta)$  montre que sur  $[0; \frac{\pi}{2}]$ ,  $f(\theta) \leq 0,5$ , et sur  $[\frac{\pi}{2}; \pi]$ ,  $0,5 \leq f(\theta) \leq 1$ . On s'aperçoit que dès lors que le mouillage est de bonne qualité, la valeur de l'enthalpie libre de réaction de la précipitation hétérogène sera beaucoup plus faible que celle de la précipitation homogène. En revanche, à la limite en  $\theta = \pi$ , on retrouve les valeurs de la précipitation homogène (démouillage total). Ceci explique pourquoi en pratique, la précipitation hétérogène est toujours favorisée lorsque le mouillage est correct.

Selon Dantzig et Rappaz [30], on peut démontrer que quelle que soit la forme adoptée par l'agrégat sur le substrat, l'équation C.39 resterait inchangée à l'exception du facteur de forme  $f(\theta)$ . Cette fonction est caractéristique de la géométrie du précipité.

Notons que le travail de dérivation de l'enthalpie libre de réaction hétérogène pouvait aussi s'effectuer avec la variable  $i$  (nombre de précurseurs dans l'agrégat). On aurait aboutit à l'expression

équivalente suivante :

$$\Delta G_{T,P}^{heter} = -i \frac{RT \ln S}{N_A} + i^{2/3} \left[ \gamma_{sl} \cdot (3V_m)^{2/3} \cdot (4\pi)^{1/3} \cdot N_A^{-2/3} \right] \cdot \left( \underbrace{\frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4}}_{f(\theta)} \right)^{1/3} \quad (C.42)$$

Les coordonnées du maximum et de la racine en fonction de  $i$  sont les suivantes :

$$n_{het}^\neq = f(\theta) \cdot n_{hom}^\neq \quad (C.43)$$

$$\Delta G_{T,P}^{het}(n_{het}^\neq) = f(\theta) \cdot \Delta G_{T,P}^{hom}(n_{hom}^\neq) \quad (C.44)$$

$$n_{het}^* = f(\theta) \cdot n_{hom}^* \quad (C.45)$$

Lorsque  $\theta \rightarrow 0$ , le modèle n'est plus valide, car il n'y a plus assez d'atomes dans la calotte sphérique pour pouvoir encore la qualifier comme telle.



## Annexe D

# Croissance en régime mixte

Le modèle de croissance mixte est basé sur l'hypothèse d'un transport de soluté du bain liquide vers le précipité. L'équation bilan sur la quantité molaire  $n$  du précipité TiN s'écrit :

$$\frac{dn}{dt} = - \oint \vec{J} \cdot d\vec{S} \quad (\text{D.1})$$

Le précipité étant considéré sphérique et le flux uniquement radial, on en déduit une équation sur le rayon  $r$  :

$$\frac{\rho_{\text{TiN}}}{M_{\text{TiN}}} 4\pi r^2 \frac{dr}{dt} = J \cdot 4\pi r^2 \Leftrightarrow J = \frac{\rho_{\text{TiN}}}{M_{\text{TiN}}} \frac{dr}{dt} \quad (\text{D.2})$$

Le transport externe est modélisé par une loi de diffusion de Fick (pas de transport convectif). La réaction chimique suit une cinétique définie par l'écart à l'équilibre. On a donc les équations suivantes, les indices  $m$  et  $i$  se référant au métal liquide et à l'interface métal liquide - TiN et les titres massiques étant exprimées directement en pourcentages (de 0 à 100) :

$$\begin{cases} J_{\text{Ti}} = \frac{D_{\text{Ti}}}{r} \cdot \frac{\rho_{DY}}{100 \cdot M_{\text{Ti}}} (\%_{\text{Ti}}^m - \%_{\text{Ti}}^i) \\ J_{\text{N}} = \frac{D_{\text{N}}}{r} \cdot \frac{\rho_{DY}}{100 \cdot M_{\text{N}}} (\%_{\text{N}}^m - \%_{\text{N}}^i) \\ J_{\chi} = k_c \gamma_{\text{Ti}} \gamma_{\text{N}} \left( \%_{\text{Ti}}^i \cdot \%_{\text{N}}^i - \frac{K_{\text{TiN}}}{\gamma_{\text{Ti}} \gamma_{\text{N}}} \right) \end{cases} \quad (\text{D.3})$$

Comme le précipité reste stœchiométrique, les flux de titane et d'azote doivent être égaux. Le système se simplifie donc en considérant  $J_{\text{Ti}} = J_{\text{N}} = J_{\chi} = J$ .

On obtient :

$$\begin{cases} J = \frac{D_{\text{Ti}}}{r} \cdot \frac{\rho_{DY}}{100 \cdot M_{\text{Ti}}} (\%_{\text{Ti}}^m - \%_{\text{Ti}}^i) \\ J = \frac{D_{\text{N}}}{r} \cdot \frac{\rho_{DY}}{100 \cdot M_{\text{N}}} (\%_{\text{N}}^m - \%_{\text{N}}^i) \\ J = k_c \gamma_{\text{Ti}} \gamma_{\text{N}} \left( \%_{\text{Ti}}^i \cdot \%_{\text{N}}^i - \frac{K_{\text{TiN}}}{\gamma_{\text{Ti}} \gamma_{\text{N}}} \right) \end{cases} \quad (\text{D.4})$$

Ce système conduit à la résolution d'une équation du deuxième degré :

$$\Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \%_{\text{Ti}}^i = \%_{\text{Ti}}^m - J \frac{100r M_{\text{Ti}}}{D_{\text{Ti}} \rho_{DY}} \\ \%_{\text{N}}^i = \%_{\text{N}}^m - J \frac{100r M_{\text{N}}}{D_{\text{N}} \rho_{DY}} \\ 0 = \underbrace{\%_{\text{Ti}}^m \%_{\text{N}}^m - \frac{K_{\text{TiN}}}{\gamma_{\text{N}} \gamma_{\text{Ti}}}}_c - J \left( \underbrace{\frac{100r}{\rho_{DY}} \left[ \frac{M_{\text{Ti}}}{D_{\text{Ti}}} \%_{\text{N}}^m + \frac{M_{\text{N}}}{D_{\text{N}}} \%_{\text{Ti}}^m \right]}_{-b} + \frac{1}{k_c \gamma_{\text{N}} \gamma_{\text{Ti}}} \right) \\ \quad + J^2 \underbrace{\left( \frac{100r}{\rho_{DY}} \right)^2 \frac{M_{\text{Ti}} M_{\text{N}}}{D_{\text{Ti}} D_{\text{N}}}}_a \end{array} \right. \quad (\text{D.5})$$

L'équation de degré 2 se résout simplement avec :

$$\Delta = b^2 - 4ac > 0 \quad (\text{D.6})$$

$$J_{\pm} = \frac{-b \pm \sqrt{\Delta}}{2a} \quad (\text{D.7})$$

La solution physique est la solution  $J_-$ . Ce calcul algébrique permet donc, pour des compositions initiales données de l'alliage liquide, de déterminer à la fois le flux de soluté contribuant à l'accroissement du TiN et les titres massiques en Ti et N à l'interface. Si le transport est limitant, les titres massiques à l'interface seront proches des titres d'équilibre. En revanche, si le transport est infiniment rapide, les titres à l'interface seront proches des titres au sein du liquide, et la croissance devient indépendante du rayon du précipité.

La connaissance de  $J$  à tout instant permet de déduire directement l'accroissement du rayon du précipité :

$$\Delta r = J(r) \underbrace{\frac{M_{\text{TiN}}}{\rho_{\text{TiN}}}}_{G(r)} \Delta t \quad (\text{D.8})$$

Par ailleurs,  $J$  permet de calculer la quantité de matière consommée par la précipitation d'un TiN :

$$\Delta n = J \cdot 4\pi r^2 \Delta t \quad (\text{D.9})$$

## Annexe E

# Expérience de Sieverts - Détail des calculs

### E.1 Détails de conception de l'appareil de Sieverts

#### Chambre de réaction

La chambre de réaction se compose d'un tube en quartz de 40 mm de diamètre rétréci dans sa partie supérieure (afin de minimiser le volume de la chambre). Ce tube est lui-même inséré dans un tube en quartz de 60 mm de diamètre, ce qui permet d'installer une circulation d'eau pour refroidir les parois de la chambre. Par rapport aux thèses précédentes [28, 29], la conception de la chambre de réaction a été entièrement repensée afin de garantir une meilleure étanchéité tant vis-à-vis du vide que vis-à-vis des entrées d'eau. Le plan du nouveau dispositif est donné en figure E.1.

L'étanchéité entre la tête et la chambre de réaction d'une part, et entre la chambre et le piston supportant la charge d'autre part, est assurée par des joints toriques. Un pas de vis permet de positionner verticalement la charge par rapport aux inducteurs afin de contrôler la puissance de chauffage. L'inducteur est constitué de 8 spires creuses en cuivre de 6 mm de diamètre, refroidies intérieurement par une circulation d'eau.

L'échantillon métallique, dont la masse est de l'ordre de 40 g, est placé dans la chambre de réaction. Il est logé dans un double creuset de diamètres intérieurs et extérieurs de 24 et 30 mm pour le creuset interne, et 34 et 40 mm pour le creuset externe. Une pièce cylindrique réfractaire isole le creuset du support en acier inoxydable. Les pièces réfractaires ont toutes été fabriquées chez Umicore en alumine DEGUSSIT® AL23, pure à 99,7 % et non poreuse. Les spires de l'inducteur sont alimentées par un générateur thyristor de 6 kW avec une fréquence d'environ 20 kHz. Le couplage inductif peut être modifié avant l'expérience par la mise en service ou hors service de condensateurs. Le contrôle de l'induction avec cet appareil reste cependant délicat.

#### Enceinte de stockage

Deux cylindres en acier inoxydable peuvent être utilisés comme enceinte de stockage du gaz. Le diamètre des cylindres est systématiquement égal à 50 mm. Leurs hauteurs valent 0,17 m et 1,10 m. La petite enceinte est utilisée pour les essais thermodynamiques. La grande sert aux études de cinétique, afin de se placer le plus loin possible de l'équilibre.

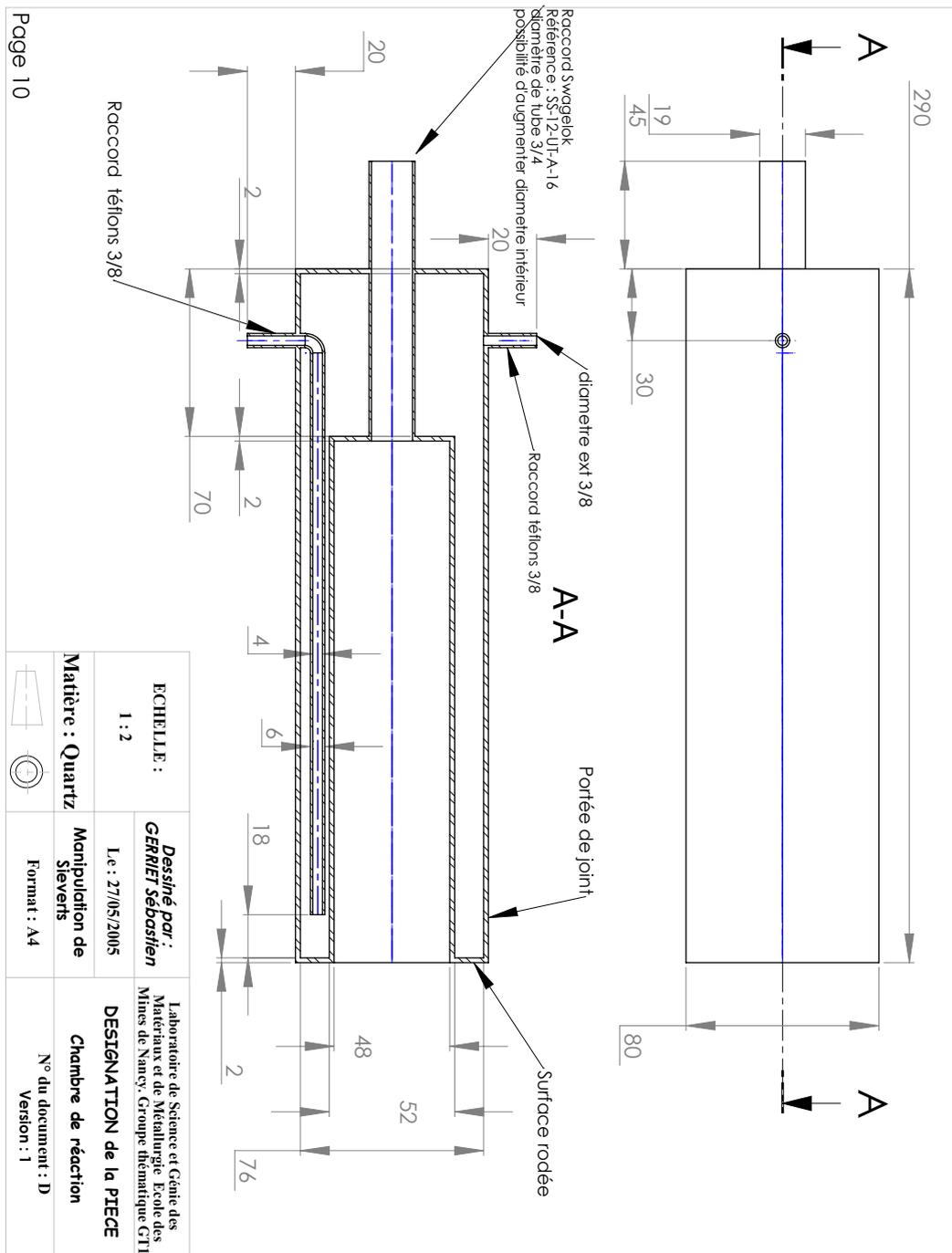


FIGURE E.1 – Plan de la nouvelle chambre de réaction (O. Devisme, S. Gerriet)

## Tuyauteries et pompe

Les tuyaux et vannes sont fabriqués en inox, sauf une partie de la connexion entre la chambre de réaction et l'enceinte de stockage, en tube PVC. La pompe est une pompe à palettes primaire Pfeiffer Vacuum DUO 10 M à deux étages, connectée indépendamment à l'enceinte de stockage et à la chambre de réaction. Elle permet d'atteindre un vide limite de  $6,0 \cdot 10^{-3}$  mbar à froid après quelques heures de pompage.

## Systèmes de mesure et d'enregistrement

La température dans l'enceinte de stockage est mesurée avec un thermocouple de type K. La température du bain métallique est mesurée au pyromètre optique bichromatique. Les pressions dans l'enceinte de stockage et dans la chambre de réaction sont mesurées par des manomètres MKS Baratron<sup>®</sup>, précis entre 10 mbar et 1 bar. Une jauge de Pirani de marque Pfeiffer PCR 280 a été ajoutée dans la chambre de réaction pour mesurer avec précision les pressions inférieures à 10 mbar. Ceci permet de s'assurer du vide limite de la pompe et de l'étanchéité de l'installation.

Les trois capteurs de pression possèdent un afficheur digital. Les sondes Baratron et le thermocouple sont reliés à des cartes d'acquisition LabVIEW 2011 (CRIO-9215 et NI 9211), dont le châssis (cDAQ-9174) est connecté par USB à un ordinateur portable. Il est ainsi possible d'enregistrer au cours du temps les variations de pression dans l'enceinte de stockage ( $P_s$ ), dans la chambre de réaction ( $P_{cr}$ ) et la température régnant dans l'enceinte de stockage ( $T_s$ ). La carte LabVIEW sert également au pilotage des vannes, via un système pneumatique et un module de sortie CRIO-9472 24V. Les masses doivent être reliées entre elles. L'inducteur émet des ondes électromagnétiques à haute fréquence qui perturbent les signaux électriques. Pour compenser ce phénomène, la fréquence d'acquisition des signaux est fixée à 500 Hz, et une moyenne est effectuée sur 1 s afin de diminuer le bruit de mesure. Une autre seconde de latence est laissée au système pour permettre la réalisation des calculs, ce qui donne une fréquence d'échantillonnage utile de 2 s.

## E.2 Détails du protocole expérimental

### Détermination du volume de l'enceinte de stockage

La détermination du volume de l'enceinte de stockage est cruciale pour la bonne précision des mesures. On procède en effectuant deux séries de détentes successives d'argon dans la chambre de réaction. Lors de la première série de détentes, la chambre de réaction est vide. Lors de la deuxième série, un cylindre de volume connu a été introduit au préalable dans la chambre. Températures et pressions sont relevées avant et après chaque détente dans l'enceinte de stockage et dans la chambre de réaction.

La conservation de la quantité de gaz initialement présente dans le dispositif ( $n_{sto}^i = n_{sto}^f + n_{cr}^f$ )

induit les relations suivantes pour chaque série de détente :

$$(*) \begin{cases} \frac{P_i^1 \cdot V_{sto}}{T_i^1} = \frac{P_f^1 (V_{sto} + V_{cr})}{T_f^1} \\ \frac{P_i^2 \cdot V_{sto}}{T_i^2} = \frac{P_f^2 (V_{sto} + V_{cr} - V_{cyl})}{T_f^2} \end{cases} \quad (E.1)$$

$$(*) \Leftrightarrow \begin{cases} \frac{P_i^1}{T_i^1} = \underbrace{\frac{V_{sto} + V_{cr}}{V_{sto}}}_{a_{r1}} \cdot \frac{P_f^1}{T_f^1} \\ \frac{P_i^2}{T_i^2} = \underbrace{\frac{V_{sto} + V_{cr} - V_{cyl}}{V_{sto}}}_{a_{r2}} \cdot \frac{P_f^2}{T_f^2} \end{cases} \quad (E.2)$$

On détermine les paramètres  $a_{r1}$  et  $a_{r2}$  par régression linéaire sur les courbes :

$$\frac{P_i^1}{T_i^1} = f\left(\frac{P_f^1}{T_f^1}\right) \quad (E.3)$$

$$\frac{P_i^2}{T_i^2} = f\left(\frac{P_f^2}{T_f^2}\right) \quad (E.4)$$

On en déduit ensuite les volumes de la chambre de réaction et de l'enceinte de stockage :

$$(*) \Leftrightarrow \begin{cases} a_{r1} = \frac{V_{sto} + V_{cr}}{V_{sto}} \\ a_{r2} = \frac{V_{sto} + V_{cr} - V_{cyl}}{V_{sto}} = a_{r1} - \frac{V_{cyl}}{V_{sto}} \end{cases} \quad (E.5)$$

$$(*) \Leftrightarrow \begin{cases} V_{cr} = V_{sto} \cdot (a_{r1} - 1) \\ V_{sto} = \frac{V_{cyl}}{a_{r1} - a_{r2}} \end{cases} \quad (E.6)$$

## Préparation des métaux

L'alliage est découpé en petits morceaux qui puissent tenir dans le creuset intérieur : typiquement des cubes de 15 mm d'arête. Chaque morceau doit être poli, puis nettoyé superficiellement à l'éthanol. Le nettoyage en surface permet d'éliminer les couches les plus susceptibles d'avoir été contaminées par l'atmosphère ou tout autre produit durant l'élaboration.

Les pièces réfractaires sont elles-aussi nettoyées à l'éthanol, pour éliminer les traces de graisse et de poussière. Les morceaux de métal sont pesés avec une balance de précision. La masse utilisée pour chaque expérience avoisine les 40 g. Le métal est posé délicatement dans un creuset de petit diamètre. Celui-ci repose dans le creuset externe sur une petite couche de débris d'alumine afin de limiter les transferts thermiques. Un couvercle troué coiffe le tout. L'ensemble (creusets et échantillon) est placé dans une étuve à 120 °C durant au moins 24 h pour éliminer les dernières traces d'humidité. On l'introduit ensuite dans la chambre de réaction, qui est refermée. On règle la position du métal par rapport aux spires de l'inducteur, ainsi que la position du pyromètre optique pour viser la surface du métal, puis on replace l'appareillage sous vide durant au moins 2 h. Ce pompage a pour but de nettoyer la chambre de tout l'oxygène et de toute l'humidité qu'elle peut contenir. Les pièces ont également le temps de dégazer sous vide.

## Vérification de l'étanchéité de l'installation

Pour tester l'étanchéité : on ferme la vanne de communication avec la pompe, puis on vérifie que la pression dans la chambre et dans l'enceinte reste stable. La chambre est considérée comme étanche si son taux de fuite ( $\frac{1}{V_{cr}} \frac{dP}{dt}$ ) est inférieur à  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mbar} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , le volume  $V_{cr}$  étant donné par la formule E.6.

Après une expérience, il importe de stocker les chambres sous vide pour éviter l'absorption d'humidité sur les parois.

## E.3 Analyse des incertitudes

Le dépouillement des expériences de Sieverts fait intervenir des relations affines du type  $y = ax + b$  dont on cherche à estimer les paramètres  $a$  et  $b$ .  $y$  est appelée une observable et  $x$  une variable explicative. Pour cela, on peut par exemple utiliser la méthode des moindres carrés. Lorsque les incertitudes sur  $y$  sont connues, la méthode de Gauss-Markov utilise ces données pour pondérer chaque point de mesure par son incertitude et ainsi donner plus de poids dans la régression linéaire aux points les plus précisément mesurés. On présente dans un cadre général les bases théoriques de cette méthode. Un raffinement supplémentaire consiste à également prendre en compte les incertitudes sur la variable  $x$  dans la pondération : c'est la méthode de Gauss-Markov totale, qui sera introduite un peu plus bas et utilisée dans nos travaux. Ces deux méthodes fournissent également une incertitude sur les estimations des constantes  $a$  et  $b$ . L'ensemble de cette section se base sur la lecture de la référence [106].

### E.3.1 Méthode inverse : estimation linéaire de Gauss-Markov

On suppose qu'il existe un modèle polynomial entre une observable  $y$  et une variable explicative  $x$  (par exemple le temps, la pression...) avec  $n + 1$  paramètres  $\beta_j$  à déterminer.  $m$  mesures de  $y$  sont réalisées à  $x_i$ ,  $i \in \llbracket 0; m \rrbracket$ . Le modèle s'écrit sous la forme de l'équation :

$$y_i = \sum_{j=0}^n \beta_j x_i^j \quad (\text{E.7})$$

Les  $n + 1$  coefficients du modèle sont groupés dans un vecteur paramètre  $\beta$  :

$$\beta = \begin{pmatrix} \beta_0 \\ \vdots \\ \beta_i \\ \vdots \\ \beta_n \end{pmatrix} \quad (\text{E.8})$$

Les  $m$  mesures de  $y$  sont regroupées dans le vecteur  $\vec{Y}$  :

$$Y = \begin{pmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_i \\ \vdots \\ y_m \end{pmatrix} \quad (\text{E.9})$$

Enfin les  $m$  valeurs de  $x$  sont intégrées dans une matrice :

$$\underbrace{\begin{pmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_i \\ \vdots \\ y_m \end{pmatrix}}_Y = \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & x_1^1 & \cdots & x_1^n \\ 1 & x_2^1 & \cdots & x_2^n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_m^1 & \cdots & x_m^n \end{pmatrix}}_S \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} \beta_0 \\ \vdots \\ \beta_i \\ \vdots \\ \beta_n \end{pmatrix}}_\beta \quad (\text{E.10})$$

$$\Leftrightarrow Y = S\beta \quad (\text{E.11})$$

La matrice  $S$  de taille  $(m, n + 1)$  est appelée « matrice de sensibilité » et est définie comme :

$$S = \left( \frac{\partial y_i}{\partial \beta_j} \right)_{(m, n+1)} \quad (\text{E.12})$$

Le fait de considérer un modèle polynomial impose que  $\forall j, \frac{\partial y_i}{\partial \beta_j}$  ne dépende pas de  $\beta_j$ .

Le bruit sur les mesures  $y_i$  peut être estimé à partir de la précision des appareils. La matrice de variance-covariance  $C$  est construite via l'équation :

$$C = \begin{pmatrix} \sigma_{y_1}^2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \sigma_{y_m}^2 \end{pmatrix} \quad (\text{E.13})$$

$C$  est diagonale car toutes les mesures  $x_i$  sont indépendantes entre elles. Cela n'implique pas que  $y$  soit indépendante de  $x$ . D'après l'article [106], on admet que l'estimation linéaire qui minimise la variance de  $\beta$  est l'estimation de Gauss-Markov  $\beta$  qui vaut :

$$\beta_{\text{GM}} = [S^T C^{-1} S]^{-1} S^T C^{-1} Y \quad (\text{E.14})$$

Connaissant  $\beta_{\text{GM}}$ , la matrice de variance-covariance de  $\beta$  est estimée par :

$$\text{cov}(\beta_{\text{GM}}) = [S^T C^{-1} S]^{-1} \quad (\text{E.15})$$

$C$  étant diagonale,  $C^{-1}$  et  $\text{cov}(\beta_{\text{GM}})$  sont diagonales, ce qui signifie que les paramètres  $\beta_j$  sont indépendants entre eux.

Dans l'expérience de Sieverts, le modèle polynomial se résume généralement à un seul paramètre pour relier des mesures  $y_i$  et des variables  $x_i$ . Dans ce cas, le vecteur  $\beta$  se réduit à un scalaire et

la matrice  $\text{cov}(\beta_{\text{GM}})$  également (il s'agit de la variance de  $\beta$ ). Le calcul de l'écart-type de  $\beta_{\text{GM}}$  devient immédiat.

### E.3.2 Méthode de Gauss-Markov totale

Dans le cas précédent, seul le bruit sur  $y$  était utilisé pour construire la matrice  $C$ . Dans notre cas, bien souvent le bruit sur  $x$  est du même ordre de grandeur que celui sur  $y$  : il doit donc être pris en compte.

Considérons un modèle linéaire avec un unique paramètre  $\beta$  :

$$\underbrace{\begin{pmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_i \\ \vdots \\ y_m \end{pmatrix}}_Y = \underbrace{\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_m \end{pmatrix}}_S \cdot (\beta) \quad (\text{E.16})$$

On suppose que la variance du bruit sur  $y$  est connue à partir des données des appareils expérimentaux, ce qui permet de calculer la matrice  $C$ .

Lorsqu'on prend en compte le bruit sur  $x$ , celle-ci peut se décomposer en deux parties :

$$x_i^* = x_i^{\text{exact}} + \epsilon_{x_i} \quad (\text{E.17})$$

où  $x_i^*$  est la valeur de  $x$  mesurée, et  $x_i^{\text{exact}}$  la valeur exacte qui aurait dû être obtenue sans bruit.

Le bruit sur  $x$  est ainsi introduit dans le modèle linéaire :

$$y_i = \beta x_i^* - \beta \epsilon_{x_i} + \epsilon_{y_i} \quad (\text{E.18})$$

À l'aide de cette équation, une nouvelle matrice de variance-covariance de  $y$  est construite :

$$C = \begin{pmatrix} \sigma_{y_1}^2 + \beta^2 \sigma_{x_1}^2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \sigma_{y_m}^2 + \beta^2 \sigma_{x_m}^2 \end{pmatrix} \quad (\text{E.19})$$

En appliquant la formule E.14, une estimation  $\beta^{\text{GMT}}$  est obtenue, prenant en compte le bruit sur la variable  $x$ . Quelques itérations sont nécessaires pour converger vers une valeur stable. L'écart-type estimé de  $\beta^{\text{GMT}}$  peut être calculé via l'équation E.15.

On utilisera systématiquement la méthode de Gauss-Markov totale dans le traitement des expériences de Sieverts. La prochaine section détaille la construction des matrices de variance-covariance  $C$  à partir des estimations d'écart-types sur les pressions et températures.

## E.4 Application : estimation des incertitudes pour l'expérience de Sieverts

Les écart-types sur les variables  $y$  et  $x$  intervenant dans les différentes équations de l'expérience de Sieverts sont calculées par développements limités. On liste l'ensemble de ces calculs dans les sous-sections suivantes.

### E.4.1 Volume de l'enceinte de stockage

L'équation E.2 est rappelée ci-dessous :

$$\begin{cases} \frac{P_i^1}{T_i^1} = \underbrace{\frac{V_{sto} + V_{cr}}{V_{sto}}}_{a_{r1}} \cdot \frac{P_f^1}{T_f^1} \\ \frac{P_i^2}{T_i^2} = \underbrace{\frac{V_{sto} + V_{cr} - V_{cyl}}{V_{sto}}}_{a_{r2}} \cdot \frac{P_f^2}{T_f^2} \end{cases} \quad (\text{E.20})$$

L'observable  $y$  correspond ici à  $y = \frac{P_i^1}{T_i^1}$ , tandis que la variable explicative vaut  $x = \frac{P_f^1}{T_f^1}$ . Le coefficient  $\beta$  vaut  $a_{r1}$ . La deuxième équation est traitée d'une manière similaire.

La variance de  $y$  se calcule par l'équation :

$$\sigma_y^2 = \frac{\sigma_P^2}{T^2} + \left(\frac{P}{T^2}\right)^2 \sigma_T^2 \quad (\text{E.21})$$

Enfin, l'équation E.6 permet de remonter au volume de l'enceinte de stockage à partir de  $a_{r1}$ ,  $a_{r2}$  et  $V_{cyl}$ . La variance de  $V_{sto}$  se calcule par :

$$\sigma_{V_{sto}}^2 = \left(\frac{\sigma_{V_{cyl}}}{a_{r1} - a_{r2}}\right)^2 + \left(\frac{V_{cyl}}{(a_{r1} - a_{r2})^2}\right)^2 (\sigma_{a_{r1}}^2 + \sigma_{a_{r2}}^2) \quad (\text{E.22})$$

### E.4.2 Détermination du volume chaud

L'équation 2.2 correspondant à l'étape de volume chaud de l'expérience est rappelée ci-dessous, en indiquant les expressions de l'observable  $y$ , de la variable explicative  $x$  et du coefficient  $\beta$  :

$$\underbrace{\left(\frac{P_s^i}{T_s^i} - \frac{P_s^f}{T_s^f}\right)}_y \cdot \frac{V_{sto}}{R} = \underbrace{\tilde{\beta}} \cdot \underbrace{\left(\frac{P_{cr}^f - P_{cr}^i}{x}\right)}_x \quad (\text{E.23})$$

La variance de  $y$  est calculée par l'expression :

$$\begin{aligned} \sigma_y^2 = \left(\frac{V_{sto}}{R}\right)^2 & \left[ \sigma_P^2 \left( \frac{1}{(T_s^i)^2} + \frac{1}{(T_s^f)^2} \right) + \sigma_T^2 \left( \left( \frac{P_s^f}{(T_s^f)^2} \right)^2 + \left( \frac{P_s^i}{(T_s^i)^2} \right)^2 \right) \right] \\ & + \frac{\sigma_{V_{sto}}^2}{R^2} \left( \frac{P_s^i}{T_s^i} - \frac{P_s^f}{T_s^f} \right)^2 \end{aligned} \quad (\text{E.24})$$

### E.4.3 Titre massique en azote

Le calcul de  $\omega_N$  est réalisé par additions successives des variations  $\Delta\omega_N$  (cf. équation 2.7). À la  $i^e$  mesure, l'observable  $y_i = \omega_{N,i}$  vaut donc :

$$\omega_{N,i} = \omega_{N,i-1} + \frac{2M_N}{m_{tot}} \cdot \left[ \tilde{\beta} (P_{cr}^i - P_{cr}^f) + \left( \frac{P_s^i}{T_s^i} - \frac{P_s^f}{T_s^f} \right) \cdot \frac{V_{sto}}{R} \right] \quad (E.25)$$

La variable explicative correspond à :

$$x = \sqrt{\frac{P_{cr}^f}{P_0}} \quad (E.26)$$

La variance de  $y$  se calcule par l'équation :

$$\begin{aligned} \sigma_{\omega_{N,i}}^2 = & \sigma_{\omega_{N,i-1}}^2 + \left( \frac{2M_N}{m_{tot}} \right)^2 \cdot \left[ 2\sigma_P^2 \tilde{\beta}^2 + \sigma_{\tilde{\beta}}^2 (P_{cr}^i - P_{cr}^f)^2 + \frac{\sigma_{V_{sto}}^2}{R^2} \left( \frac{P_s^i}{T_s^i} - \frac{P_s^f}{T_s^f} \right)^2 \right. \\ & \left. + \left( \frac{V_{sto}}{R} \right)^2 \cdot \left( \sigma_P^2 \left( \frac{1}{(T_s^i)^2} + \frac{1}{(T_s^f)^2} \right) + \sigma_T^2 \left( \left( \frac{P_s^f}{(T_s^f)^2} \right)^2 + \left( \frac{P_s^i}{(T_s^i)^2} \right)^2 \right) \right) \right] \\ & + \sigma_{m_{tot}}^2 \left( \frac{2M_N}{m_{tot}} \right)^2 \cdot \left[ \tilde{\beta} (P_{cr}^i - P_{cr}^f) + \frac{V_{sto}}{R} \cdot \left( \frac{P_s^i}{T_s^i} - \frac{P_s^f}{T_s^f} \right) \right]^2 \end{aligned} \quad (E.27)$$

L'écart-type de  $x$  s'écrit :

$$\sigma_x = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{P_{cr}^f}{P_0} \frac{\sigma_P}{P_{cr}^f}} \quad (E.28)$$

### E.4.4 Titre massique en TiN

Le modèle s'écrit selon l'équation 2.12, reproduite ci-dessous :

$$\omega_{Ti}^{eq} = \frac{K_{TiN}}{\gamma_{Ti}\gamma_N} \cdot \frac{1}{\omega_N^{eq}} \quad (E.29)$$

L'observable du modèle est  $y_i = \omega_{Ti,i}$ , et la variable explicative  $x = \frac{1}{\omega_N} = \frac{1}{K_N \sqrt{\frac{P_{cr}^f}{P_0}}}$  d'après la loi de Sieverts (équation 2.11). On rappelle ci-dessous l'équation 2.14 permettant d'obtenir la titre massique en Ti à partir des mesures de pression et de température :

$$\begin{aligned} \omega_{Ti,i} = & \omega_{Ti,i-1} - \frac{2M_{Ti}}{m_{tot}} \cdot \left[ K_N \left( \sqrt{\frac{P_{cr}^i}{P_0}} - \sqrt{\frac{P_{cr}^f}{P_0}} \right) \right. \\ & \left. + \tilde{\beta} (P_{cr}^i - P_{cr}^f) + \frac{V_{sto}}{R} \cdot \left( \frac{P_s^i}{T_s^i} - \frac{P_s^f}{T_s^f} \right) \right] \end{aligned} \quad (E.30)$$

La variance de l'observable s'exprime par l'équation :

$$\begin{aligned}
\sigma_{\omega_{\text{Ti}, i}}^2 = & \sigma_{\omega_{\text{Ti}, i-1}}^2 + \left(\frac{2M_{\text{Ti}}}{m_{\text{tot}}}\right)^2 \cdot \left[ \frac{1}{4} K_{\text{N}}^2 \frac{\sigma_P^2}{P_0} \left( \frac{1}{P_{\text{cr}}^i} + \frac{1}{P_{\text{cr}}^f} \right) + 2\sigma_P^2 \tilde{\beta}^2 + \sigma_{\tilde{\beta}}^2 (P_{\text{cr}}^i - P_{\text{cr}}^f)^2 \right. \\
& + \frac{\sigma_{V_{\text{sto}}}^2}{R^2} \left( \frac{P_s^i}{T_s^i} - \frac{P_s^f}{T_s^f} \right)^2 + \left( \frac{V_{\text{sto}}}{R} \right)^2 \cdot \left( \sigma_P^2 \left( \frac{1}{(T_s^i)^2} + \frac{1}{(T_s^f)^2} \right) + \sigma_T^2 \left( \left( \frac{P_s^f}{(T_s^f)^2} \right)^2 + \left( \frac{P_s^i}{(T_s^i)^2} \right)^2 \right) \right) \left. \right] \\
& + \sigma_{m_{\text{tot}}}^2 \left( \frac{2M_{\text{N}}}{m_{\text{tot}}} \right)^2 \cdot \left[ \tilde{\beta} (P_{\text{cr}}^i - P_{\text{cr}}^f) + \frac{V_{\text{sto}}}{R} \cdot \left( \frac{P_s^i}{T_s^i} - \frac{P_s^f}{T_s^f} \right) \right]^2 + \left( \frac{\sigma_{m_{\text{tot}}}}{m_{\text{tot}}} \cdot \Delta\omega_{\text{Ti}i} \right)^2 \quad (\text{E.31})
\end{aligned}$$

La variance de la variable explicative  $x$  est donnée par :

$$\sigma_x^2 = \left( \frac{1}{\omega_{\text{N}}} \right)^2 \cdot \left( \frac{1}{4} \frac{\sigma_P^2}{P_{\text{cr}}^2} + \frac{\sigma_{K_{\text{N}}}^2}{K_{\text{N}}^2} \right) \quad (\text{E.32})$$

## E.5 Exemples de mesures

### E.5.1 Volume des cylindres

La mesure du volume de l'enceinte de stockage nécessite de faire varier le volume de la chambre de réaction. On introduit donc dans la chambre de réaction quatre pièces cylindriques pleines dont on mesure les diamètres et hauteurs (tableau E.1).

**TABLE E.1** – Volume des cylindres introduits dans la chambre de réaction

Cylindre	Diamètre (mm)	$\sigma_D$ (mm)	Hauteur (mm)	$\sigma_h$ (mm)
1	16,00	0,020	43,20	0,005
2	16,00	0,005	43,20	0,005
3	16,01	0,005	43,20	0,005
4	16,00	0,004	43,20	0,005

On obtient un volume total des cylindres valant :  $V_{\text{cy1}} = 3,743 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ , avec un écart-type estimé de :  $\sigma_{\text{cy1}} = 3,878 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$ .

### E.5.2 Volume de l'enceinte de stockage

On effectue deux séries de détentes : la première avec une chambre de réaction vide, la deuxième avec les 4 cylindres dans la chambre. On obtient les tableaux E.2 et E.3.

On considère les écart-types suivants :

$$\sigma_P = 0,4 \text{ mbar} = 4 \cdot 10^1 \text{ Pa} \quad (\text{E.33})$$

$$\sigma_T = 0,2 \text{ K} \quad (\text{E.34})$$

$$\sigma_{V_{\text{cy1}}} = 4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \quad (\text{E.35})$$

**TABLE E.2** – Détentes chambre de réaction vide.

$P_1^i$ (mbar)	$P_1^f$ (mbar)	$T_1^i$ (K)	$T_1^f$ (K)
51,8	22,7	296,0	296,0
99,4	43,4	296,0	296,0
157,0	68,5	296,0	296,0
181,0	79,0	296,0	296,0
215,5	94,0	296,1	296,0
252,2	110,1	296,0	296,0
283,8	123,9	296,0	296,0
334,3	145,9	296,0	296,0
352,1	153,7	296,1	296,0
384,9	168,0	296,1	296,0
402,0	175,5	296,1	296,0
433,7	189,6	296,1	296,0
466,1	203,7	296,1	296,0
500,3	218,8	296,1	296,0
523,2	228,8	296,1	296,0
553,0	241,8	296,1	296,0
590,9	258,5	296,1	296,0
612,3	267,7	296,1	296,0
643,1	281,3	296,1	296,0
680,4	297,6	296,1	296,0

**TABLE E.3** – Détentes dans la chambre de réaction contenant 4 cylindres.

$P_2^i$ (mbar)	$P_2^f$ (mbar)	$T_2^i$ (K)	$T_2^f$ (K)
51,5	23,7	295,0	295,0
100,8	46,3	295,0	295,0
122,5	56,2	295,0	295,0
155,3	71,3	295,0	295,0
181,1	83,2	295,0	295,0
199,6	91,4	295,0	295,0
226,2	103,7	295,0	295,0
254,5	116,7	295,1	295,0
283,2	129,8	295,1	295,0
300,4	137,8	295,1	295,0
333,2	152,9	295,1	295,0
352,5	161,8	295,1	295,0
376,9	173,0	295,1	295,0
400,1	183,7	295,1	295,0
428,9	196,9	295,1	295,0
448,5	205,9	295,2	295,0
479,1	220,0	295,2	295,0
499,5	229,3	295,2	295,1
524,2	240,7	295,2	295,0
550,2	252,7	295,2	295,1

L'estimation de Gauss-Markov totale donne :

$$a_{r1}^{\text{GMT}} = 2,287\,323 \quad (\text{E.36})$$

$$a_{r2}^{\text{GMT}} = 2,177\,775 \quad (\text{E.37})$$

$$\sigma_{a_{r1}}^{\text{GMT}} = 6,569 \cdot 10^{-4} \quad (0,03 \%) \quad (\text{E.38})$$

$$\sigma_{a_{r2}}^{\text{GMT}} = 7,164 \cdot 10^{-4} \quad (0,03 \%) \quad (\text{E.39})$$

$$V_{\text{sto}}^{\text{GMT}} = 3,416 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \quad (\text{E.40})$$

$$\sigma_{V_{\text{sto}}}^{\text{GMT}} = 3,053 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \quad (0,89 \%) \quad (\text{E.41})$$

Trois itérations ont été nécessaires pour établir ces valeurs avec une précision de  $1 \cdot 10^{-10}$ . On les conservera dans la suite des applications numériques.

### E.5.3 Volume chaud

La mesure du volume chaud est réalisée à  $1510^\circ\text{C}$ . On obtient les mesures du tableau E.4. Mesures du 23/07/2013. on les trace (figure E.2) de manière à calculer  $\tilde{\beta}$ .

TABLE E.4 – Mesures de volume chaud

$P_{\text{cr}}^i$ (mbar)	$P_s^i$ (mbar)	$T_s^i$ (K)	$P_{\text{cr}}^f$ (mbar)	$P_s^f$ (mbar)	$T_s^f$ (K)
$5,0 \cdot 10^{-2}$	99,6	302,7	57,3	57,0	302,7
57,2	171,6	302,8	122,9	122,5	302,8
122,9	146,5	302,9	136,5	136,2	302,9
136,5	148,3	302,9	143,5	143,1	302,8
143,5	179,1	302,9	164,0	163,6	302,9
164,1	207,9	303,0	189,4	188,9	303,0
189,4	242,5	303,0	220,0	219,5	303,0
220,0	287,1	303,0	258,7	258,1	303,0
258,7	338,9	303,0	304,8	304,2	303,0
304,8	395,9	303,1	357,3	356,5	303,1

On considère toujours les mêmes écart-types sur les pressions et températures :

$$\sigma_P = 0,4 \text{ mbar} = 4 \cdot 10^1 \text{ Pa} \quad (\text{E.42})$$

$$\sigma_T = 0,2 \text{ K} \quad (\text{E.43})$$

$$\sigma_{V_{\text{sto}}} = 3,052\,940 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \quad (\text{E.44})$$

L'estimation de Gauss-Markov totale itérative du coefficient  $\tilde{\beta}$  vaut :

$$\tilde{\beta}^{\text{GM}} = 1,073 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \quad (\text{E.45})$$

$$\sigma_{\tilde{\beta}}^{\text{GM}} = 8,609 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \quad (0,80 \%) \quad (\text{E.46})$$

On garde cette estimation dans la suite des applications numériques.

### E.5.4 Constante de nitruration

La constante de nitruration est mesurée à partir des détentes d'azote. On obtient le tableau de mesures E.5. Mesures du 23/07/2013.

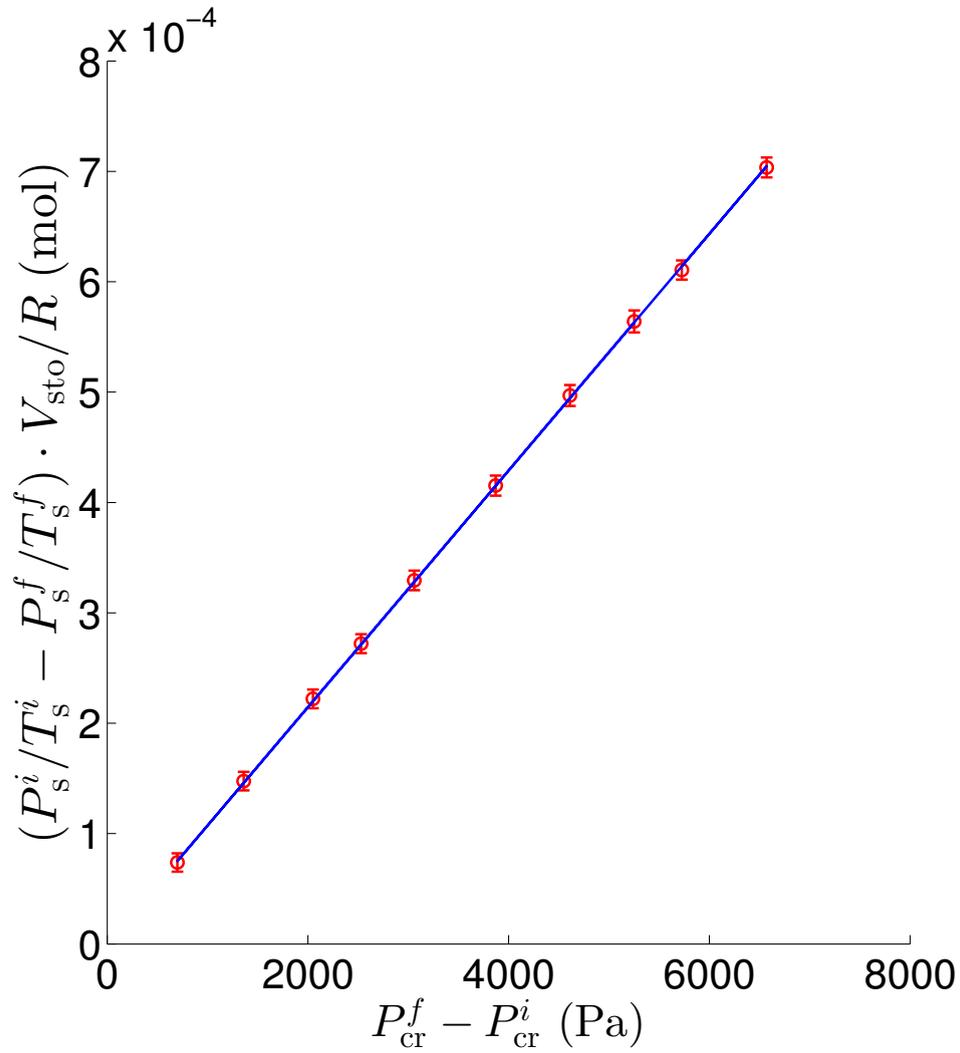


FIGURE E.2 – Tracé du volume chaud

TABLE E.5 – Mesures de l'étape de nitruration

$P_{\text{cr}}^i$ (mbar)	$P_s^i$ (mbar)	$T_s^i$ (K)	$P_{\text{cr}}^f$ (mbar)	$P_s^f$ (mbar)	$T_s^f$ (K)
$3,5 \cdot 10^{-2}$	103,6	303,1	56,7	56,5	303,5
56,7	128,3	303,5	96,7	96,4	303,5
96,7	189,7	303,6	149,0	148,5	303,6
149,0	251,6	303,6	206,8	206,3	303,6
206,9	323,2	303,6	272,6	272,0	303,6
272,6	399,4	303,6	344,5	343,7	303,6
344,5	501,8	303,6	433,9	432,9	303,6
433,9	601,6	303,6	529,5	528,1	303,6
529,6	700,6	303,7	627,0	625,8	303,7
627,0	812,2	303,8	732,1	731,5	303,8

On considère toujours les mêmes écart-types sur les pressions et températures :

$$\sigma_P = 0,4 \text{ mbar} = 4 \cdot 10^1 \text{ Pa} \quad (\text{E.47})$$

$$\sigma_T = 0,2 \text{ K} \quad (\text{E.48})$$

$$\sigma_{V_{\text{sto}}} = 3,053 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \quad (\text{E.49})$$

$$\sigma_{\tilde{\beta}} = 8,609 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \quad (\text{E.50})$$

$$\sigma_{m_{\text{tot}}} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ g} \quad (\text{E.51})$$

L'estimation des moindres carrés de la constante de réaction  $\frac{K_N}{\gamma_N} = K$  vaut alors :

$$K^{\text{MCO}} = 3,239 \cdot 10^{-4} \quad (\text{E.52})$$

$$\sigma_K^{\text{MCO}} = 8,9 \cdot 10^{-7} \quad (0,27\%) \quad (\text{E.53})$$

L'estimation de Gauss-Markov totale de la constante de réaction  $\frac{K_N}{\gamma_N} = K$  vaut finalement après 4 itérations :

$$K^{\text{GMT}} = 3,25 \cdot 10^{-4} \quad (\text{E.54})$$

$$\sigma_K^{\text{GMT}} = 3,4 \cdot 10^{-5} \quad (10,5\%) \quad (\text{E.55})$$

### E.5.5 Constante de précipitation

La constante de précipitation des nitrures est mesurée à partir des détentes d'azote et du titre massique apparent en azote dans le bain, auquel on retranche la fraction correspondant à l'azote dissous (tableau E.6).

**TABLE E.6** – Mesures du 19/07/2013 pour établir la constante de précipitation

$P_{\text{cr}}^i$ (mbar)	$P_s^i$ (mbar)	$T_s^i$ (K)	$P_{\text{cr}}^f$ (mbar)	$P_s^f$ (mbar)	$T_s^f$ (K)
$3,00 \cdot 10^{-2}$	100,8	302,9	34	34	303,8
54,7	199,6	303,9	114	114	304,1
113,5	303,1	304,1	214	214	304,3
214	505	304,3	374	374	304,8
374,4	806,9	304,7	615	615	304,7

On considère toujours les mêmes écart-types sur les pressions et températures :

$$m_{\text{tot}} = 34,3625 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \quad (\text{E.56})$$

$$\tilde{\beta} = 1,059 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \quad (\text{E.57})$$

$$K_{\text{N}} = 3,15 \cdot 10^{-4} \quad (\text{E.58})$$

$$V_{\text{sto}} = 3,607\,665 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \quad (\text{E.59})$$

$$\sigma_P = 0,4 \text{ mbar} = 4 \cdot 10^1 \text{ Pa} \quad (\text{E.60})$$

$$\sigma_T = 0,2 \text{ K} \quad (\text{E.61})$$

$$\sigma_{V_{\text{sto}}} = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \quad (\text{E.62})$$

$$\sigma_{\tilde{\beta}} = 9,352 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \quad (\text{E.63})$$

$$\sigma_{m_{\text{tot}}} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ g} \quad (\text{E.64})$$

$$\sigma_{K_{\text{N}}} = 3,15 \cdot 10^{-5} \quad (\text{E.65})$$

L'estimation des moindres carrés de la constante de réaction  $\frac{K_{\text{TiN}}}{\gamma_{\text{N}}\gamma_{\text{Ti}}} = K$  vaut :

$$K_{\text{TiN}}^{\text{MCO}} = 1,6 \cdot 10^{-7} \quad (\text{E.66})$$

$$\sigma_K^{\text{MCO}} = 5,7 \cdot 10^{-9} \quad (3,6\%) \quad (\text{E.67})$$

L'estimation de Gauss-Markov totale de la constante de réaction  $\frac{K_{\text{TiN}}}{\gamma_{\text{N}}\gamma_{\text{Ti}}} = K$  vaut finalement après 2 itérations :

$$K^{\text{GMT}} = 1,5 \cdot 10^{-7} \quad (\text{E.68})$$

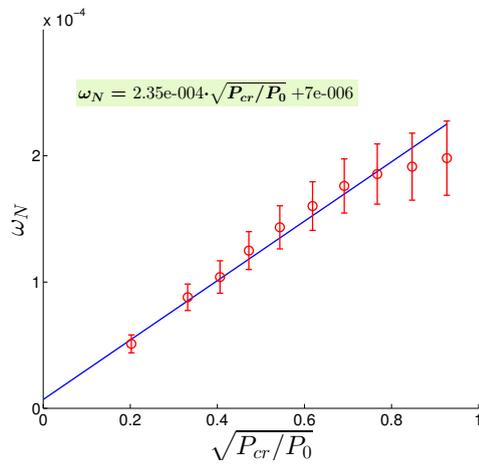
$$\sigma_K^{\text{GMT}} = 2,0 \cdot 10^{-8} \quad (13,61\%) \quad (\text{E.69})$$

## E.6 Courbes expérimentales - thermodynamique

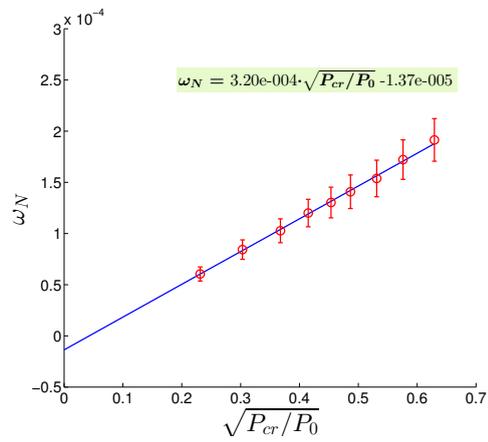
On trace les droites des équilibres de nitruration de toutes les expériences, par ordre croissant de teneur initiale en titane (figures E.3, E.4 et E.5). On observe à chaque fois une bonne linéarité, mais une forte dispersion des pentes. La précipitation a été étudiée sur trois expériences (figure E.6). L'expérience du 19/07/2013 nous a semblé être la plus satisfaisante du fait du nombre de points mesurés et du bon accord avec le modèle.

## E.7 Courbes expérimentales - cinétique

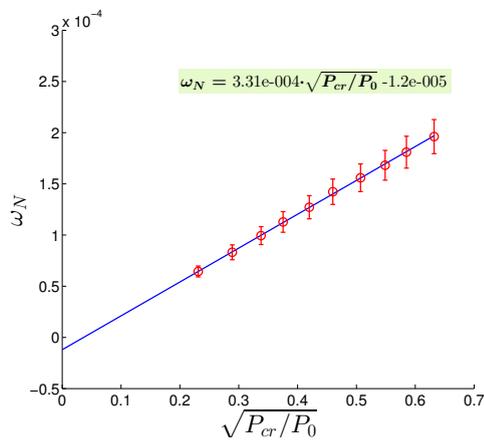
Les courbes de cinétiques obtenues durant l'ensemble des expériences sont représentées sur les figures E.7, E.8, E.9 et E.10.



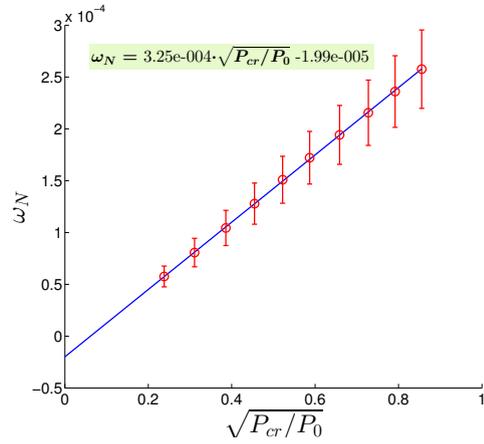
(a) 23/02/2012, 0 ppm Ti



(b) 13/03/2012, 0 ppm Ti

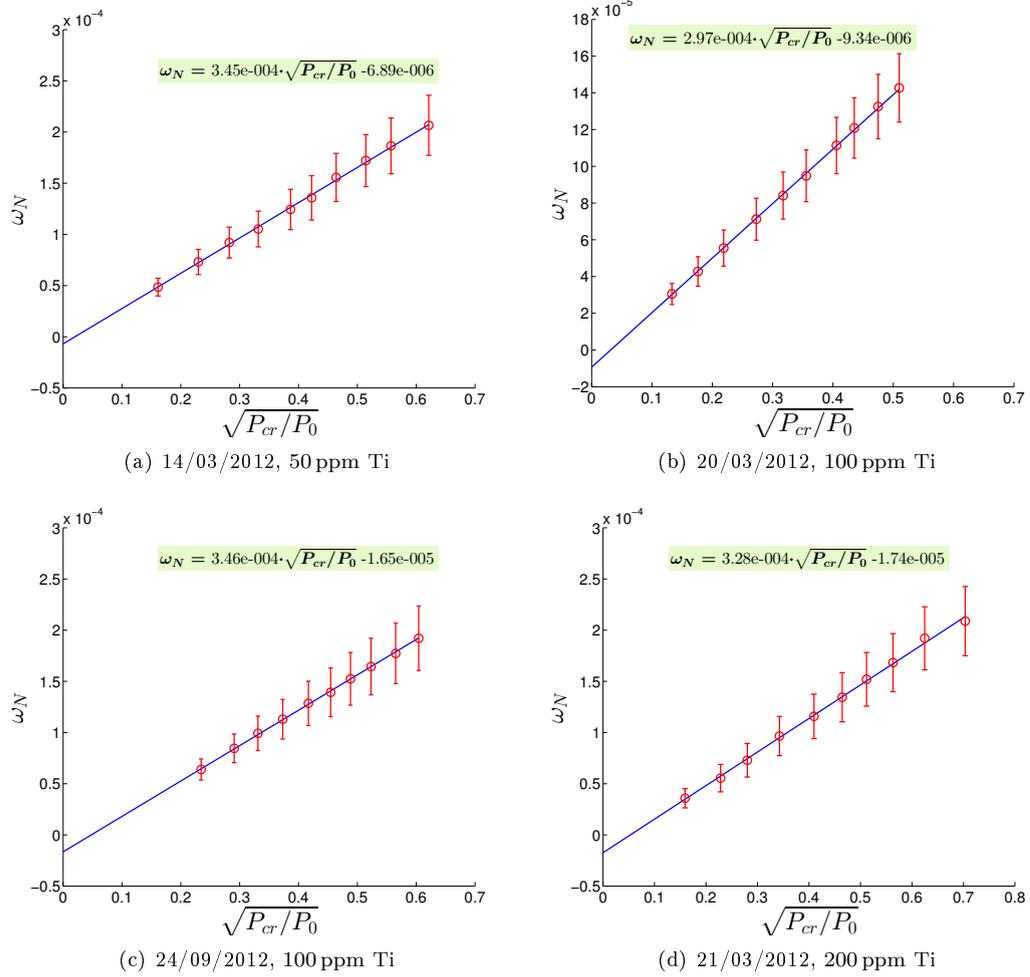


(c) 18/09/2012, 0 ppm Ti

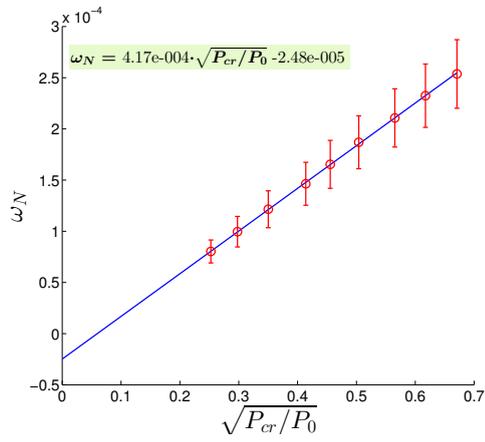


(d) 23/07/2013, 0 ppm Ti

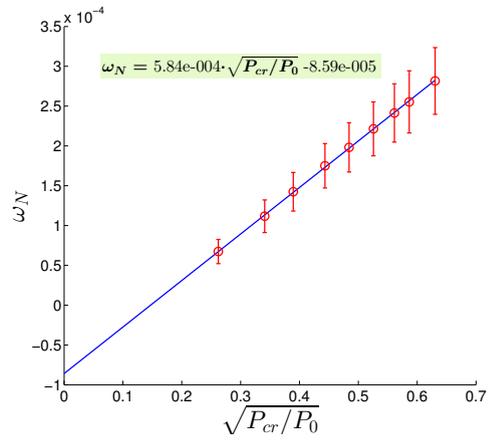
**FIGURE E.3** – Courbes de nitruration expérimentales  $\omega_N^{\text{eq}} = f(\sqrt{P_{cr}/P_0})$ ,  $\omega_{Ti}^i = 0$  ppm initialement



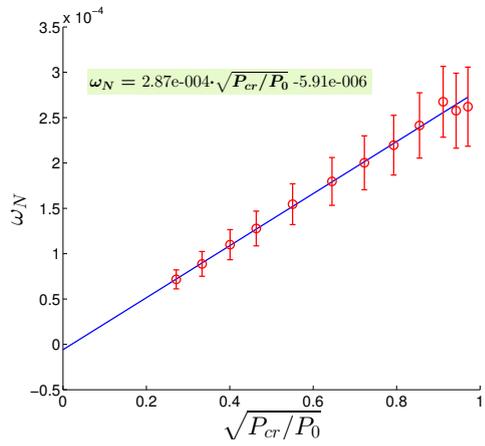
**FIGURE E.4** – Courbes de nitruration expérimentales  $\omega_N^{\text{eq}} = f(\sqrt{P_{cr}/P_0})$ ,  $\omega_{Ti}^i$  variant de 50 à 200 ppm initialement



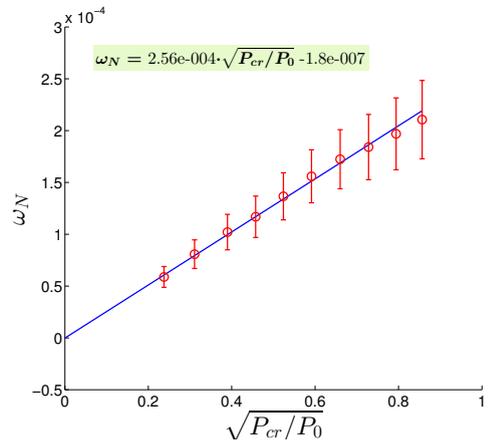
(a) 02/05/2012, 300 ppm Ti



(b) 24/04/2013, 400 ppm Ti

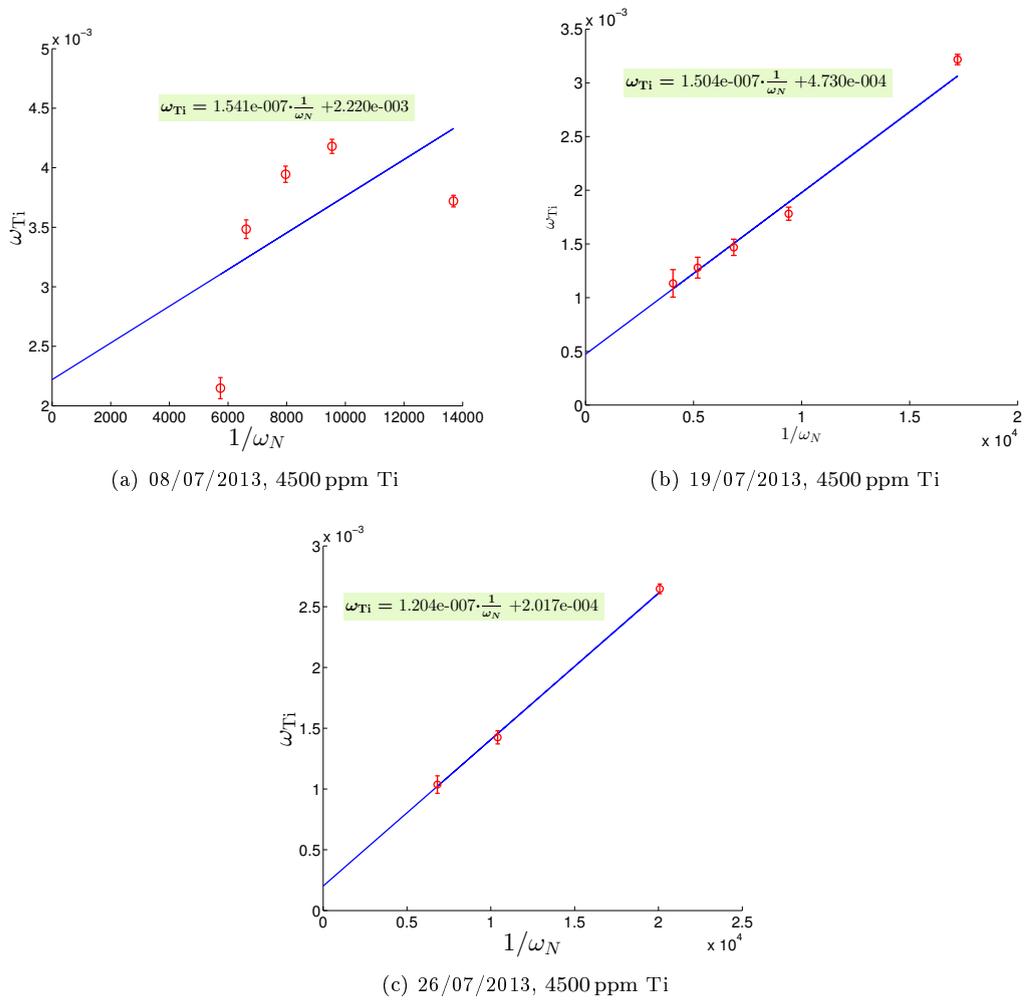


(c) 04/07/2013, 600 ppm Ti

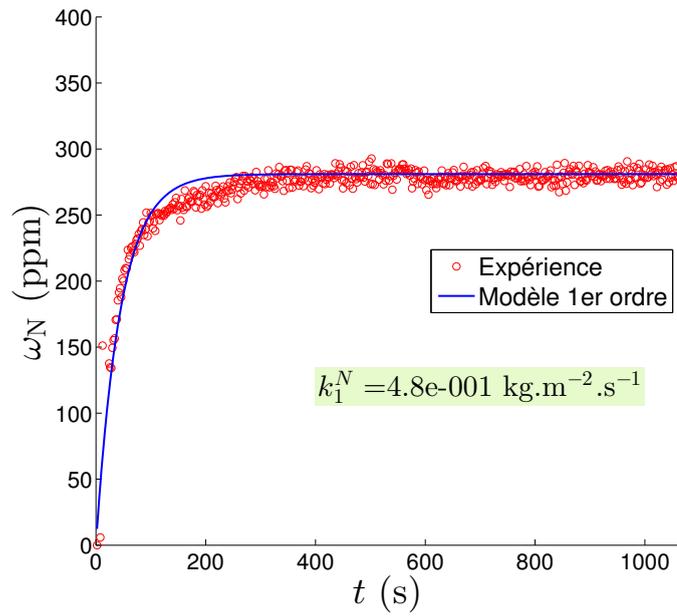


(d) 24/07/2013, 600 ppm Ti

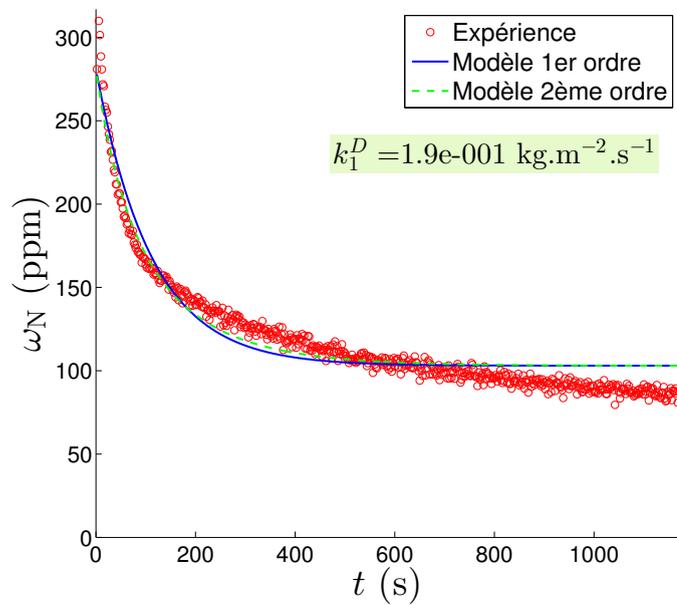
**FIGURE E.5** – Courbes de nitruration expérimentales  $\omega_N^{\text{eq}} = f(\sqrt{P_{cr}/P_0})$ ,  $\omega_{\text{Ti}}^i$  variant de 300 à 600 ppm initialement



**FIGURE E.6** – Courbes de précipitation expérimentales  $\omega_{Ti}^{eq} = f(1/\omega_N^{eq})$ ,  $\omega_{Ti}^i = 4500$  ppm initialement

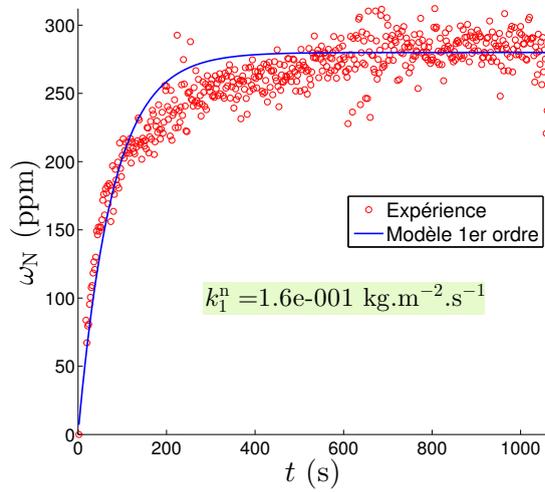


(a) 1<sup>re</sup> nitruration

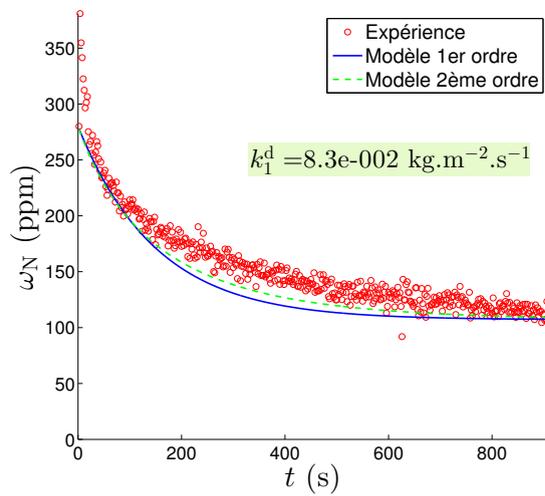


(b) Dénitruration

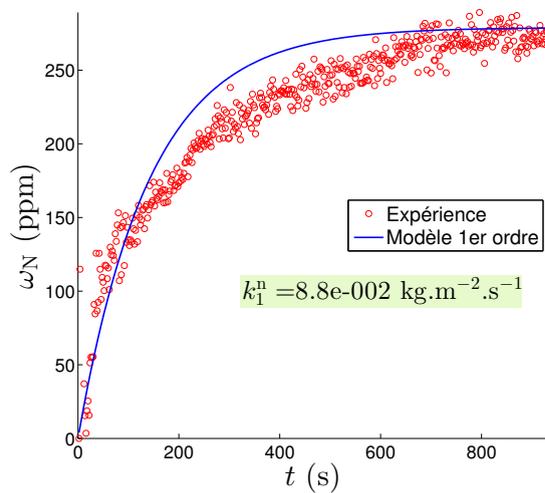
FIGURE E.7 – Expérience du 21/01/2014,  $\omega_{Ti}^i = 0$  ppm initialement



(a) 1<sup>re</sup> nituration

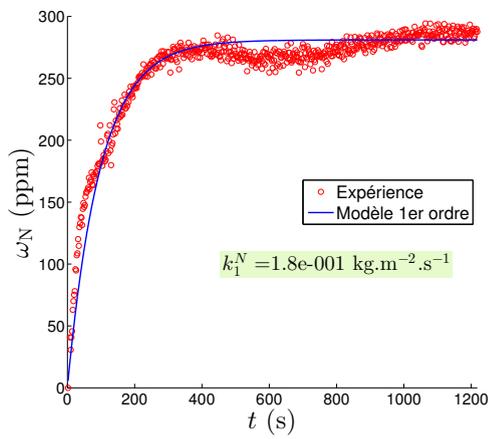


(b) Dénituration

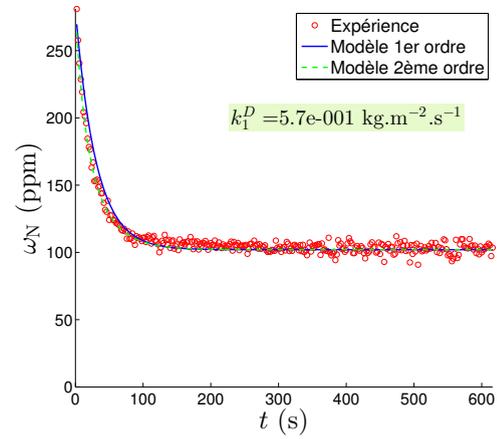


(c) 2<sup>e</sup> nituration

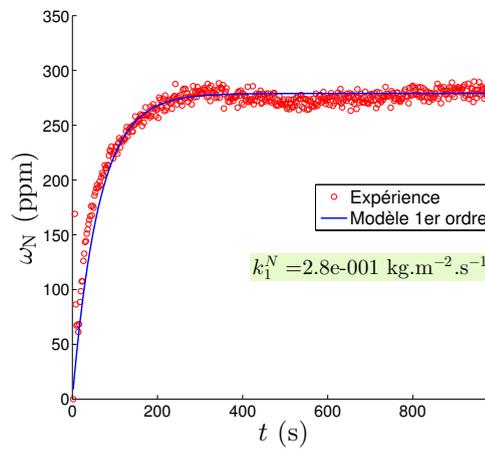
FIGURE E.8 – Expérience du 15/01/2014,  $\omega_{Ti}^i = 0$  ppm initialement



(a) 1<sup>re</sup> nitruration

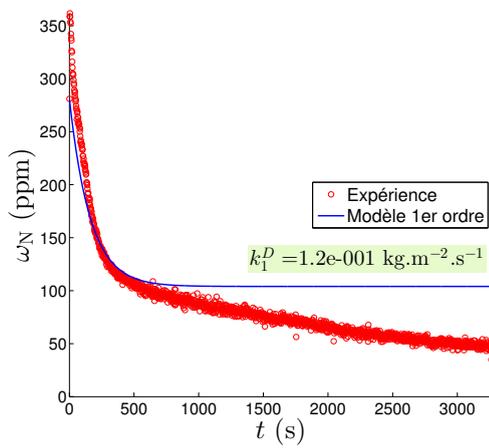


(b) Dénitruration

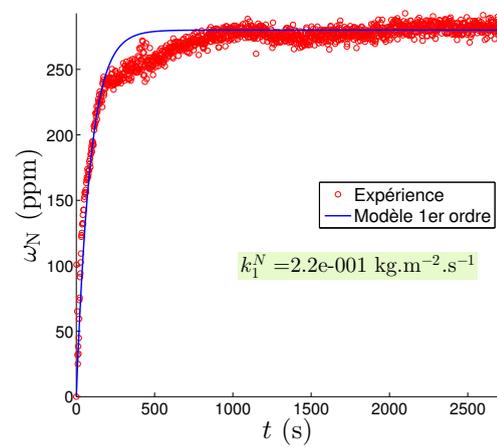


(c) 2<sup>e</sup> nitruration

**FIGURE E.9** – Expérience du 21/11/2013,  $\omega_{Ti}^i = 600$  ppm initialement

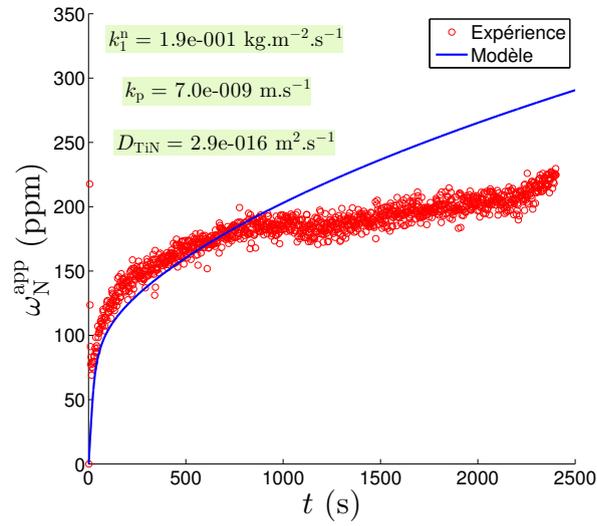


(a) 1<sup>re</sup> dénitruration

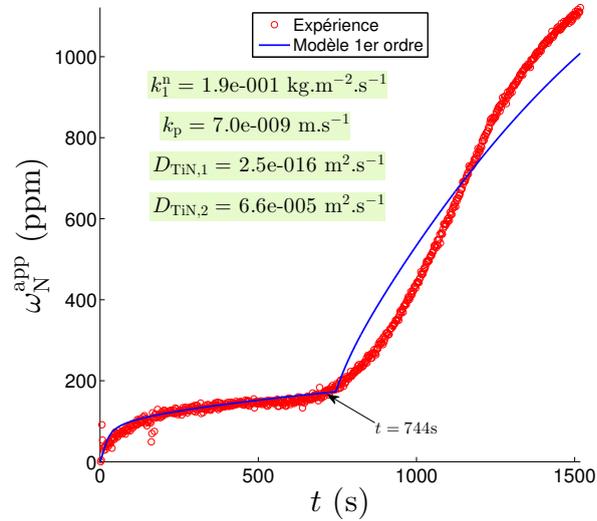


(b) Nitruration

**FIGURE E.10** – Expérience du 11/02/2014,  $\omega_{Ti}^i = 600$  ppm initialement



(a) 1<sup>re</sup> nituration



(b) 2<sup>e</sup> nituration

**FIGURE E.11** – Expérience du 03/02/2014,  $\omega_{Ti}^i = 4500$  ppm initialement. Remarque : le modèle est difficile à ajuster sur ces deux expériences.



## Annexe F

# Dénitruration dans le four VAR

Dans le procédé VAR, le film liquide de l'électrode possède un rapport  $\mathcal{S}/m_{\text{film}}$  très favorable à la dénituration. La durée de vie du film peut être estimée à partir de la vitesse moyenne de fusion en la supposant constante durant toute la refusion. On a alors les relations :

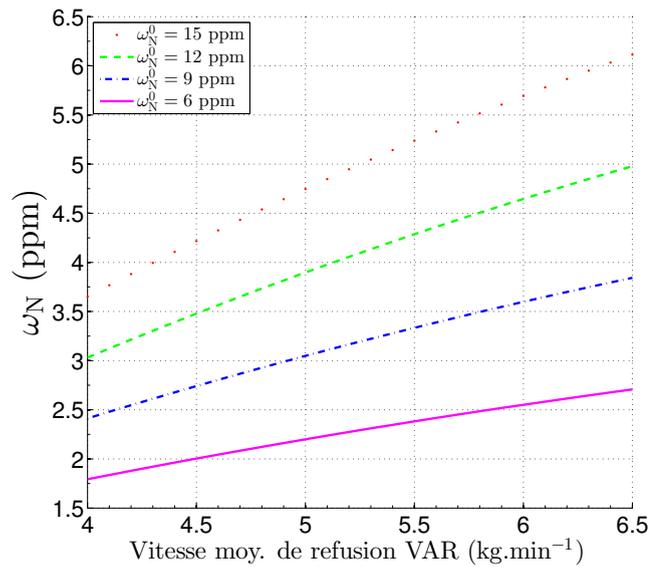
$$\left. \begin{aligned} v_f &= \frac{dm}{dt} = \frac{m_{\text{el}}}{t_{\text{ref}}} \\ v_f &= \frac{m_{\text{film}}}{t_{\text{film}}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow t_{\text{film}} = \frac{m_{\text{film}}}{v_f} \quad (\text{F.1})$$

La loi cinétique fait intervenir la surface de l'électrode, la masse du film liquide et le temps de séjour de ce film. Ces grandeurs sont reliées par la vitesse de fusion, de sorte qu'on aboutit à l'équation :

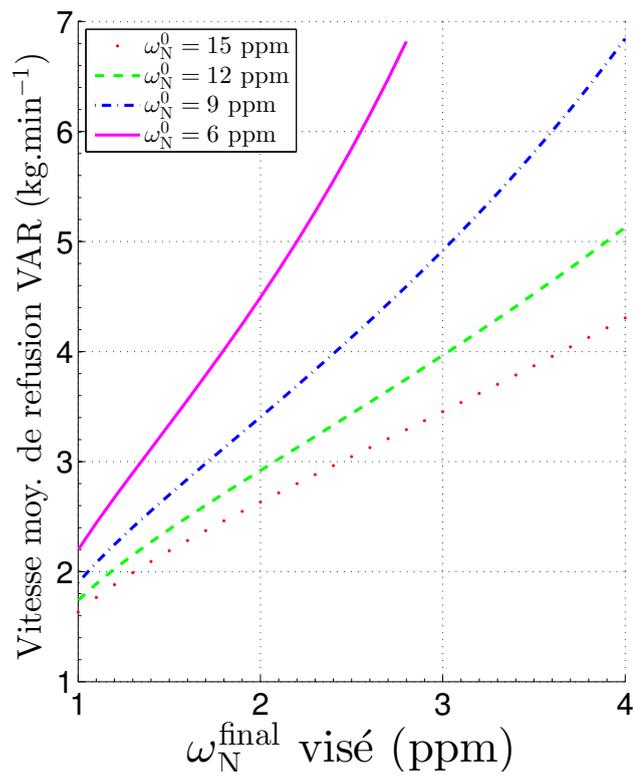
$$\omega_N = \omega_N^{\text{eq}} - (\omega_N^{\text{eq}} - \omega_N^0) \cdot e^{\left(-k_1 \frac{\mathcal{S}}{m_{\text{film}}} t_{\text{film}}\right)} = \omega_N^{\text{eq}} - (\omega_N^{\text{eq}} - \omega_N^0) \cdot e^{\left(-k_1 \frac{\mathcal{S}}{v_f}\right)} \quad (\text{F.2})$$

La formule F.2 permet ainsi d'estimer l'impact de la vitesse de fusion sur la dénituration dans le film liquide de l'électrode du procédé VAR. Les abaques (directes et inversées) sont tracées sur la figure F.1. On constate que pour des vitesses typiques de refusion VAR, la dénituration dans le film liquide est plutôt plus efficace que dans le four VIM. On atteindrait des valeurs de 2 à 3 ppm d'azote pour tous les régimes de refusion, à condition de démarrer avec une teneur de 6 ppm.

Il ne s'agit ici que d'une première estimation : d'autres phénomènes devraient être pris en compte dans un modèle plus réaliste comme la géométrie des gouttes, l'impact de  $v_f$  sur la température du film et donc la constante  $k_1$ , l'interaction avec le plasma. Une dénituration supplémentaire peut également avoir lieu dans le puits liquide, avec un rapport  $\mathcal{S}/m$  moins intéressant, mais des temps de séjour plus conséquents.



(a) Abaque de dénitruration



(b) Abaque inversée de dénitruration

FIGURE F.1 – Abaques de dénitruration dans le film de l'électrode au four VAR

## Annexe G

# Schémas numériques - croissance des TiN

### G.1 Équation générale du bilan matière

Rappelons le système d'équations 5.32 à résoudre :

$$\left\{ \begin{array}{l} d(g_s n_{\text{TiN}}^s(r, t)) = n_{\text{TiN}}^l(r, t) dg_s \\ C_{\text{TiN}}^s(t) = \frac{\rho_{\text{TiN}}}{M_{\text{TiN}}} \left( \int_0^{+\infty} n_{\text{TiN}}^s(r, t) \frac{4}{3} \pi r^3 dr - \int_0^{+\infty} n_{\text{OxAct}}^s(r, t) \frac{4}{3} \pi r^3 dr \right) \\ \frac{dr}{dt} = G = k_p (S - 1) \\ \frac{\partial n_{\text{TiN}}^l(r, t)}{\partial t} = -G \frac{\partial n_{\text{TiN}}^l(r, t)}{\partial r} \\ C_{\text{TiN}}^l(t) = \frac{\rho_{\text{TiN}}}{M_{\text{TiN}}} \left( \int_0^{+\infty} n_{\text{TiN}}^l(r, t) \frac{4}{3} \pi r^3 dr - \int_0^{+\infty} n_{\text{OxAct}}^l(r, t) \frac{4}{3} \pi r^3 dr \right) \\ dC_X^l = \frac{(1 - k_X) C_X^l dg_s}{(1 - (1 - k_X) g_s)} - \frac{(1 - g_s) dC_{\text{TiN}}^l}{(1 - (1 - k_X) g_s)} \end{array} \right. \quad (\text{G.1})$$

Ces équations sont couplées entre elles, de sorte qu'elles ne peuvent pas être résolues analytiquement. On réalise une dissociation des équations (« time splitting » ou « séparation des pas de temps ») en considérant que les phénomènes se déroulent successivement et indépendamment au cours d'un pas de temps au lieu d'être simultanés. Chaque équation est ainsi résolue séparément par rapport aux autres. Une convergence des résultats est observée si le pas de temps des calculs est suffisamment petit, c'est-à-dire plus petit que les temps caractéristiques associés à chaque phénomène.

Le schéma de la figure 5.3 (cf. chapitre 5) présente les étapes de calcul telles qu'elles ont été mises en œuvre dans le code. Un choix doit être effectué concernant l'ordre des étapes. On se propose d'effectuer d'abord le calcul d'avancement du front de solidification, puis de calculer la ségrégation « simple » afin de disposer des concentrations les plus élevées possibles pour le calcul de croissance. On termine en retranchant les quantités de matière ayant servi à la précipitation. D'autres choix auraient été possible, mais cet ordre nous a semblé être le plus logique. En théorie, tous les schémas doivent conduire aux mêmes résultats.

Le système étant fermé, la conservation de la masse initiale de soluté doit être vérifiée tout au

long des calculs. On écrit l'équation de conservation molaire pour un élément X, représentant le titane ou l'azote :

$$C_X^i = g_s C_X^s + (1 - g_s) C_X^l + g_s C_{\text{TiN}}^s + (1 - g_s) C_{\text{TiN}}^l \quad (\text{G.2})$$

La conservation globale de cette grandeur  $C_X^i$  doit être vérifiée pour chaque étape du calcul.

## G.2 Calcul de l'avancée du front de solidification

Lors de l'étape de transfert d'une partie des inclusions de TiN du liquide dans le solide, seules les concentrations molaires en TiN sont affectées. La conservation de la masse impose :

$$(g_s + \Delta g_s) C_{\text{TiN}}^s(t + \Delta t) + (1 - g_s - \Delta g_s) C_{\text{TiN}}^l(t + \Delta t) = g_s C_{\text{TiN}}^s(t) + (1 - g_s) C_{\text{TiN}}^l(t) \quad (\text{G.3})$$

La concentration en TiN dans le liquide ne change pas lors de l'avancée du front de solidification. L'équation devient alors :

$$(g_s + \Delta g_s) C_{\text{TiN}}^s(t + \Delta t) - \Delta g_s C_{\text{TiN}}^l = g_s C_{\text{TiN}}^s(t) \quad (\text{G.4})$$

La concentration molaire en TiN est proportionnelle au volume des précipités présents dans chaque phase. En notant  $n_{\text{TiN}}^s$  et  $n_{\text{TiN}}^l$  les densités numérales de TiN de la classe de rayon  $r_i$  au temps  $t$  dans chaque phase, on a :

$$(g_s + \Delta g_s) \sum_i r_i^3 n_{\text{TiN}}^s(r_i, t + \Delta t) - \Delta g_s \sum_i r_i^3 n_{\text{TiN}}^l(r_i, t) = g_s \sum_i r_i^3 n_{\text{TiN}}^s(r_i, t) \quad (\text{G.5})$$

Dans notre modèle, on calcule le transfert de particules par la relation :

$$\forall i, \quad (g_s + \Delta g_s) n_{\text{TiN}}^s(r_i, t + \Delta t) = \Delta g_s n_{\text{TiN}}^l(r_i, t) + g_s n_{\text{TiN}}^s(r_i, t) \quad (\text{G.6})$$

Cette relation conserve bien la masse (G.6  $\Rightarrow$  G.5), de même qu'elle assure la conservation du nombre total de particules dans chaque classe.

## G.3 Calcul de ségrégation simple, sans précipitation

Rappelons ici l'équation modélisée :

$$dC_X^l = \underbrace{\frac{(1 - k_X) C_X^l dg_s}{(1 - (1 - k_X) g_s)}}_{\text{ségrégation simple}} - \underbrace{\frac{(1 - g_s) dC_{\text{TiN}}^l}{(1 - (1 - k_X) g_s)}}_{\text{consommation de solutés}} \quad (\text{G.7})$$

L'équation G.7 est séparée en deux parties qui sont calculées respectivement avant et après l'étape de croissance. La ségrégation simple correspond au premier terme, tandis que le second provient de la précipitation et sera calculé après l'étape de croissance. On s'intéresse ici à la ségrégation simple.

La conservation des quantités de matière s'écrit :

$$g_s(t + \Delta t) C_X^s(t + \Delta t) + (1 - g_s(t + \Delta t)) C_X^l(t + \Delta t) = g_s(t) C_X^s(t) + (1 - g_s(t)) C_X^l(t) \quad (\text{G.8})$$

Cela donne après calcul de l'incrément de fraction solide :

$$(g_s + \Delta g_s) C_X^s(t + \Delta t) + (1 - g_s - \Delta g_s) C_X^l(t + \Delta t) = g_s C_X^s(t) + (1 - g_s) C_X^l(t) \quad (\text{G.9})$$

On applique la règle des bras de levier, en exprimant la concentration dans la phase solide en fonction de celle dans la phase liquide et du coefficient de partage. On obtient, tous calculs faits :

$$(g_s + \Delta g_s) k_X (C_X^l + \Delta C_X^l) + (1 - g_s - \Delta g_s) (C_X^l + \Delta C_X^l) = g_s k_X C_X^l + (1 - g_s) C_X^l \quad (\text{G.10})$$

$$\Leftrightarrow \Delta C_X^l = \frac{(1 - k_X) C_X^l \Delta g_s}{1 - (1 - k_X) (g_s + \Delta g_s)} \quad (\text{G.11})$$

On retrouve la relation 1.53, mais avec «  $g_s + \Delta g_s$  » au dénominateur au lieu de «  $g_s$  ». Cette correction provient de la discrétisation au premier ordre de la concentration dans le liquide. La relation 1.53 n'est pas conservative, tandis que la relation G.11 l'est.

Les concentrations dans le liquide sont mises à jour avec cet incrément. On obtient des concentrations temporaires, notées avec le signe «  $t'$  » :

$$C_X^l(t') = C_X^l(t) + \Delta C_X^l \quad (\text{G.12})$$

## G.4 Calcul de la croissance des précipités

Une approche consiste à utiliser un schéma numérique TVD, tel que décrit dans le système d'équations G.13 d'après la référence [96] et présenté dans notre article de conférence [70].

On note  $u_j^n$  la densité de TiN dans une classe  $j$  de rayon  $r_j$  au pas de temps  $n$ . Appliqué à la distribution de TiN dans le liquide, connaissant  $G$ , ce schéma permettrait de simuler le transport dans des classes supérieures.  $\nu$  représente le nombre de Courant, qui doit nécessairement être inférieur à 1. Un raffinement automatique local du pas de temps permettrait de garantir  $\nu < 0.05$ .  $\phi$  est une fonction limiteur : on utilisait UMIST [107].

$$\left\{ \begin{array}{l} \nu = \frac{G dt}{dr} \\ u_j^{n+1} = u_j^n - \alpha (u_{j+1}^n - u_j^n) - \beta (u_j^n - u_{j-1}^n) \\ \alpha = \frac{1}{2} \nu^+ (1 - \nu^+) \phi_j + \nu^- - \frac{1}{2} \nu^- (1 + \nu^-) \phi_j \\ \beta = \nu^+ - \frac{1}{2} \nu^+ (1 - \nu^+) \phi_{j-1} + \frac{1}{2} \nu^- (1 + \nu^-) \phi_{j-1} \\ \nu^+ = \max(\nu; 0) \quad \text{et} \quad \nu^- = \min(\nu; 0) \\ \phi_j = \phi(\theta_j) \quad \text{et} \quad \phi_{j-1} = \phi(\theta_{j-1}) \\ \theta_j = \frac{u_{j'+1} - u_{j'}}{u_{j+1} - u_j} \quad \text{où} \quad j' = \begin{cases} j - 1 & \text{si } G > 0 \\ j + 1 & \text{si } G < 0 \end{cases} \\ \theta_{j-1} = \frac{u_{j'} - u_{j'-1}}{u_j - u_{j-1}} \\ \phi(x) = \max \left( 0; \min \left[ 2x; \left( \frac{1}{4} + \frac{3}{4}x \right); \left( \frac{3}{4} + \frac{1}{4}x \right); 2 \right] \right) \end{array} \right. \quad (\text{G.13})$$

Cet algorithme présentait cependant deux défauts : d'une part, une légère diffusion numérique subsistait, ce qui provoquait à la longue un élargissement non physique de la distribution en taille des inclusions de TiN dans le liquide et une mauvaise conservation de la masse ; d'autre part, le nombre de classes présentant une densité non nulle de particules est augmenté de 1 à chaque pas de temps, du fait des effets de bord de l'algorithme. Ceci conduisait à utiliser un nombre de classes important, et donc pénalisait les performances du calcul en terme de mémoire et de vitesse. Enfin, le schéma TVD n'était pas assez robuste pour supporter des décroissances importantes. L'algorithme parvenait à des situations non physiques, comme un volume d'inclusions mixtes TiN - oxydes inférieur au volume d'oxydes sous-jacents. C'est pourquoi une nouvelle technique numérique a été imaginée, qui tient compte du fait que les distributions en taille de particules sont toutes créées à partir d'un nombre fini de pics de Dirac d'oxydes activés.

L'équation de transport des distributions s'écrit :

$$\frac{\partial n_{\text{TiN}}^l}{\partial t} = -G \frac{\partial n_{\text{TiN}}^l}{\partial r} \quad (\text{G.14})$$

On remarque d'abord que cette équation appliquée à un pic de Dirac admet une solution simple par la méthode des caractéristiques :

$$r(t) = r(t_0) + G \cdot (t - t_0) \quad (\text{G.15})$$

où  $r$  est le rayon associé au pic de Dirac. Le pic se déplace donc de manière continue sur l'axe des rayons, sans que sa hauteur (la densité numérale) soit modifiée.

L'équation G.15 indique que les pics de Dirac se conservent. Ainsi, la densité totale associée au pic pourra au plus être répartie sur deux rayons discrétisés consécutifs (appelés pivots). Il s'agit dès lors de retrouver à partir de la distribution discrétisée les pics de Dirac qui la constituent, de transporter ces pics suivant l'équation G.15, puis de répartir de nouveau les pics sur les rayons discrétisés. Par cette méthode, la densité de particules se conserve parfaitement, le transport est calculé de manière analytique, et les éventuelles dissolutions peuvent être prises en compte facilement.

Typiquement, lorsqu'on dispose d'une distribution discrétisée  $(r; n_{\text{TiN}}^l)$ , on regroupe les densités inclusionnaires par « paquets » de deux pivots consécutifs  $(r_1; n_1)$  et  $(r_2; n_2)$ . À partir de deux paquets, on calcule le pic de Dirac  $(r_D; n_D)$  correspondant :

$$\begin{cases} n_D = n_1 + n_2 \\ r_D = \frac{n_1 r_1 + n_2 r_2}{n_1 + n_2} \end{cases} \quad (\text{G.16})$$

On calcule la croissance (ou décroissance) du pic de Dirac :

$$r_D(t + dt) = r_D(t) + G \cdot dt \quad (\text{G.17})$$

On calcule alors la nouvelle répartition de ce pic sur les pivots : on recherche l'intervalle dans lequel se situe le nouveau rayon :  $r_D(t + dt) \in [r_{1*}; r_{2*}]$ . On en déduit alors la nouvelle répartition en inversant le système G.16.

$$\begin{cases} n_D(t + dt) = n_{1*} + n_{2*} \\ r_D(t + dt) = \frac{n_{1*}r_{1*} + n_{2*}r_{2*}}{n_{1*} + n_{2*}} \end{cases} \quad (\text{G.18})$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} n_{1*} = n_D(t + dt) \frac{r_{2*} - r_D(t + dt)}{r_{2*} - r_{1*}} \\ n_{2*} = n_D(t + dt) - n_{1*} \end{cases} \quad (\text{G.19})$$

On applique l'équation G.19 deux par deux à tous les couples de la distribution de TiN en partant :

- du couple de plus haut rayon si  $G > 0$  ;
- du couple de plus bas rayon si  $G < 0$ .

En décroissance, lorsque le rayon  $r_D(t + dt)$  calculé devient inférieur au rayon de l'oxyde sous-jacent, alors l'ensemble des particules de ce rayon sont considérées comme totalement dissoutes et la quantité correspondante d'oxydes et de solutés est remise en solution.

## G.5 Calcul de l'avancement de la réaction de précipitation

La croissance des particules de TiN n'a lieu qu'en phase liquide. Seules les concentrations en solutés et en TiN dans cette phase seront donc concernées par cette étape. La concentration  $C_{\text{TiN}}^l(t + dt)$  est calculé par intégration de la distribution de TiN dans le liquide après son transport. On obtient ensuite l'avancement volumique de la réaction de précipitation par différence :

$$\Delta\xi = C_{\text{TiN}}^l(t + \Delta t) - C_{\text{TiN}}^l(t) \quad (\text{G.20})$$

Les concentrations en titane et azote dans le liquide sont calculées à partir de l'avancement volumique :

$$C_X^l(t + \Delta t) = C_X^l(t') + \frac{1 - (g_s + \Delta g_s)}{1 - (g_s + \Delta g_s)(1 - k)} \Delta\xi \quad (\text{G.21})$$

La fraction liquide restant constante durant cette étape, la conservation de la masse est automatiquement vérifiée par définition de l'avancement :

$$C_{\text{TiN}}^l(t + \Delta t) - C_{\text{TiN}}^l(t') = C_X^l(t + \Delta t) - C_X^l(t') \quad (\text{G.22})$$

Les concentrations dans le solide sont alors mises à jour par la relation :

$$C_X^s(t + \Delta t) = k_X C_X^l(t + \Delta t) \quad (\text{G.23})$$

Cette mise à jour permet finalement de retrouver l'équation de conservation générale :

$$\begin{aligned} & (g_s + \Delta g_s) (C_X^s(t + \Delta t) + C_{\text{TiN}}^s(t + \Delta t)) + (1 - (g_s + \Delta g_s)) (C_X^l(t + \Delta t) + C_{\text{TiN}}^l(t + \Delta t)) \\ & = g_s (C_X^s(t) + C_{\text{TiN}}^s(t)) + (1 - g_s) (C_X^l(t) + C_{\text{TiN}}^l(t)) \end{aligned} \quad (\text{G.24})$$

## G.6 Effet de l'engloutissement

Le suivi des distributions en taille des inclusions de TiN dans le liquide et dans le solide conduit à des formes de distributions assez différentes en fonction des situations. La distribution des TiN dans le solide n'est pas similaire à celle dans le liquide. L'effet de la dilution se traduit par un lissage de la distribution. La variation de la vitesse de croissance est responsable des pics observés.

Pour mieux observer ce phénomène, des essais ont été effectués avec une vitesse de croissance  $G$  imposée et une distribution d'oxydes réduites à un pic de Dirac. Le bilan matière n'est plus pris en compte, et ces tests n'ont pour objet que la compréhension des formes de distributions dans le solide.

On teste successivement les lois de vitesse suivantes :

- constante :  $G = 1 \cdot 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = G_0$
- décroissante :  $G = G_0 (1 - g_s)$
- croissante :  $G = g_s \cdot G_0$
- décroissante puis croissante :  $G = G_0 \cdot |2g_s - 1|$
- croissante puis décroissante :  $G = G_0 \cdot (1 - |2g_s - 1|)$

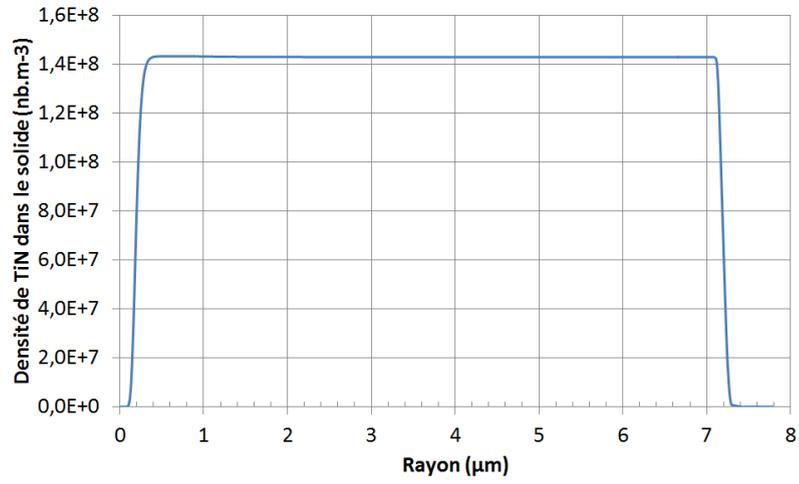
Les résultats sont regroupés dans les ensembles de figures [G.1](#) et [G.2](#).

Dans le cas d'une vitesse constante, on montre bien que la distribution finale prend la forme d'un créneau (figure [G.1\(a\)](#)) alors même que la distribution dans le liquide résiduel conserve à tout moment la forme d'un pic. Ceci vient de l'effet de dilution : chaque classe de rayon voit passer la distribution de TiN du liquide pendant la même durée. L'avancée du front de solidification vient engloutir un nombre identique de TiN pour chaque rayon. Ces TiN engloutis sont ensuite dilués au même rythme, ce qui produit une distribution finale en forme de créneau.

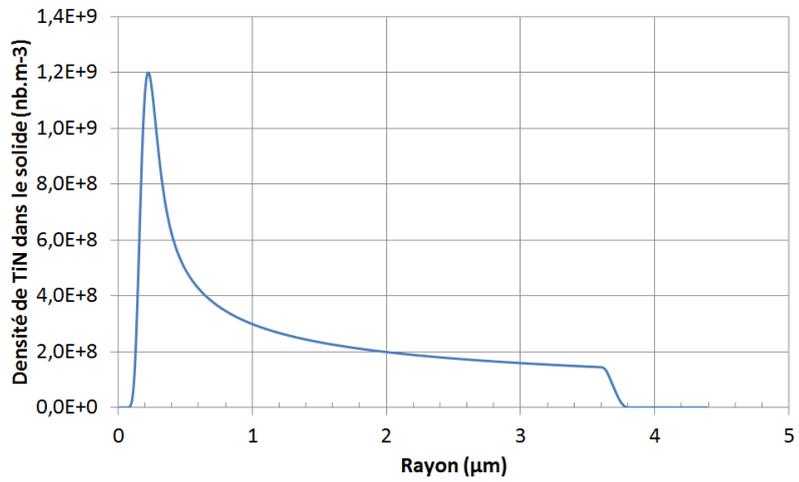
Dans le cas d'une vitesse croissante, les inclusions restant dans le liquide occupent une classe de rayon pendant un laps de temps de plus en plus court. L'avancée du front de solidification crée un déséquilibre : la dilution s'effectue sur un temps plus long pour des TiN à faible rayon plutôt qu'à grand rayon. La distribution développe un pic pour les rayons faibles (figure [G.1\(b\)](#)). Le phénomène symétrique a lieu lorsque la croissance ralentit, avec une accumulation de particules de grand rayon dans le solide (figure [G.1\(c\)](#)).

Enfin, lorsque la vitesse de croissance est d'abord décroissante puis croissante, un pic central se forme dans la distribution du solide (figure [G.2\(a\)](#)). Dans le cas symétrique où  $G$  est croissante au début, puis décroissante à partir du milieu de la solidification, on obtient deux pics, l'un placé vers les rayons faibles et l'autre vers les rayons importants (figure [G.2\(a\)](#)). Ce dernier cas est susceptible de se produire dans la réalité, la croissance étant initialement favorisée par une hausse de la sursaturation avant d'être ralentie par la consommation des solutés.

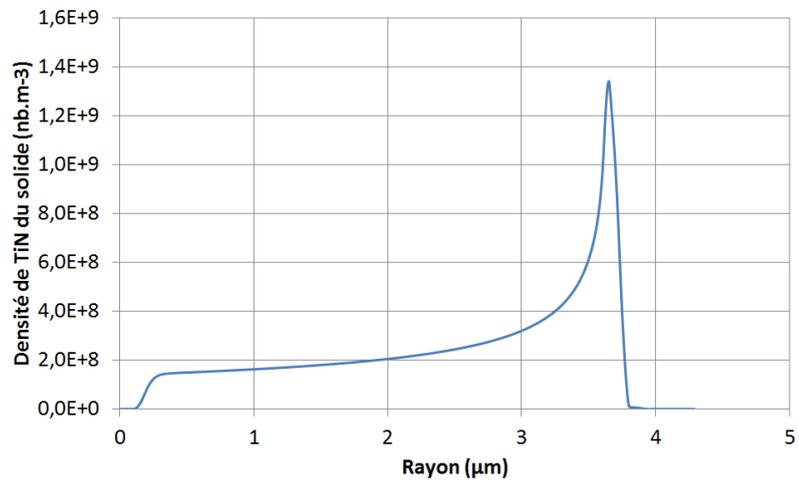
Dans les simulations présentées dans le chapitre [5](#), on se trouve généralement dans le cas où la vitesse de croissance augmente durant toute la solidification. La distribution de TiN dans le solide montre un pic sur les faibles rayons (cf. figure [5.6](#)). D'autres allures auraient pu être obtenues en augmentant notamment la variable  $k_{c0}$  qui dicte la vitesse de croissance dans le modèle.



(a)  $G$  constante

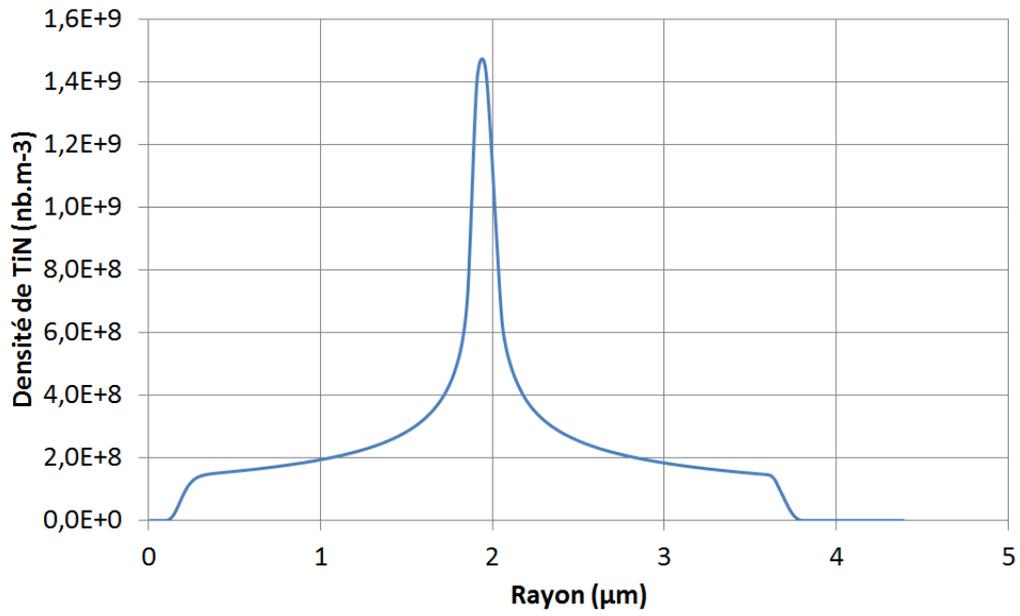


(b)  $G$  croissante

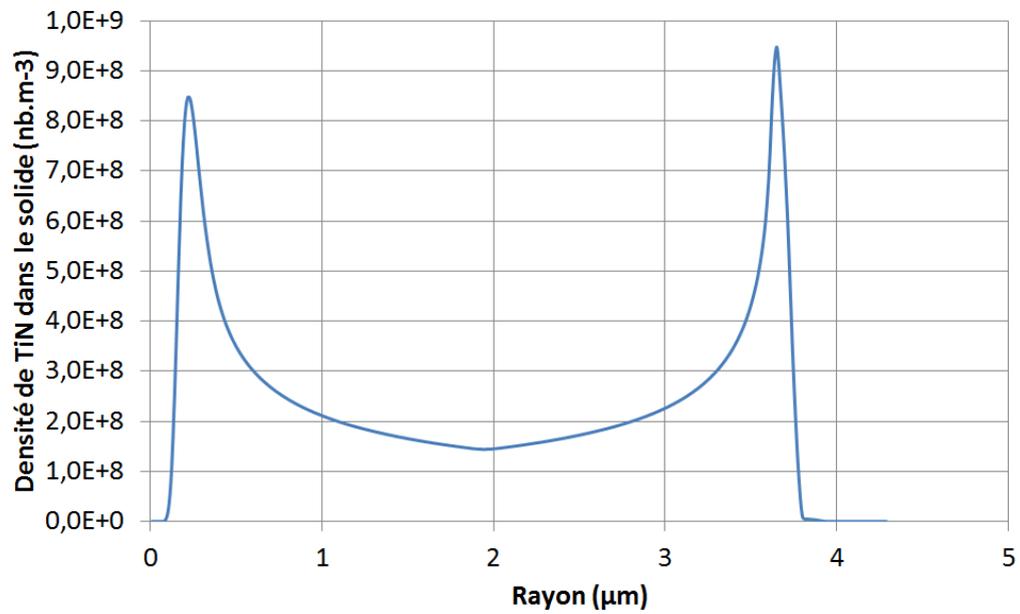


(c)  $G$  décroissante

**FIGURE G.1** – Allure de la distribution finale en taille des inclusions de TiN dans le solide pour trois lois de vitesses simples



(a)  $G$  décroissante - croissante



(b)  $G$  croissante - décroissante

**FIGURE G.2** – Allure de la distribution finale en taille des inclusions de TiN dans le solide pour deux lois de vitesses composées

## G.7 Compléments sur le modèle 0D

### G.7.1 Évolution de paramètres statistiques des distributions

Les distributions de nitrures peuvent être caractérisées par d'autres grandeurs statistiques que  $r_{97}$ . Le mode (ou valeur dominante) de la distribution désigne le rayon pour lequel la densité de particules est la plus importante. La moyenne et l'écart-type peuvent également être calculés et tracés au cours du temps (cf. figure G.3).

Ces figures confirment l'impression générale donnée par l'observation directe des distributions. Ainsi, le mode de la distribution des TiN situés dans le liquide croît au cours du temps, tandis que celui de la distribution de nitrures dans le solide est pratiquement constant (cf. figure G.3(a)). L'effet de dilution des grands nitrures est bien mis en évidence par l'étude des variations des moyennes et écart-types. On constate que le rayon moyen de la distribution des TiN dans le liquide croît bien plus rapidement que celui de la distribution dans le solide, du fait de l'arrêt de la croissance dans cette phase (cf. figure G.3(b)). En revanche, la figure G.3(c) montre que l'écart-type de la distribution dans le liquide est constant tout au long de la solidification, égal à la valeur de l'écart-type des oxydes (0,1  $\mu\text{m}$ ), tandis que celui de la distribution d'inclusions dans le solide augmente au fur et à mesure de l'engloutissement des nitrures en croissance dans le liquide, jusqu'à atteindre la valeur de 1,6  $\mu\text{m}$  (cf. figure G.3(c)). Ces résultats illustrent au passage le bon fonctionnement de notre méthode de résolution de l'équation de croissance des nitrures.

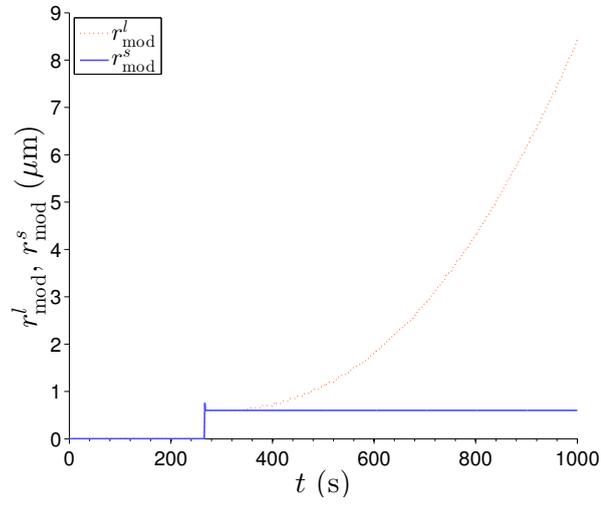
### G.7.2 Croissance de nitrures secondaires sur des nitrures primaires

Les essais de dissolution de TiN fritté dans un alliage sans titane ont montré une stabilité remarquable de ce composé, malgré des conditions thermodynamiques propices à sa dégradation (cf. annexe J). Il est donc envisageable que la redissolution d'une population de nitrures déjà constituée dans l'électrode VIM ne puisse avoir lieu dans le procédé VAR, que ce soit au niveau du film de l'électrode ou du bain liquide.

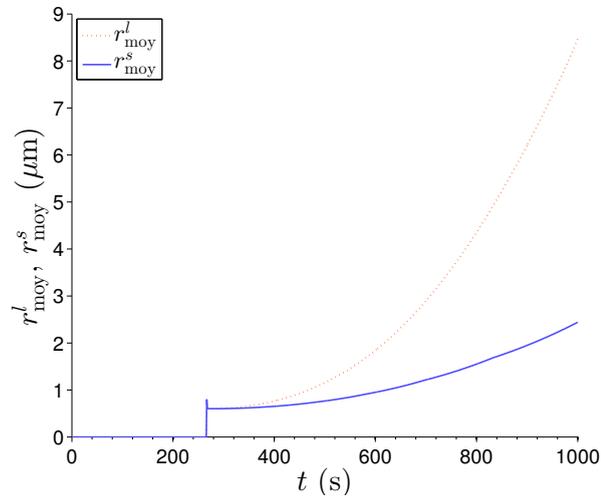
Le blocage cinétique de la dissolution peut résulter simplement du fait que la sursaturation  $S$  ne peut être inférieure à 0, alors qu'elle n'est en principe pas limitée au-dessus de 1. De ce fait, si l'évolution du rayon des nitrures reste modélisée par l'équation 5.9, la vitesse de décroissance des nitrures ne pourra pas excéder  $k_c$  en valeur absolue. Lorsque la réaction s'effectue dans le sens de la croissance, on a vu que les sursaturations pouvaient atteindre des valeurs de l'ordre de 4, ce qui se traduit par une vitesse de croissance des rayons de  $3k_c$ . Ces considérations peuvent expliquer l'apparente difficulté à dissoudre le composé, s'il conserve sa forme initiale (sphérique) et qu'il ne subit aucune fragmentation.

On fait donc l'hypothèse d'un blocage cinétique total de la réaction de dissolution, dans les conditions habituelles d'élaboration de l'alliage. Notre modèle peut être assez rapidement modifié pour prendre en compte l'impact d'une population préexistante de nitrures inertes sur la germination et la croissance d'une population secondaire d'inclusions. En effet, les nitrures primaires vont simplement servir de germes pour les nitrures secondaires. Les teneurs initiales en azote et titane doivent être ajustées en conséquence pour tenir compte de la consommation de réactifs lors de la première précipitation.

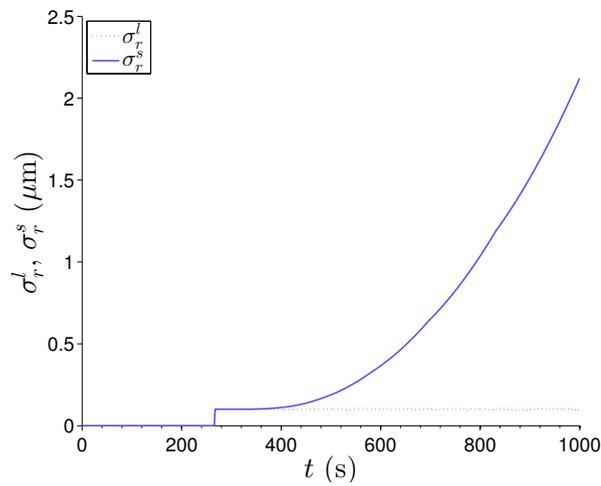
On approche par une loi log-normale la distribution finale de nitrures en phase solide de la figure 5.7 obtenue dans les conditions nominales au chapitre 5. Le rayon moyen est évalué à 2,4  $\mu\text{m}$  et l'écart-type à 2,1  $\mu\text{m}$ . Ces caractéristiques sont attribuées à la nouvelle distribution de germes



(a) Mode



(b) Rayon moyen



(c) Écart-type

**FIGURE G.3** – Évolution des caractéristiques des distributions de TiN au cours de la solidification dans les deux phases. Cas nominal.

inertes. La distribution est coupée à  $8,0\ \mu\text{m}$ , et son  $r_{97}$  initial s'établit à  $6,1\ \mu\text{m}$  (figure G.4). Les nouveaux titres massiques en azote et titane valent respectivement :  $7,5\ \text{ppm}$  et  $4492\ \text{ppm}$ . Le calcul est relancé avec ces nouveaux paramètres, pour la même durée de solidification ( $1000\ \text{s}$ ). La teneur initiale en nitrures dans le bain liquide est estimée d'après la figure 5.9(b) à  $11\ \text{ppm}$ , qui doivent être ajoutés à la teneur de TiN calculée par le code pour la précipitation secondaire.

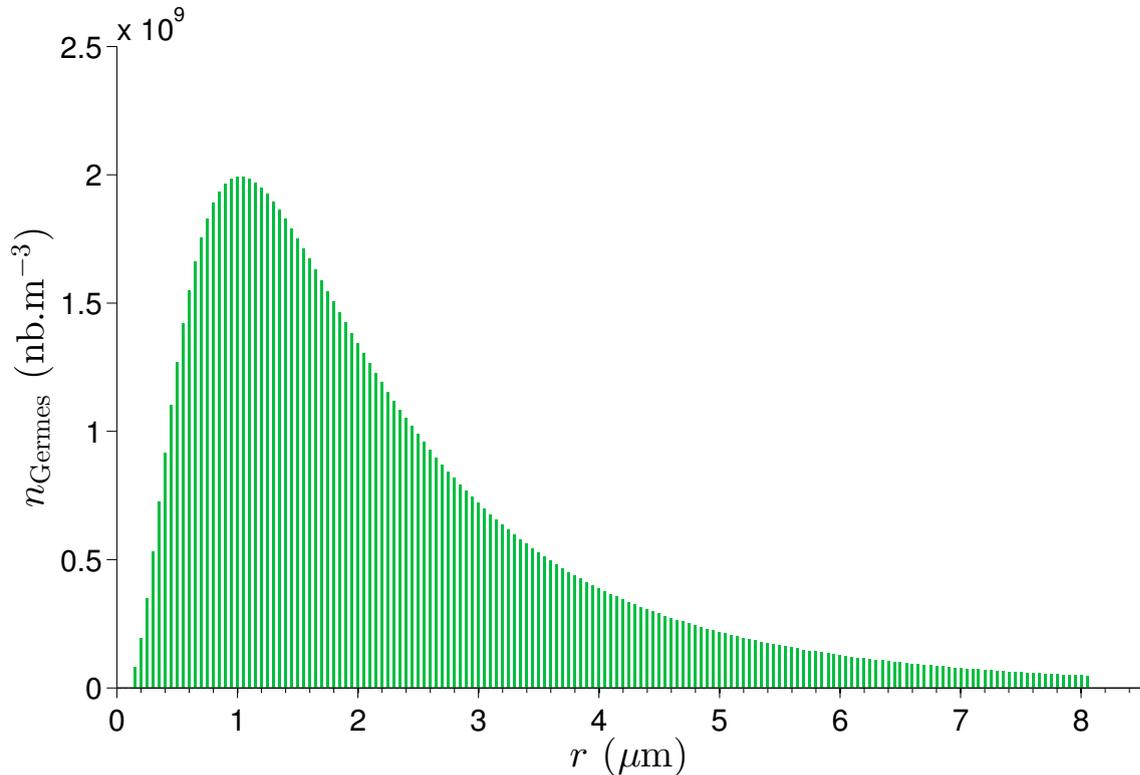
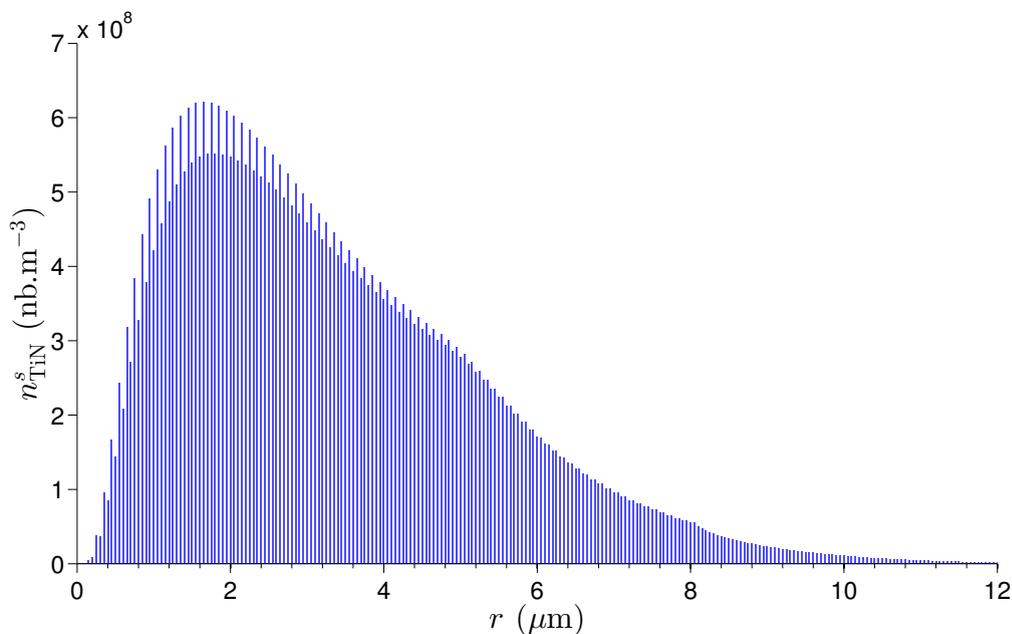


FIGURE G.4 – Distribution initiale de germes primaires

On obtient la distribution finale de la figure G.5. Par construction, la distribution des germes de la seconde précipitation (figure G.4) est bien plus étendue que celle des oxydes ayant servi à la première précipitation (figure 5.2, chapitre 5). Le passage en phase liquide sans redissolution de cette distribution de germe crée les conditions d'une poursuite de la croissance avec une distribution en phase liquide comportant dès le début des particules de taille importante. La croissance de ces nitrures s'effectue en parallèle de leur capture par le front de solidification, ce qui forme au final une nouvelle distribution de nitrures en phase solide (figure G.5). On constate une augmentation du nombre de nitrures de rayon supérieur à  $8\ \mu\text{m}$ , avec des densités tout à fait significatives jusqu'à un rayon  $10\text{-}12\ \mu\text{m}$ . Le rayon  $r_{97}^s$  final est évalué à  $7,8\ \mu\text{m}$ , soit une augmentation de  $1,7\ \mu\text{m}$  par rapport à la distribution de germes primaires.

La figure G.6 regroupe les autres informations pertinentes du calcul. On constate que l'évolution de la sursaturation est similaire avec une reprise de la précipitation un peu retardée dans le temps du fait des titres initiaux en réactifs un peu plus faibles (figure G.6(a) et G.6(b)). La valeur dominante de chacune des distributions (figure G.6(c)) suit un comportement similaire, avec dans le solide un groupement des nitrures autour des classes de faible rayon. Le rayon moyen des nitrures augmente plus rapidement dans le liquide que dans le solide, comme attendu (figure G.6(d)), tandis que l'écart-type des distributions est constant pour celle du liquide, et en croissance pour celle du



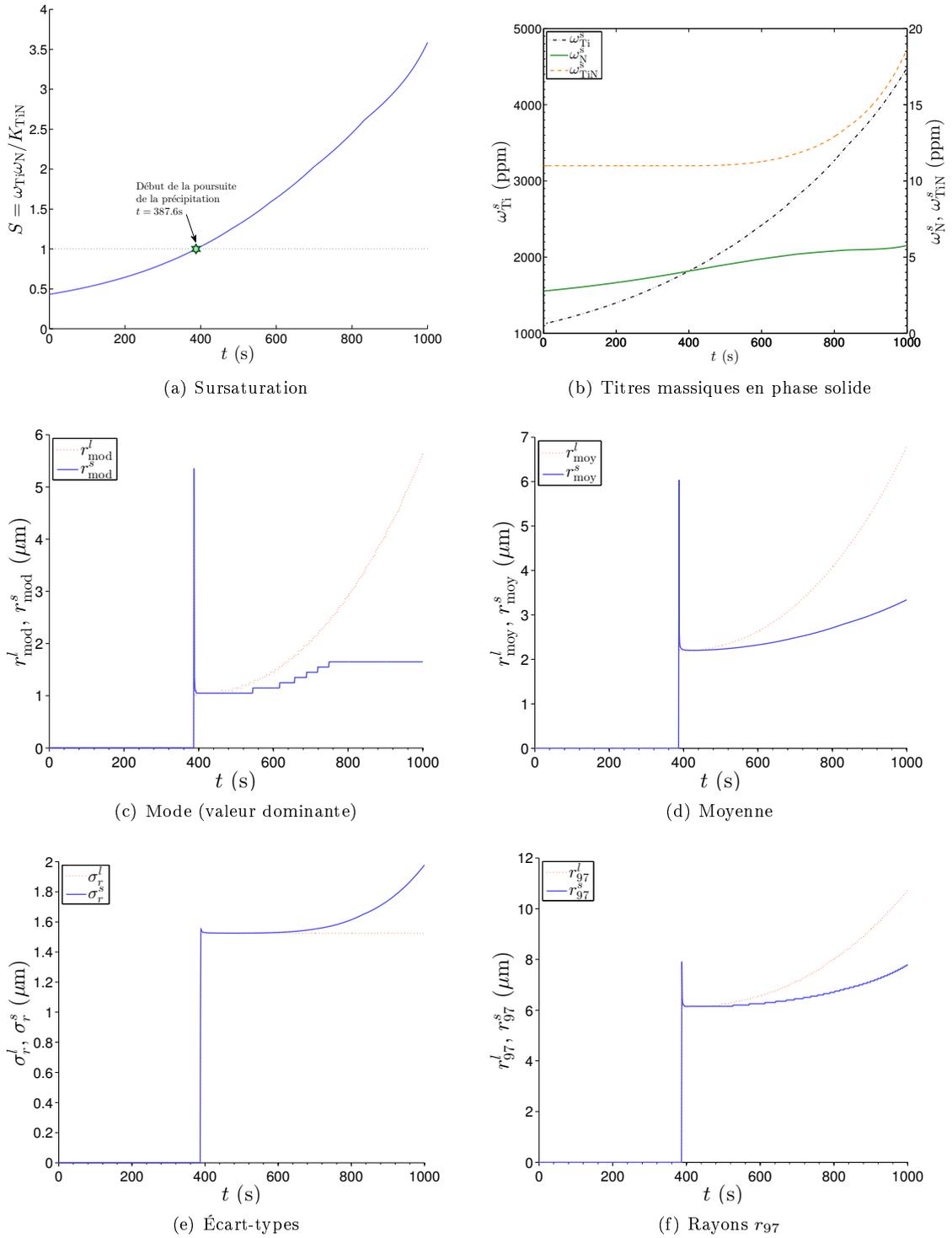
**FIGURE G.5** – Distribution finale de TiN en phase solide après deux réactions de précipitation enchaînées.

solide (figure G.6(e)). La poursuite de la croissance en phase liquide se traduit par des rayons  $r_{97}^l$  et  $r_{97}^s$  en hausse (figure G.6(f)).

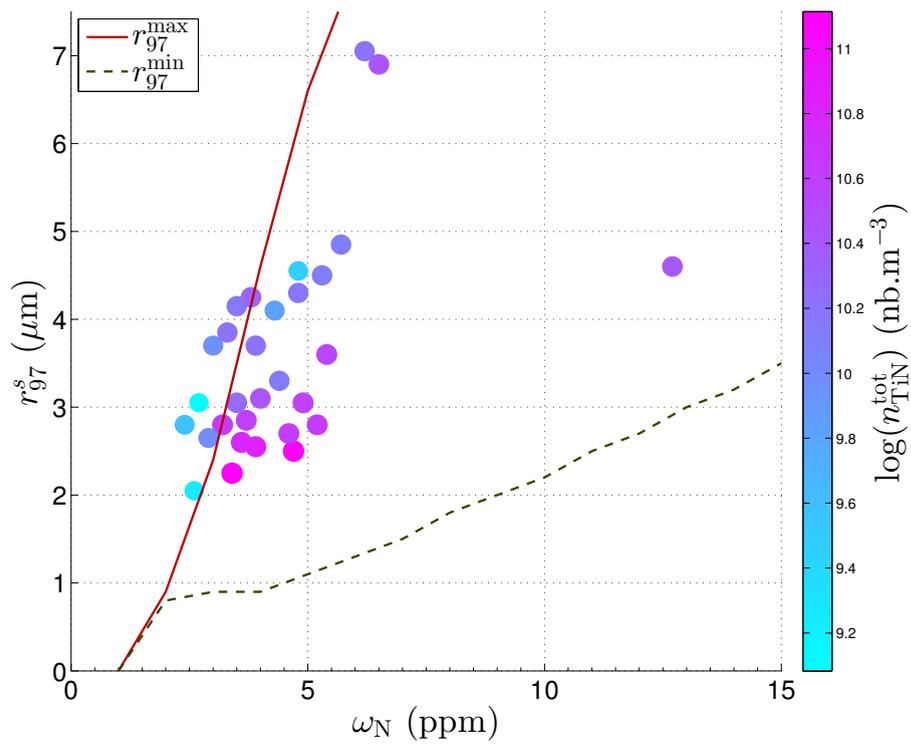
Un calcul d’enveloppe a été réalisé en tenant compte des nitrures primaires de l’électrode, supposés indissolubles. Dans un premier temps, pour une teneur donnée en azote initial, un calcul « équivalent VIM » a été effectué avec un temps de solidification de 1400s, ce qui conduit à de grandes tailles de nitrures dans l’électrode. Cette distribution a été approchée par sa moyenne et son écart-type, et réinjectée dans un calcul « équivalent VAR » pour des temps de solidification variant de 200 à 1400s. On en déduit le rayon  $r_{97}^s$  maximal qui pourra être atteint dans le lingot VAR avec la distribution issue du VIM comportant les plus grands nitrures. La répétition de cet enchaînement de calculs pour différents teneurs en azote conduit à tracer la courbe des  $r_{97}^s$  du lingot VAR en fonction de la teneur initiale en azote dans l’électrode, en trait plein rouge sur la figure G.7. De la même manière, on recherche le minimum des  $r_{97}^s$  du lingot VAR pour des temps de solidifications compris dans l’intervalle [200;1400]s en démarrant le calcul avec la distribution la moins développée des TiN issus de la solidification au VIM. On aboutit à la courbe en traits pointillés verts de la figure G.7.

Ce calcul conduit à un bon accord entre l’expérience et le modèle. Le fait de considérer l’enchaînement VIM puis VAR entraîne une croissance plus longue des nitrures, et donc une courbe  $r_{97}^{\max} = f(\omega_N^{\text{initial}})$  un peu plus redressée pour les faibles valeurs de titre massique par rapport à la figure 5.20 présentée au chapitre 5. Les approximations du modèle (notamment thermique) ne nous permettent pas de conclure plus définitivement sur la dissolution des nitrures de l’électrode dans le puits liquide. De plus, la transformation à chaud à haute température peut conduire à un effet similaire du fait des longues durées de maintien, comme cela est présenté dans l’annexe I.

La réalisation d’un calcul avec des nitrures primaires dans le code SOLAR s’avère problématique du fait de la refusion partielle de certaines mailles. Les efforts en ce sens ont donc été abandonnés.



**FIGURE G.6** – Résultats caractéristiques du calcul avec une distribution contenant initialement des germes.



**FIGURE G.7** – Comparaison des rayons maximaux expérimentaux des TiN après refusion VAR et laminage à chaud et des rayons  $r_{97}^s$  minimum et maximum prédits par le modèle 0D pour  $t_f \in [200; 1400]$ s, avec des nitrures primaires dans l'électrode.

# Annexe H

## Analyse inclusionnaire

### H.1 Caractérisation des populations d'inclusions

#### H.1.1 Principe et difficultés

Les inclusions sont caractérisées par leur nature chimique (TiN, oxyde...), leur taille, et leur morphologie. Pour décrire leur population, il est nécessaire de procéder par échantillonnage. Dans le cadre de la procédure qui lie Aperam et son client, une plaquette de 650mm<sup>2</sup> est prélevée à chaque extrémité des bobines issues du laminage. Ces plaquettes sont polies, et les inclusions détectées au MEB ou au microscope optique en utilisant un programme automatique d'analyse d'images. Ce programme classe notamment les inclusions en fonction de la taille de leur surface apparente, exprimée comme le rayon équivalent du disque de même surface. On obtient ainsi une distribution surfacique d'inclusions. Cependant, les distributions intéressantes du point de vue de la précipitation et de la propreté inclusionnaire sont les distributions volumiques.

En pratique, pour définir des tailles d'inclusions, la surface de chaque inclusion vue sous le microscope est associée à un disque équivalent dont le rayon donne une mesure de la taille de l'inclusion :  $r_{eq} = \sqrt{\frac{S_{TiN}}{\pi}}$ . Cette manière de faire ne tient pas compte du plan de coupe. Certaines inclusions de grande taille peuvent donc être comptabilisées comme de petites inclusions.

Le lien entre les mesures surfaciques et les densités volumiques n'est pas évident et fait appel au niveau théorique à des notions de géométrie projective. Cette question fait l'objet d'une note de l'IRSID [101]. Dans celle-ci, les auteurs ont simulé les densités surfaciques d'inclusions sur une coupe par rapport à une densité volumique connue. Les inclusions étaient de forme sphérique, ellipsoïde, ou cubique. Elles étaient placées de manière aléatoire dans un volume de référence dont des sections étaient extraites suivant différents plans.

Les auteurs constatent qu'à distribution volumique égale, la morphologie des objet change considérablement l'allure de la distribution surfacique. De plus, le passage 2D-3D modifie les paramètres statistiques (moyenne, écart-type) des distributions. Dans le cas des cubes par exemple, les coupes engendrent beaucoup de petites surfaces du fait de la section des sommets.

Un deuxième problème vient de la représentativité de l'échantillon par rapport à l'ensemble de la pièce. Même en imaginant que les inclusions sont réparties dans tout le lingot, la faible dimension de l'échantillon analysé peut induire des fluctuations statistiques autour de la distribution réelle. Il est capital d'évaluer ces fluctuations statistiques pour ne pas fausser le jugement sur la qualité du lingot analysé. Dans la note [101], les auteurs démontrent que « la répartition en volume ne peut

être déduite d'observations sur une centaine d'inclusions » [101, p. 8]. De plus, lorsque les classes possèdent peu d'éléments, l'erreur effectuée sur ces mesures augmente fortement. Ainsi, lorsqu'une classe possède une cinquantaine d'éléments, l'erreur statistique commise sur la taille moyenne mesurée sur une surface polie est déjà de 20% [101, p. 8]. Augmenter la taille des classes permet de diminuer les erreurs, mais on perd alors des informations sur la distribution. La discrétisation en taille doit donc être soigneusement réfléchie.

Les auteurs [101] suggèrent de calculer plutôt la moyenne des diamètres équivalents mesurés sur une surface polie, et de convertir cette moyenne surfacique en une moyenne volumique via une abaque expérimentale. Celle-ci peut être facilement obtenue par simulation à condition de faire une hypothèse sur la morphologie des précipités (sphères, cubes...). La simulation présente ici un grand avantage par rapport à l'expérience directe, car elle permet de disposer d'un grand nombre d'inclusions sans limitation de taille.

Le problème de la conversion d'une distribution surfacique en une distribution volumique intervient dans beaucoup d'autres domaines comme celui de l'analyse des roches [108]. Un géologue québécois, Higgins [109], résume les principales méthodes de mesure et les moyens de conversion. Son approche reprend essentiellement celle proposée par Saltikov [110]. Il propose également sur Internet un programme libre de traitement des données, nommé *CSDCorrection*<sup>1</sup>.

Au laboratoire de contrôle de l'aciérie, les comptages inclusionnaires optiques sont tronqués en dessous d'un diamètre de 5  $\mu\text{m}$ , du fait de la précision des mesures au microscope optique et des incertitudes sur la nature chimique des particules observées. Seuls les nitrures de plus grande taille sont référencés par le contrôle qualité, car ils sont considérés comme plus néfastes pour les propriétés en fatigue de l'alliage. Cependant, la connaissance tirée de ces comptages peut être meilleure en modélisant la distribution des nitrures par une loi statistique.

On présente dans la première section l'application de cette idée avec une loi log-normale. Cette manière de faire fournit un indicateur moins bruité que la taille maximale repérée au microscope pour évaluer l'impact des paramètres opératoires sur la propreté inclusionnaire.

La théorie des valeurs extrêmes fait l'objet de la deuxième partie de cet chapitre. On revient notamment sur les hypothèses qui la sous-tendent. Enfin la méthode de la distribution généralisée de Pareto est présentée pour information dans la dernière section.

### H.1.2 Méthode expérimentale de comptage

Les comptages inclusionnaires se font au microscope optique (au laboratoire de contrôle qualité) ou au MEB (au centre de recherche, pour des études de R&D). À l'optique, les nitrures sont repérés par leur teinte orangée. Au MEB, ils apparaissent en noir sur les images BSE, et un dosage par EDX est réalisé sur chaque particule pour confirmer sa nature chimique. Les comptages MEB sont donc certainement plus précis. En dessous d'un certain seuil, les particules ne sont plus comptées, soit du fait des limites de détection, soit du fait d'une trop grande incertitude sur la nature chimique et sur les tailles mesurées. Ce rayon seuil est actuellement de 2,5  $\mu\text{m}$  à l'optique et 1  $\mu\text{m}$  au MEB.

À l'issue d'un comptage sur une plaquette de 650 mm<sup>2</sup>, on obtient une liste d'environ 2000 particules avec leur rayon<sup>2</sup>. Pour représenter ces particules, on peut réaliser plusieurs opérations :

- ranger les  $n$  particules par rayon croissant, créer la suite des rayons  $\{r(i)\}_{i \in [1;n]}$  et donner un effectif cumulé : soit  $i \in [1;n]$ , il existe  $i$  particules détectées ayant un rayon  $r$  tel que

1. <http://depcom.uqac.ca/~mhiggins//csdcorrections.html>

2. On obtient aussi d'autres informations comme les diamètres de Féret minimum et maximum des inclusions, leurs positions spatiales...

$$r(1) \leq r \leq r(i).$$

- représenter la distribution par un histogramme : les particules sont rangées dans des classes de rayons avec un intervalle constant, typiquement 1  $\mu\text{m}$ . On représente en ordonnée soit un nombre tel que l'aire de l'histogramme soit égale au nombre de particules dans la classe (définition de l'histogramme), soit directement le nombre de particules dans la classe (diagramme en bâtons ou à tiges).

Le calcul expérimental des fréquences absolues ou cumulées est réalisable en divisant par le nombre de particules observées  $n$ . On sait cependant que du fait du seuil de détection, un nombre significatif de particules n'est pas détecté, notamment dans les comptages optiques, pour les nuances à haute propreté inclusionnaire. Le calcul de fréquences devient alors biaisé. Pour pallier cet inconvénient, nous proposons de modéliser les comptages par une loi statistique.

On utilise comme modèle une loi continue log-normale. D'autres loi continues auraient pu être utilisées, à partir du moment où leur support est semi-infini (le rayon est toujours positif) : la loi log-logistique est par exemple une autre candidate intéressante.

### H.1.3 Méthode d'ajustement des coefficients de la loi log-normale

Une loi log-normale est définie par deux paramètres  $\mu$  et  $\sigma$ . Les fonctions de densité de probabilité  $f$  et de répartition  $F$  sont les suivantes :

$$f(r; \mu, \sigma) = \frac{1}{r\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln r - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{H.1})$$

$$F(r; \mu, \sigma) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{\ln r - \mu}{\sigma\sqrt{2}}\right) \quad (\text{H.2})$$

Expérimentalement, nous n'avons accès qu'à la fin de la distribution, ce qui signifie que la fréquence cumulée expérimentale ne peut pas être directement comparée à la fonction de répartition  $F$  du modèle, car le nombre de particules réellement présentes sur la plaquette est largement supérieur au nombre de particules détectées. On écrit plutôt le modèle comme :

$$\forall i \in \llbracket 2; n \rrbracket, \quad i = n_{\text{tot}} \left( F(r(i); \mu, \sigma) - F(r(1); \mu, \sigma) \right) \quad (\text{H.3})$$

où  $n_{\text{tot}}$  désigne le nombre total de particules qui se trouvent sur la plaquette (dont beaucoup n'ont pas été détectées),  $n$  le nombre de particules détectées,  $i$  l'index de la particule dans la suite  $r(i)$  des rayons rangés par ordre croissant, et  $r(1)$  le rayon de la plus petite particule comptée.

Le problème revient donc à réaliser une optimisation sur trois paramètres  $n_{\text{tot}}$ ,  $\mu$  et  $\sigma$  de manière à estimer la meilleure fonction de répartition log-normale représentant le comptage inclusionnaire. Ce calcul est réalisé grâce à la routine « fit » de MATLAB, qui utilise une méthode des moindres carrés non linéaire. On accède ainsi à plusieurs grandeurs d'intérêt pour caractériser la propreté inclusionnaire : la densité totale volumique de nitrures, le rayon moyen des nitrures  $r_{\text{moy}}$ , leur écart-type  $r_{\text{sig}}$  et un rayon  $r_{97}$ , et le titre massique de TiN.

Ainsi, à partir de l'effectif théorique des particules présentes sur la plaquette  $n_{\text{tot}}$ , on calcule

une densité numérale surfacique et une densité volumique totale de TiN :

$$n_{\text{tot}}^s = \frac{n_{\text{tot}}}{S} \quad (\text{H.4})$$

$$n_{\text{tot}}^v = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} (n_{\text{tot}}^s)^{3/2} \quad (\text{H.5})$$

Les paramètres  $\mu$  et  $\sigma$  de la loi log-normale sont reliés au rayon moyen et à l'écart-type par les formules :

$$\begin{cases} r_{\text{moy}} = \exp\left(\mu + \frac{\sigma^2}{2}\right) \\ r_{\text{sig}} = \left(e^{\sigma^2} - 1\right) e^{(2\mu + \sigma^2)} \end{cases} \quad (\text{H.6})$$

On peut calculer un rayon maximal espéré des particules  $r_{\infty}$ , défini tel que :

$$F(r_{\infty}; \mu, \sigma) = P_{\infty} \quad (\text{H.7})$$

où  $P_{\infty} \in [0; 1]$  correspond à une probabilité de confiance : par exemple, pour  $P_{\infty} = P_{97} = 0,97$ , par définition de la fonction de répartition, 97% en nombre des TiN auront un rayon inférieur à  $r_{97}$ .

L'équation se résout ainsi :

$$F(r_{97}; \mu, \sigma) = P_{97} \quad \Leftrightarrow \quad r_{97} = \exp\left(\sigma\sqrt{2} \operatorname{erf}^{-1}(2P_{97} - 1) + \mu\right) \quad (\text{H.8})$$

où  $\operatorname{erf}^{-1}$  désigne la fonction erreur inverse.

#### H.1.4 Exemple avec une distribution arbitraire

Une distribution log-normale de particule est choisie dans MATLAB, avec comme paramètres initiaux (unités de longueur en microns) :

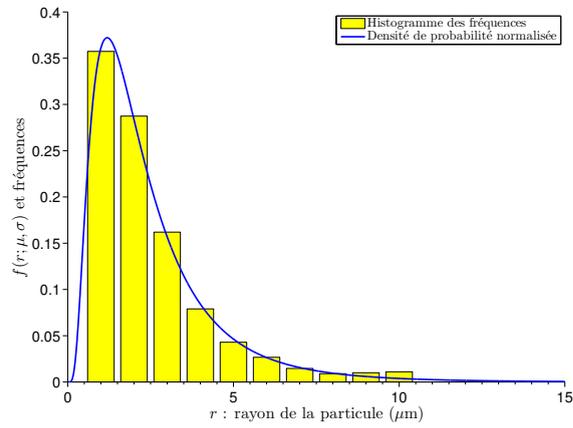
$$\begin{cases} r_{\text{moy}} = 2.5 \\ r_{\text{sig}} = 2.0 \end{cases} \quad \Leftrightarrow \quad \begin{cases} \mu = 0.6689 \\ \sigma = 0.7033 \end{cases} \quad (\text{H.9})$$

On génère aléatoirement le rayon de  $n = 3000$  particules suivant cette loi. Ces particules sont supposées être visibles sur une plaquette de  $650 \text{ mm}^2$ , ce qui donne une densité surfacique totale théorique de particules de  $3000/650 = 4,62$  particules  $\cdot \text{mm}^{-2}$ .

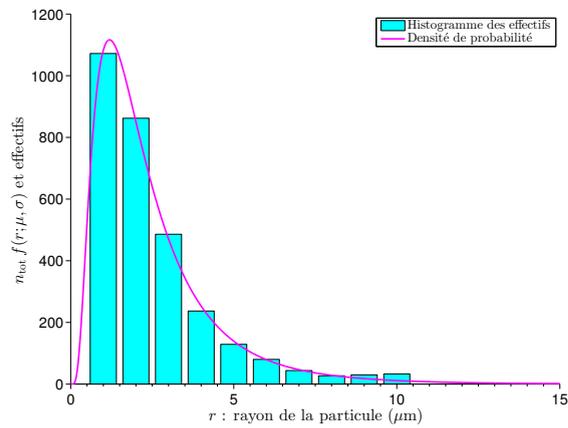
Les fonctions normalisées de densité de probabilité théorique et de répartition de la loi log-normale sont représentées sur les figures H.1. On trace également sur ces mêmes graphes un histogramme des rayons de 3000 particules et le polygone des fréquences cumulées, obtenu en classant les particules en une suite de rayons croissants  $\{r(i)\}_{i \in [1;n]}$ .

On construit alors la distribution du comptage en éliminant toutes les particules de rayon inférieur à  $2,5 \mu\text{m}$ . Sur les 3000 particules, il ne reste plus que 1066 inclusions dans le comptage. La figure H.2 donne les représentations vraies et apparentes de cette distribution.

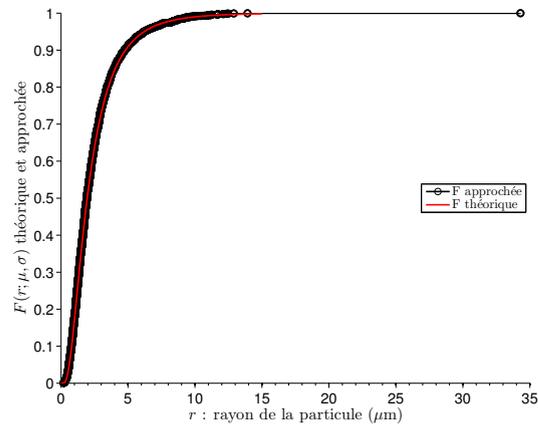
On constate sur la figure H.2 que lorsque la troncature élimine un nombre significatif de particules, les fréquences ne peuvent plus être directement calculées à partir du nombre total de particules détectées par le microscope. La réalisation d'une optimisation sur l'équation H.3 avec les trois variables  $n_{\text{tot}}$ ,  $\mu$  et  $\sigma$  prend ainsi tout son sens. Le résultat de l'optimisation est présenté sur la figure H.3. On remarque que la fréquence cumulée expérimentale n'est pas tout à fait confondue sur sa fin avec la fonction de répartition de référence, ayant servi à générer les particules. Cet écart



(a) Histogramme des fréquences et densité de probabilité normalisée

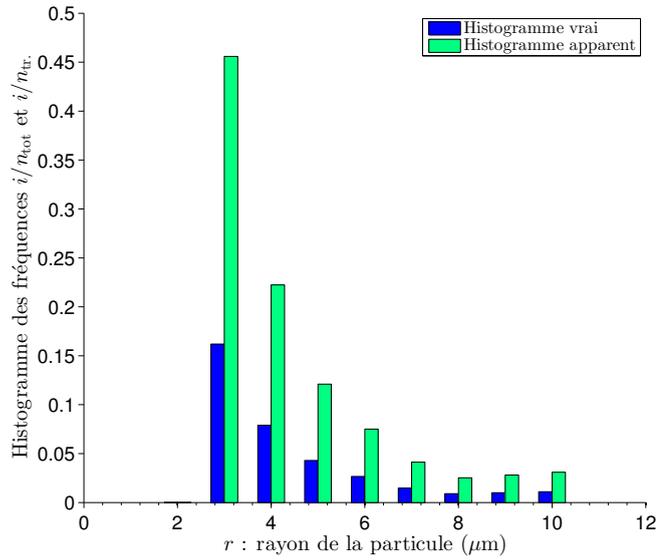


(b) Histogramme des effectif et densité de probabilité non normalisée

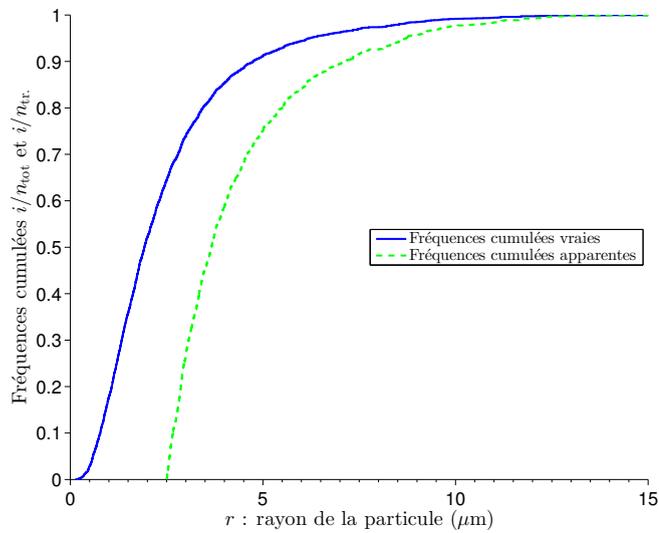


(c) Polygone des fréquences cumulées et fonction de répartition normalisée

**FIGURE H.1** – Comparaison des courbes théoriques de la loi log-normale à l'échantillonnage



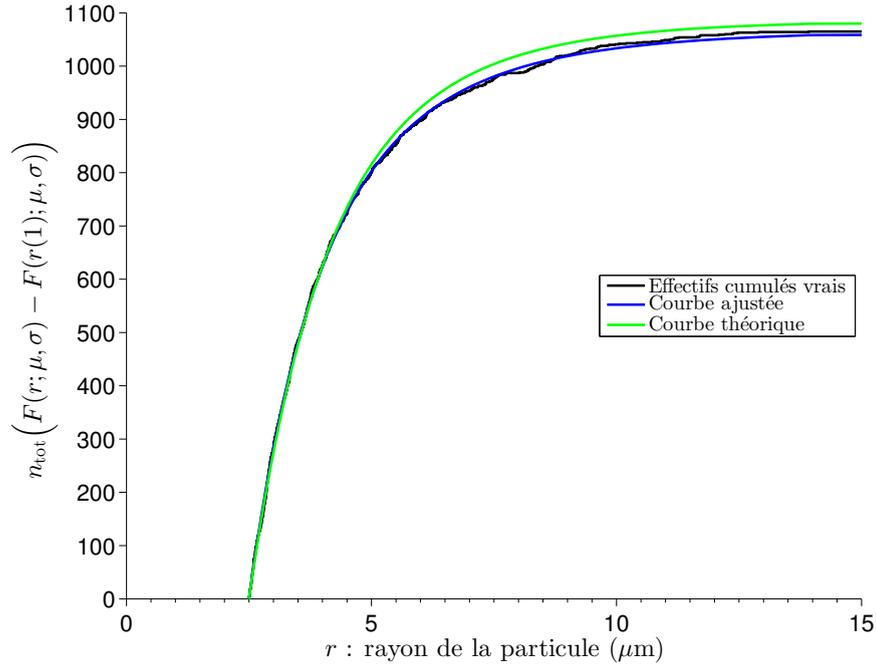
(a) Histogramme des fréquences calculées par rapport au nombre réel de particules ou au nombre de particules détectées ( $n_{\text{tr}}$ )



(b) Polygone des fréquences cumulées construit par rapport au nombre réel de particules ou au nombre de particules détectées ( $n_{\text{tr}}$ )

**FIGURE H.2** – Effet de la troncature sur le calcul des fréquences et fréquences cumulées

provient du caractère aléatoire et sera rediscuté plus loin. On peut observer une bonne concordance des fréquences cumulées et de la fonction de répartition ajustée, ce qui montre l'efficacité de l'algorithme des moindres carrés non linéaires de MATLAB.



**FIGURE H.3** – Résultat de l'optimisation sur la fonction de répartition. Décalage de la queue expérimentale de distribution par rapport à la queue théorique de la loi log-normale.

Les paramètres estimés sont les suivants :

$$\hat{n}_{\text{tot}} = 4287 \quad (\text{H.10})$$

$$\hat{\mu} = 0.3719 \quad (\text{H.11})$$

$$\hat{\sigma} = 0.8048 \quad (\text{H.12})$$

On en déduit :

$$\hat{r}_{\text{moy}} = 2.01 \text{ (au lieu de 2.50)} \quad (\text{H.13})$$

$$\hat{r}_{\text{sig}} = 1.91 \text{ (au lieu de 2.00)} \quad (\text{H.14})$$

$$\hat{r}_{97} = 7,6 \text{ }\mu\text{m} \quad (\text{H.15})$$

On peut constater que les trois variables estimées s'écartent sensiblement des valeurs théoriques de départ. Cette imprécision est due à la troncature. On visualise dans le tableau H.1 les résultats obtenus pour différents niveaux de troncature. D'après ce tableau, lorsqu'on dispose de moins de 50 % de la distribution, l'information expérimentale devient insuffisante pour retrouver la loi de distribution avec laquelle les particules ont été générées. Le niveau au-delà duquel le calcul n'a plus de sens est dépendant du nombre total de particules : pour 30 000 particules simulées au lieu de 3000, on s'approche bien des paramètres attendus (respectivement 29 510 particules au total, rayon moyen de 2,50  $\mu\text{m}$  et écart-type des rayons de 1,95  $\mu\text{m}$ ).

On insiste ici sur le fait que ce n'est pas l'optimisation qui est mauvaise, mais le rapport signal

**TABLE H.1** – Comparaison des résultats pour différents niveaux de troncature

$r$ troncature ( $\mu\text{m}$ )	Nombre de particules détectées	Fraction de particules détectées (%)	$\hat{n}_{\text{tot}}$	$\hat{r}_{\text{moy}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\hat{r}_{\text{sig}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\hat{r}_{97}$ ( $\mu\text{m}$ )
1	2468	82	2929	2,46	1,88	7
1,25	2196	73	2922	2,46	1,88	7
1,5	1928	64	3001	2,43	1,9	7
1,75	1670	56	2981	2,44	1,89	7
2	1436	48	2923	2,46	1,89	7
2,25	1237	41	3220	2,35	1,92	7
2,5	1066	36	4287	2,01	1,91	6,6
2,75	926	31	7052	1,51	1,7	5,5
3	782	26	6777	1,53	1,78	5,7
3,25	681	23	7167	1,5	1,69	5,5
3,5	580	19	6989	1,52	1,73	5,6

sur bruit qui se détériore. Avec seulement 600 particules dans la queue de distribution, un grand nombre de loi log-normales sont susceptibles d'être trouvées, la plus probable n'étant plus celle générée au début du fait du bruit. Si le nombre total de particules augmente, la représentativité de la queue de distribution située au-dessus de 2  $\mu\text{m}$  augmente. Inversement, moins il y a de particules, plus les fluctuations d'échantillonnage modifient les résultats.

En pratique, cet exemple renforce aussi l'idée selon laquelle l'observation du rayon maximal du plus grand nitrure détectée est beaucoup trop bruitée pour mettre en évidence les effets du procédé sur la propreté inclusionnaire. On peut le montrer qualitativement en générant 10 distributions de 3000 particules suivant la même loi log-normale, et en enregistrant le rayon maximal de chaque distribution. On obtient le tableau H.2, qui révèle un indicateur très fluctuant.

**TABLE H.2** – Rayon maximal parmi 3000 particules générées selon une loi log-normale identique

Numéro	$r_{\text{max}}$ ( $\mu\text{m}$ )
1	35,23
2	15,21
3	15,71
4	14,71
5	17,79
6	14,98
7	17,32
8	13,37
9	13,86
10	29,01

Une réflexion pourrait être menée sur la pertinence de travailler avec une loi de probabilité portant sur la surface totale de particules au lieu du nombre de particules. En effet, une telle approche permettrait de rendre négligeable la surface non détectée des petites particules. Cependant, le changement de variable ne conserve pas nécessairement le type de loi de probabilité. En effet, si on considère une densité de probabilité  $f_X$  de la variable aléatoire  $X$  et une fonction monotone et dérivable  $g$ , alors la variable aléatoire  $Y = g(X)$  possède une densité de probabilité qui s'écrit :

$$f_Y(y) = \left| \frac{1}{g'(g^{-1}(y))} \right| \cdot f_X(g^{-1}(y)) \quad (\text{H.16})$$

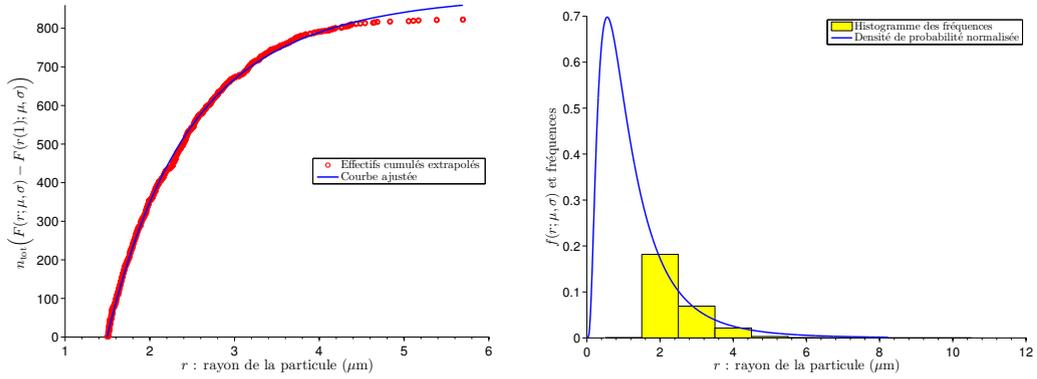
Pour la surface par exemple, on aura  $g(x) = x^2$ , ce qui donne :

$$f_Y(y) = \frac{1}{\sqrt{y}} \cdot f_X(\sqrt{y}) \quad (\text{H.17})$$

On constate sur cet exemple que si  $f_X$  est une loi log-normale,  $f_Y$  ne l'est plus. Une étude théorique partant d'un modèle probabiliste de germination des inclusions est nécessaire pour poursuivre dans cette direction.

### H.1.5 Exemple avec une distribution expérimentale réelle de TiN

Un jeu de trente comptages inclusionnaires ont été caractérisés à l'aide d'une loi log-normale. La figure H.4(a) présente un exemple d'ajustement sur une suite des effectifs cumulés croissants expérimentaux d'un comptage. Les fréquences sont ensuite calculées à partir de l'estimation de la densité totale de particules. En comparant la densité de probabilité normalisée et l'histogramme des fréquences, on se rend compte que l'ajustement se fait uniquement sur la queue de distribution (figure H.4(b)).



(a) Ajustement de la fonction de répartition sur la suite des effectifs cumulés croissants expérimentaux (b) Comparaison de la fonction densité de probabilité normalisée et de l'histogramme expérimental

FIGURE H.4 – Ajustements d'une loi log-normale sur une distribution expérimentale

La distribution expérimentale choisie compte  $n = 823$  particules de rayon supérieur à  $1,5 \mu\text{m}$  sur  $650 \text{mm}^2$ , soit  $1,3 \text{TiN} \cdot \text{mm}^{-2}$ . Le modèle conduit à un total estimé de  $n_{tot} = 2983$  particules présentes sur la plaquette, soit  $4,6 \text{TiN} \cdot \text{mm}^{-2}$ . Cette densité surfacique d'inclusions peut être transformée en une densité volumique grâce à la formule L.4 : on obtient  $1,3 \cdot 10^{10} \text{TiN} \cdot \text{m}^{-3}$ . Le rayon moyen est évalué à  $1,3 \mu\text{m}$  et l'écart-type à  $1,2 \mu\text{m}$ , ce qui situe bien la zone de comptage sur la partie droite de la distribution. Le  $r_{97}$  vaut  $4,2 \mu\text{m}$  sur cette distribution log-normale.

## H.2 Théorie des valeurs extrêmes

On considère une urne dans laquelle se trouve une population inclusionnaire **uniformément distribuée**, avec  $f_r$  la fonction densité de probabilité et  $F_r$  la fonction de répartition des tailles d'inclusions. On effectue  $n$  tirages indépendants d'échantillons dans l'urne. Pour chaque échantillon  $i$ , on détermine le rayon équivalent  $r_j$  de chaque inclusion de l'échantillon, puis on détermine le rayon maximal mesuré dans chaque échantillon :  $r_i^m = \max_j \{r_j\}$ . Du fait des fluctuations d'échantillonnage, ces rayons maximaux ne seront pas strictement identiques. On se retrouve donc avec

une collection de  $n$  rayons maximaux  $r_i^m$  qui forme une nouvelle variable aléatoire possédant une fonction de répartition  $F_{r^m}$  et une densité de probabilité  $f_{r^m}$ . On conserve en mémoire l'indice  $n$  indiquant le nombre d'échantillons qui a servi à constituer cette variable aléatoire.

En théorie, on peut dériver la fonction de répartition  $F_{r^m}$  à partir de la fonction de répartition des inclusions :

$$\Pr(r^m \leq z) = \Pr(r_1^m \leq z, \dots, r_n^m \leq z) \quad (\text{H.18})$$

$$= \Pr(r_1^m \leq z) \times \dots \times \Pr(r_n^m \leq z) \quad \text{car les échantillons sont indépendants} \quad (\text{H.19})$$

$$\Rightarrow F_{r^m} = (F_r)^n \quad (\text{H.20})$$

En pratique, on ne connaît pas la fonction de répartition  $F_r$  initiale. Cependant, le théorème de Fischer-Tippett-Gnedenko fournit une loi asymptotique. Si la fonction de distribution parente  $f_r$  est exponentiellement décroissante (ce qui est le cas pour les TiN), alors  $r^m$  tend asymptotiquement vers une distribution de Gumbel. Cette distribution possède une fonction de répartition bien connue :

$$F_{\text{Gumbel}}(x; \lambda, \delta) = \exp \left\{ - \exp \left[ - \frac{x - \lambda}{\delta} \right] \right\} \quad (\text{H.21})$$

On en conclut que la distribution des maxima  $r^m$  doit tendre vers une distribution de Gumbel lorsque le nombre d'échantillons  $n$  prélevés est suffisamment grand. On va donc faire coïncider une fonction de répartition de Gumbel (théorique) et la fonction de répartition trouvée expérimentalement  $\hat{F}_{r^m}$  en ajustant les paramètres  $\lambda$  et  $\delta$  de la loi de Gumbel. Ceci peut se faire très simplement en effectuant une régression linéaire sur la fonction de répartition expérimentale. En effet, on a :

$$x = \lambda + \delta \{ - \ln ( - \ln ( F_{\text{Gumbel}} ) ) \} \quad (\text{H.22})$$

Connaissant les caractéristiques de cette distribution, on peut ensuite l'utiliser de deux façons :

- déterminer la probabilité que le rayon maximal dépasse un rayon donné  $r_0$  :  $\Pr(r^m \leq r_0) = F_{\text{Gumbel}}(r_0; \lambda, \delta)$
- inversement, pour une probabilité donnée  $P_0$ , déterminer le rayon maximal qui sera atteint : trouver  $r$  tel que  $\Pr(r^m \leq r_0) = P_0$ , ce qui s'effectue simplement en renversant l'équation :  $r_0 = \lambda + \delta ( - \ln ( - \ln ( P_0 ) ) )$ . La quantité  $1 - P_0$  représente le risque que le rayon maximal réellement atteint dans l'urne soit en fait supérieur à celui annoncé par la loi. La probabilité  $P_0$  est appelée probabilité de confiance.

Cette méthode a été popularisée par Murakami [4] pour le contrôle inclusionnaire. Comme on le voit, toute la théorie repose sur l'hypothèse que les échantillons sont indépendants les uns des autres et qu'ils sont *tous identiquement distribués*. L'hypothèse d'indépendance paraît plausible, mais la deuxième est plus restrictive. Or, si les échantillons ne sont pas identiquement distribués, aucun argument théorique n'assure que les maxima suivent une loi de Gumbel. *Au vu des simulations réalisées grâce au logiciel SOLAR et des comptages expérimentaux, cette hypothèse n'est certainement pas vérifiée dans les lingots industriels.*

### H.3 Loi généralisée de Pareto

Une autre méthode d'analyse inclusionnaire a été développée par Atkinson et Shi [6]. Elle consiste à ne modéliser que la queue de distribution d'une valeur  $x$  supérieure à un seuil  $u$  à l'aide d'une loi généralisée de Pareto, appartenant à la famille des lois exponentielles. Le choix de la valeur du seuil  $u$  est arbitraire et doit ensuite être évalué à l'aune de l'accord entre les données expérimentales et le modèle statistique pour déterminer si effectivement, les valeurs  $x > u$  appartiennent bien à une queue de distribution qui suit une loi de Pareto.

La fonction de répartition standard de la loi de Pareto généralisée définie pour  $z = (x - u)/\sigma$  est donnée par l'équation H.23 :

$$F(z) = \begin{cases} 1 - (1 + \xi z)^{-1/\xi} & \text{si } \xi \neq 0 \\ 1 - e^{-z} & \text{si } \xi = 0 \end{cases} \quad (\text{H.23})$$

de support  $z \in \mathbb{R}^+$  si  $\xi \geq 0$  et  $z \in [0; -1/\xi]$  si  $\xi < 0$ . Dans ce dernier cas, le support n'est plus semi-infini, mais borné par 0 et  $-1/\xi$ .

La fonction densité est donnée par l'équation H.24 :

$$f(z) = \begin{cases} (\xi z + 1)^{-(\xi+1)/\xi} & \text{si } \xi \neq 0 \\ e^{-z} & \text{si } \xi = 0 \end{cases} \quad (\text{H.24})$$

Lorsque la variable aléatoire  $x$  correspond au rayon des inclusions, le seuil  $u$  est nécessairement supérieur à la limite de détection du microscope. La recherche des paramètres de la loi de Pareto s'effectue donc sur l'ensemble des données collectées par le comptage inclusionnaire, ce qui permet par exemple d'utiliser la méthode du maximum de vraisemblance pour déterminer  $\xi$  et  $\sigma$ . Le calcul peut être réalisé pour différents seuils  $u$ , jusqu'à obtenir une bonne estimation des paramètres de la loi de Pareto. Le nombre d'inclusions prises en compte doit rester suffisant pour réaliser une bonne estimation. Ce modèle de Pareto de la queue de distribution permet ensuite d'estimer une taille maximale inclusionnaire (forcément supérieure au seuil  $u$ ), pour une probabilité de confiance donnée, comme dans le cas de la méthode des valeurs extrêmes.

D'après Atkinson et Shi [6, p. 514], dans le cas des comptages inclusionnaires, le paramètre  $\xi$  de la loi de Pareto est le plus souvent négatif, ce qui conduit à une valeur maximale  $x_m$  indépassable des estimations de taille inclusionnaires, puisque  $z$  est borné par  $-1/\xi$ . On a en effet :

$$\forall x \in \mathbb{R}^+, x \leq x_m = u - (\sigma/\xi) \quad (\text{H.25})$$

Selon ces auteurs, cette situation possède un sens physique, puisque les tailles inclusionnaires sont intrinsèquement limitées par les phénomènes de décantation ou par la quantité totale de solutés disponibles. La qualité des estimations des valeurs extrêmes en est améliorée par rapport à la méthode de Murakami [4] présentée à la section précédente. De plus, la modélisation des queues de distribution par une loi de Pareto généralisée prend en compte l'ensemble des inclusions détectées (et donc la densité numérale d'inclusions) dans l'établissement de la loi de probabilité, ce que ne permet par la méthode précédente. Elle paraît donc mieux adaptée au problème du comptage inclusionnaire. On remarque cependant que, comme évoqué précédemment, cette analyse statistique ne dit rien sur la répartition spatiale des inclusions et sur l'homogénéité des populations inclusionnaires dans le lingot.



# Annexe I

## Croissance des TiN en phase solide

### I.1 Introduction

Notre travail de thèse s'est focalisé sur les phénomènes de précipitation et de croissance des TiN durant la solidification de l'alliage Durimphy, en considérant que l'évolution de la taille des précipités en phase solide était négligeable.

Cette hypothèse est acceptable dans le procédé d'élaboration à l'arc VAR. En effet, une fois la solidification effectuée, la vitesse de refroidissement du lingot est élevée. La diffusion des solutés en phase solide devient très faible, empêchant ainsi toute poursuite de la réaction de précipitation. De plus, une partie (voire la totalité) de l'azote disponible a déjà été consommée lors de la formation des inclusions pendant la solidification, ce qui diminue (voire annule) la force motrice de la réaction de croissance.

Cependant, il apparaît dans la gamme de fabrication des opérations de transformation à chaud. Les caractéristiques de ces opérations sont regroupées dans le tableau I.1. Il est loisible de penser que durant ces opérations, notamment celle du blooming, les diffusivités soient suffisamment élevées pour autoriser un transport diffusif significatif des solutés vers les inclusions de TiN et augmenter ainsi leurs tailles, si les conditions thermodynamiques s'y prêtent.

TABLE I.1 – Détail des opérations ultérieures à l'élaboration

Opération	Température (°C)	Durée
« Blooming »	1280	$2 \times 16 = 32$ h
Laminage à chaud	1230	200 min = 3,3 h
Recuits	< 1000	qq heures

Cet aspect est étudié à l'aide du logiciel DICTRA, en s'écartant un peu des réalités industrielles afin de déterminer les tendances. Une éventuelle germination de TiN secondaires en phase solide n'a pas été prise en compte et semble peu probable, car aucun précipité de TiN de taille nanométrique n'a été découvert lors de l'observation d'une lame mince de Durimphy au MET (chapitre 3).

### I.2 Résultats thermodynamiques (Thermo-Calc)

On considère dans toute la suite de cette annexe que la germination des TiN a eu lieu durant la solidification de l'alliage. Les TiN présents dans le lingot sont donc uniquement susceptibles de

croître ou de décroître, indépendamment les uns des autres. Les phénomènes de coalescence ne sont pas pris en compte. Les calculs de cinétique sont effectués en considérant connue et constante la densité surfacique de précipités observable sur un échantillon solidifié. Celle-ci est fixée dans les calculs à  $10 \text{ inclusions} \cdot \text{mm}^{-2}$ , ce qui est un peu supérieur aux valeurs habituellement constatées sur les couronnes industrielles.

En supposant que tous les précipités ont la même taille, qu'ils sont spatialement uniformément répartis dans le lingot, et qu'ils ont une géométrie sphérique, on peut remonter au volume moyen de matrice entourant chaque précipité. Notons  $R$  le rayon total du volume de métal contenant un unique TiN,  $n_S$  la densité numérale surfacique de TiN (nombre de précipités par  $\text{mm}^2$ ) et  $n_V$  la densité volumique de précipités (nombre de précipités par  $\text{mm}^3$ ). On a les relations suivantes :

$$S_{\text{moy}} = \frac{1}{n_S} \quad (\text{I.1})$$

$$S_{\text{moy}} = \pi R^2 \Leftrightarrow R = \sqrt{\frac{1}{\pi n_S}} \quad (\text{I.2})$$

$$V_{\text{moy}} = \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{1}{\pi n_S}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{I.3})$$

$$n_V = \frac{1}{V_{\text{moy}}} = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} (n_S)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{I.4})$$

Considérant  $n_S = 10 \text{ TiN} \cdot \text{mm}^{-2}$ , on en déduit le rayon équivalent du volume moyen situé autour de chaque TiN :  $R = 178 \mu\text{m}$ . Cette valeur sera utilisée dans toute la suite des calculs, tant thermodynamiques que cinétiques.

Le logiciel Thermocalc permet de déterminer la fraction volumique  $f_V$  de TiN à l'équilibre thermodynamique, pour une composition d'alliage et une température donnée. Cette fraction volumique correspond au volume occupé par les particules, rapporté au volume total du système. Elle est sans dimension. À partir de la densité surfacique ou volumique en nitrures et de la fraction volumique de nitrures, on peut remonter au rayon moyen des inclusions à l'équilibre, toujours en les considérant de taille identique. Les formules suivantes explicitent le passage d'une grandeur à une autre :

$$f_V = \frac{\frac{4}{3}\pi r_{\text{TiN}}^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{r_{\text{TiN}}^3}{R^3} \quad (\text{I.5})$$

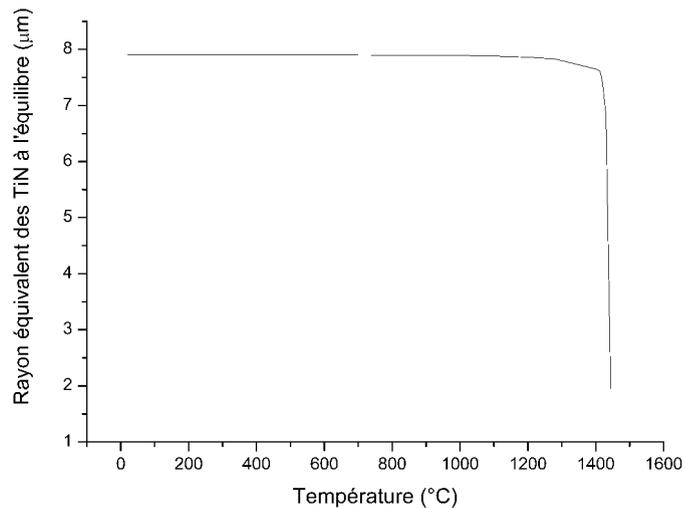
$$\Rightarrow r_{\text{TiN}} = (f_V)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{1}{\pi n_S}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.6})$$

Les résultats des calculs thermodynamiques pour un alliage Durimphy comportant 13 ppm d'azote sont regroupés dans le tableau I.2, la ligne horizontale matérialisant le passage à des températures inférieures à la température de solidus. Les valeurs sont également illustrées sur la figure I.1. La teneur en azote choisie ici pour ces calculs est environ deux fois supérieure à ce qui est couramment atteint dans les produits industriels.

On constate (figure I.1) que la fraction volumique d'équilibre est peu sensible à la température en phase solide en dessous de la température de solidus ( $1413^\circ\text{C}$ ). Cette remarque exclut de fait toute possibilité de remettre en solution les précipités par un traitement thermique. Ce résultat provient de la valeur extrêmement faible du produit de solubilité des TiN en phase solide dans le Durimphy.

**TABLE I.2** – Calculs de fractions volumiques d'équilibre de TiN avec 13 ppm d'azote total dans l'alliage Durimphy

Température (°C)	Fraction vol. d'équ.	$r_{\text{TiN}}$ équiv. ( $\mu\text{m}$ )	Phases
1444	$1,30 \cdot 10^{-6}$	2.0	L + TiN
1430	$5,63 \cdot 10^{-5}$	6.8	L + TiN
1420	$7,18 \cdot 10^{-5}$	7.4	L + TiN
1413	$7,76 \cdot 10^{-5}$	7.6	$\gamma$ + TiN
1400	$7,88 \cdot 10^{-5}$	7.7	$\gamma$ + TiN
1280	$8,44 \cdot 10^{-5}$	7.8	$\gamma$ + TiN
1230	$8,53 \cdot 10^{-5}$	7.9	$\gamma$ + TiN
1200	$8,56 \cdot 10^{-5}$	7.9	$\gamma$ + TiN
1100	$8,61 \cdot 10^{-5}$	7.9	$\gamma$ + TiN
1000	$8,63 \cdot 10^{-5}$	7.9	$\gamma$ + TiN
700	$8,68 \cdot 10^{-5}$	7.9	$\gamma$ + TiN
20	$8,69 \cdot 10^{-5}$	7.9	$\gamma + \mu + \alpha + \text{TiN} + \text{Ni}_3\text{Ti}$



**FIGURE I.1** – Équilibre de précipitation : évolution du rayon équivalent des TiN à l'équilibre thermodynamique avec la température pour une densité fixée de  $10 \text{ TiN} \cdot \text{mm}^{-2}$  et 13 ppm d'azote. Le calcul n'a pas de sens en dessous de  $667^\circ\text{C}$ , car de nouvelles phases apparaissent

La croissance pourrait en revanche être bloquée pour des raisons cinétiques. En effet, la poursuite de la réaction de précipitation nécessite un transport des solutés depuis la matrice vers le précipité. En phase solide, ce transport est uniquement diffusif. L'atome d'azote, de petite taille, diffuse dans les sites interstitiels vacants de la matrice, avec donc une mobilité importante jusqu'à des températures assez basses. Le titane, lui, diffuse en insertion par un mécanisme lacunaire.

## I.3 Calcul cinétique à température constante (DICTRA)

### I.3.1 Théorie et hypothèses

On considère une particule sphérique de TiN stœchiométrique<sup>1</sup> de rayon initial connu. La particule est plongée au centre d'une sphère de matrice austénitique (rayon  $R = 178 \mu\text{m}$ ) de composition initiale égale à celle du Durimphy. Le système est illustré figure I.2. La température de l'ensemble est maintenue constante et égale dans les deux phases. Les deux régions sont maillées suivant le rayon, avec une progression géométrique (raffinement près de l'interface).

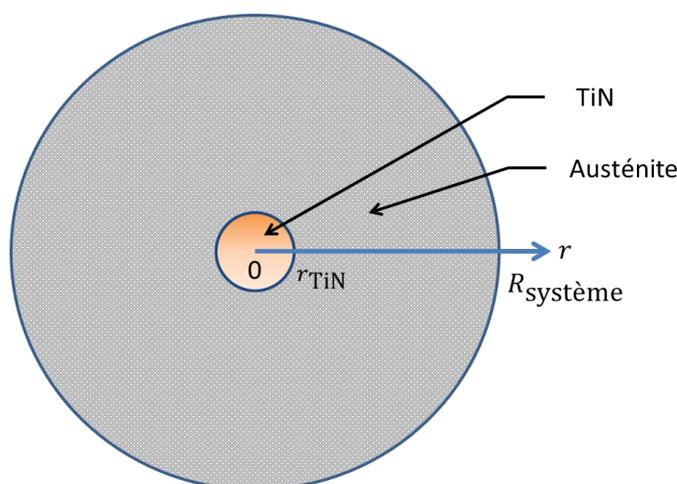


FIGURE I.2 – Schéma du système modélisé sous Dictra.

On fait l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local au niveau de l'interface, ce qui crée un gradient de concentration entre l'interface et la matrice austénitique. Celui-ci sera le moteur du transport des solutés et de la croissance de la particule.

Le transport de soluté dans le système est modélisé par la loi de Fick, dans laquelle intervient la diffusivité de chaque élément. Un bilan matière au niveau de l'interface TiN - austénite donne la variation de masse de TiN en fonction du flux de solutés, faisant ainsi évoluer le rayon de la particule de TiN. La conservation de la stœchiométrie de la phase TiN impose l'égalité des flux de titane et d'azote. L'équation de diffusion est résolue numériquement dans DICTRA avec une discrétisation sur l'axe des rayons de manière à tenir compte des variations de la diffusivité en fonction de la composition chimique locale<sup>2</sup>.

1. On introduit néanmoins de très faibles quantités des autres éléments de l'alliage (teneurs de  $10^{-10}$ ) dans la phase TiN pour les besoins du logiciel.

2. Les modèles cinétiques de Dictra sont en fait plus compliqués puisqu'ils se basent sur la mobilité des atomes dans le réseau cristallin.

### I.3.2 Hypothèses de calcul

On effectue le calcul avec les données du tableau I.3. Le rayon initial du TiN vaut 1  $\mu\text{m}$ . La teneur choisie en azote (13 ppm) est élevée par rapport aux niveaux effectivement atteints dans le procédé industriel. Ceci permet de mieux visualiser le phénomène.

TABLE I.3 – Données d'entrée du calcul « blooming »

Grandeur	Symbole	Valeur
Rayon initial du TiN	$r_{\text{TiN}}$	1 $\mu\text{m}$
Rayon de la matrice autour du TiN	$R$	178 $\mu\text{m}$
Température	$T$	1280 $^{\circ}\text{C}$
Durée	$t_f$	32 h
Teneur azote	$\omega_{\text{N}}$	13 ppm

### I.3.3 Résultats du calcul

Après 32 h de traitement à 1280  $^{\circ}\text{C}$ , le rayon de la particule est passé de 1  $\mu\text{m}$  à 6,7  $\mu\text{m}$ . L'augmentation est donc tout-à-fait significative. La figure I.3 présente l'évolution de la position de l'interface en fonction du temps.

DICTRA (2013-06-21:09.37.41) :  
UPPER INTERFACE OF REGION "TIN#1"

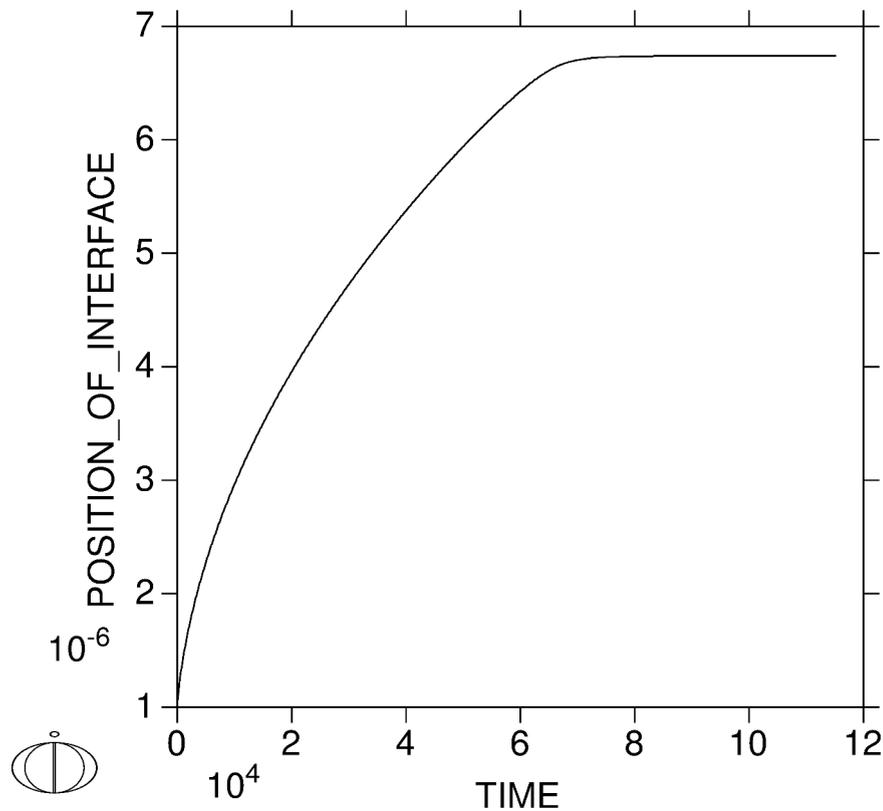
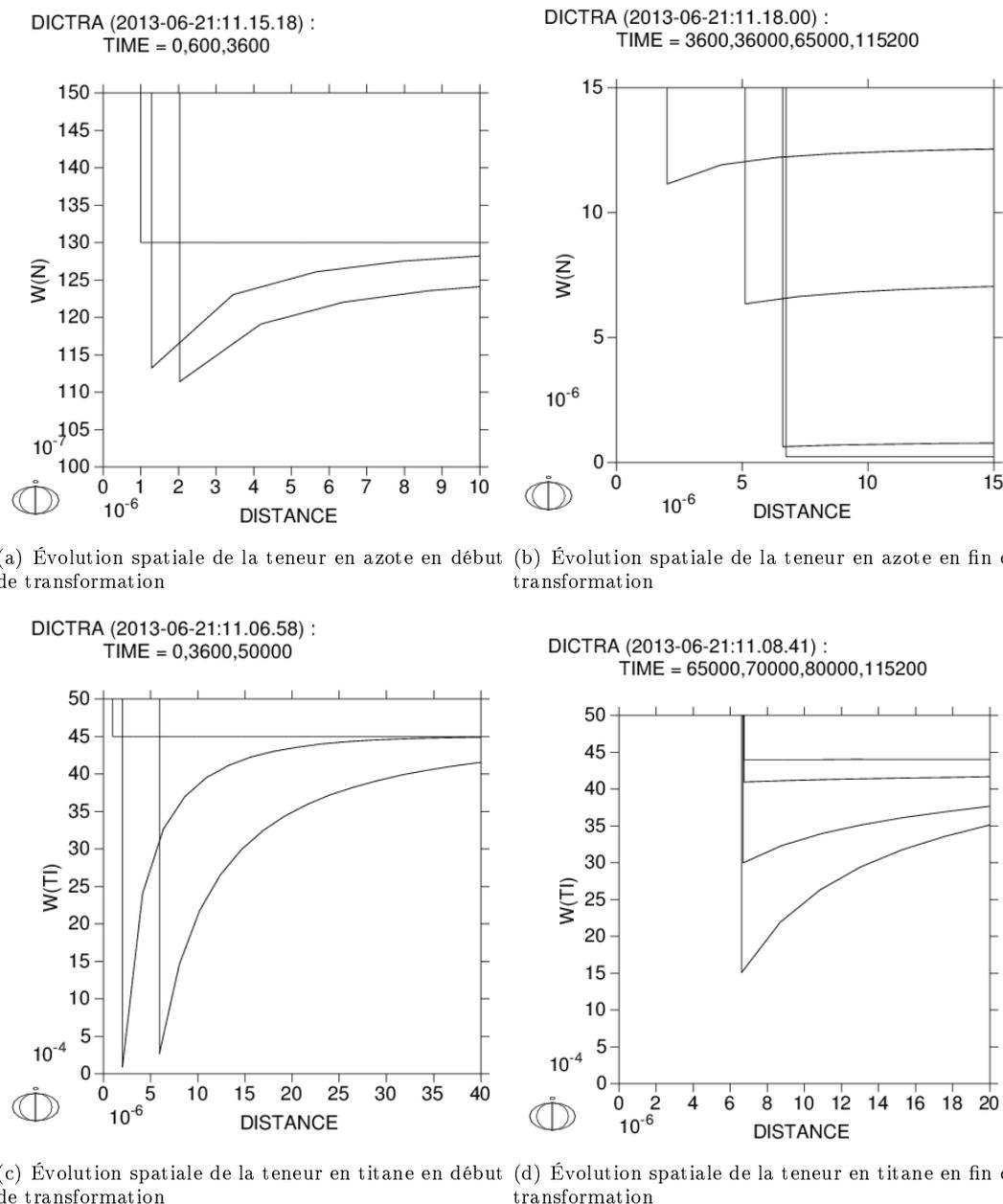


FIGURE I.3 – Accroissement du rayon du TiN au cours du temps. Unités SI.

On observe un profil en deux parties avec une croissance régulière suivie d'un palier à 6,7  $\mu\text{m}$  après environ 22 h. Ce palier correspond *a priori* à l'équilibre. Pourtant, le rayon atteint diffère des valeurs précédemment déterminées à l'équilibre (7,8  $\mu\text{m}$ , tableau I.2). Aucune explication n'a été trouvée à ce décalage.

Pour mieux comprendre comment se déroule le mécanisme de diffusion, on trace les champs des teneurs massiques en titane et en azote à différents instants (figure I.4). Les échelles des axes sont adaptées de manière à pouvoir visualiser les courbes sur la même figure.



**FIGURE I.4** – Teneurs en azote et en titane dissous autour de l'inclusion au cours de sa croissance. Visualisation des couches limites, puis de l'installation de l'équilibre. Unités SI.

Pour l'azote comme pour le titane, on observe bien la mise en place d'une couche limite de diffusion au fur et à mesure que la réaction consomme les solutés autour de la particule. En fin

de réaction, les teneurs massiques sont pratiquement constantes et égales aux teneurs à l'équilibre dans toute la matrice austénitique. Dans les phases initiales au contraire, la teneur à l'interface est :

- largement inférieure à la teneur d'équilibre pour le titane (elle est proche de 0) ;
- largement supérieure à la teneur d'équilibre pour l'azote (elle est proche de la teneur initiale de 13 ppm fixée au loin).

Les teneurs à l'interface sont donc bien ajustées par le modèle de manière à obtenir un flux égal d'azote et de titane. *La diffusivité du titane étant largement plus faible que celle de l'azote, c'est le transport de cet élément qui pilote la vitesse d'ensemble de la réaction.*

La couche limite finit par atteindre le bord externe du système. À partir de ce moment, la concentration au loin dans la matrice commence à diminuer. Ce phénomène intervient plus vite pour l'azote car sa diffusivité est bien plus élevée que celle du titane. On constate ensuite une homogénéisation des teneurs en solutés dans toute la région austénitique.

À la fin du calcul, les teneurs en azote et en titane ont atteint leur valeur d'équilibre. Le ralentissement de la croissance du rayon du TiN s'explique par la diminution des gradients et par le fait que la masse évolue comme  $r^3$  : pour une même augmentation de masse, l'augmentation de rayon correspondante est de plus en plus faible :

$$dr = \frac{1}{4\pi\rho_{\text{TiN}}r^2} dm \quad (\text{I.7})$$

## I.4 Étude paramétrique

### I.4.1 Teneurs en azote et en titane

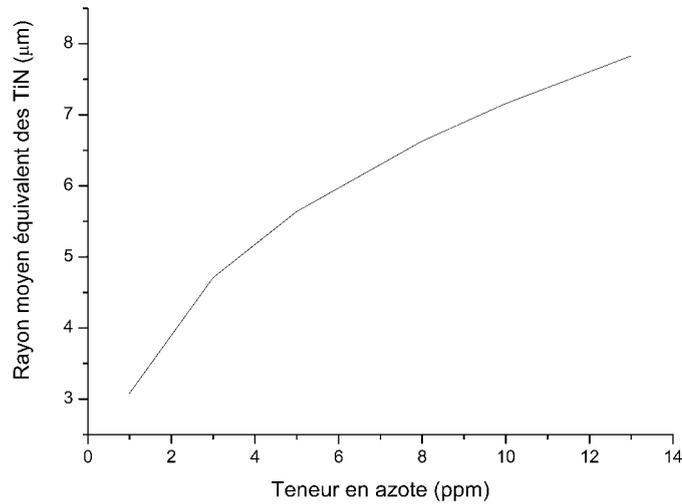
#### Influence sur l'équilibre thermodynamique

Les calculs précédents ont tous été conduits pour des teneurs en azote et en titane dissous de 13 ppm et 4500 ppm, respectivement. L'effet d'une diminution des teneurs en azote et dans une moindre mesure en titane sur le rayon moyen équivalent des TiN à l'équilibre est reporté dans le tableau I.4, la densité restant fixée à 10 inclusions · mm<sup>-2</sup> et la température à 1280 °C.

**TABLE I.4** – Fraction volumique d'équilibre et rayon équivalent moyen des TiN à l'équilibre à 1280 °C pour différentes compositions

$\omega_{\text{N}}$ (ppm)	$\omega_{\text{Ti}}$ (ppm)	Fraction volumique d'équilibre	Rayon équivalent ( $\mu\text{m}$ )
13	4500	$8,4 \cdot 10^{-5}$	7.8
10	4500	$6,5 \cdot 10^{-5}$	7.2
8	4500	$5,1 \cdot 10^{-5}$	6.6
5	4500	$3,2 \cdot 10^{-5}$	5.6
3	4500	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4.7
1	4500	$5,2 \cdot 10^{-6}$	3.1
8	4500	$5,1 \cdot 10^{-5}$	6.6
8	4400	$5,1 \cdot 10^{-5}$	6.6
8	4300	$5,1 \cdot 10^{-5}$	6.6

On constate que la légère diminution de la teneur en titane (deuxième partie du tableau) n'a aucune influence sur la fraction volumique d'équilibre de TiN. En revanche (cf. figure I.5), une diminution de la teneur en azote abaisse considérablement la fraction volumique d'équilibre, ce qui se traduit par un rayon moyen des inclusions beaucoup plus faible : on passe de 7,8  $\mu\text{m}$  à



**FIGURE I.5** – Influence de la teneur en azote sur le rayon équivalent moyen des TiN à l'équilibre

3,1 µm lorsque la teneur en azote vaut 1 ppm. Ceci s'explique simplement en écrivant le quotient réactionnel de la réaction de formation des nitrures et la constante d'équilibre :

$$Q_{\text{TiN}} = \frac{1}{\gamma_{\text{Ti}}\omega_{\text{Ti}} \cdot \gamma_{\text{N}}\omega_{\text{N}}} \quad \text{et} \quad K_{\text{TiN}}(T) = \frac{1}{\gamma_{\text{Ti}}\omega_{\text{Ti}}^{\text{eq}} \cdot \gamma_{\text{N}}\omega_{\text{N}}^{\text{eq}}} \quad (\text{I.8})$$

L'expression du quotient réactionnel (équation I.8) indique que le titane et l'azote jouent un rôle équivalent. La teneur en titane est fixée par les spécifications de l'alliage et ne peut être fortement diminuée, alors que la teneur en azote peut être la plus faible possible : les variations envisageables sont bien plus importantes (facteur 5 entre 10 ppm et 2 ppm par exemple). C'est donc bien la teneur en azote résiduel qui contrôle la fraction volumique d'équilibre et la taille moyenne des TiN à l'équilibre, pour une densité de TiN donnée.

### Influence sur la cinétique

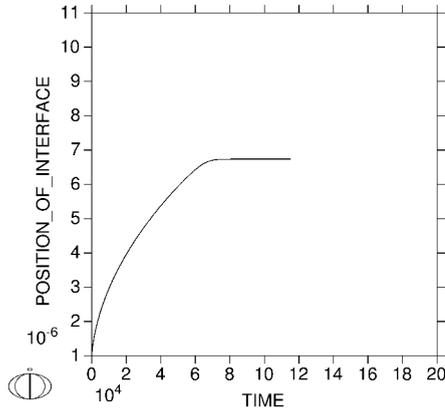
On se place à différentes teneurs en azote dissous, et on effectue le calcul cinétique de croissance des TiN dans les conditions de la transformation à chaud. La figure I.6 montre l'augmentation de rayon des TiN durant 32 h en fonction de la teneur en azote. Les échelles sont identiques de manière à pouvoir directement comparer les graphiques.

Logiquement, plus la teneur en azote est élevée, plus le rayon final des TiN obtenu est important. La croissance du rayon est également d'autant plus rapide que la sursaturation initiale est importante. On remarque que le palier est systématiquement atteint après quelques heures.

### I.4.2 Influence de la température sur la croissance

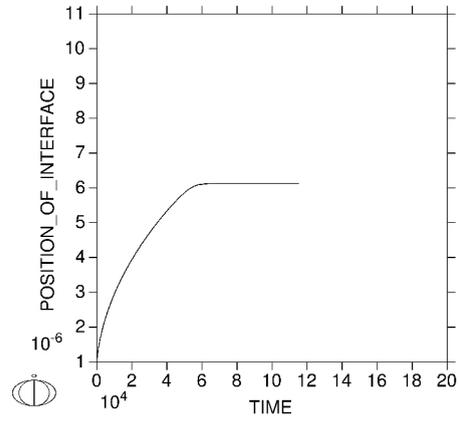
La figure I.7 regroupe les courbes d'évolution du rayon de la particule de TiN en fonction du temps pour trois températures différentes. On constate logiquement que la diffusion est plus lente lorsque la température diminue, sans pour autant conduire à un blocage significatif de la croissance du précipité à 1230 °C.

DICTRA (2013-06-26:18.59.47) :  
UPPER INTERFACE OF REGION "TIN#1"



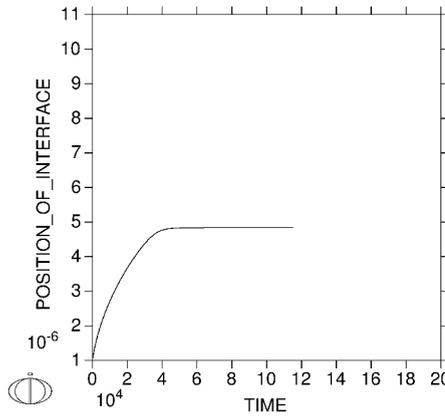
(a) 13ppm N

DICTRA (2013-06-26:18.56.51) :  
UPPER INTERFACE OF REGION "TIN#1"



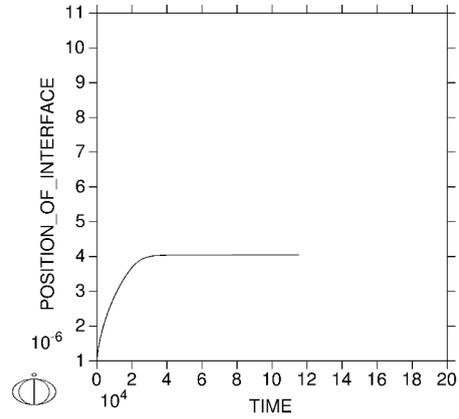
(b) 10ppm N

DICTRA (2013-06-26:18.57.36) :  
UPPER INTERFACE OF REGION "TIN#1"



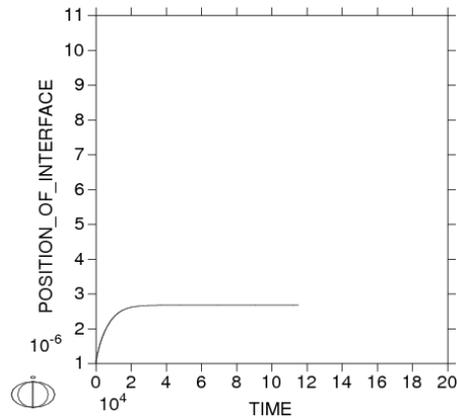
(c) 5ppm N

DICTRA (2013-06-26:18.58.27) :  
UPPER INTERFACE OF REGION "TIN#1"



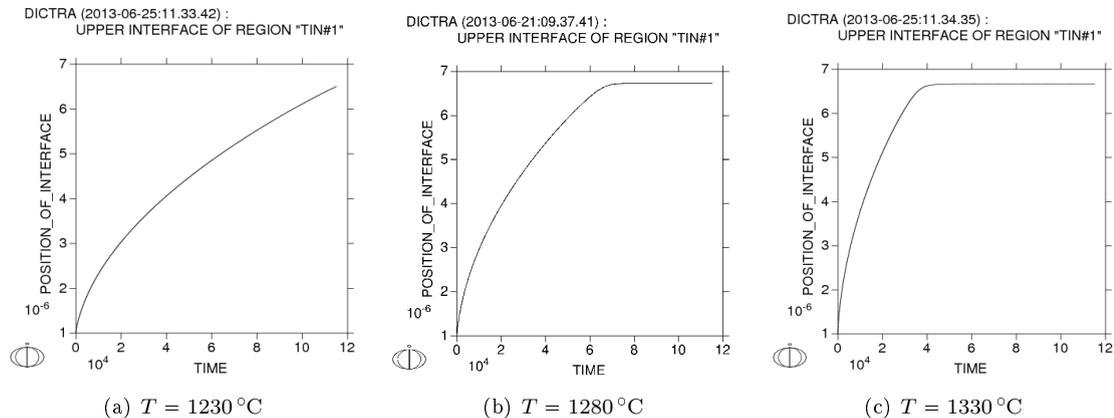
(d) 3ppm N

DICTRA (2013-06-27:17.05.51) :  
UPPER INTERFACE OF REGION "TIN#1"



(e) 1ppm N

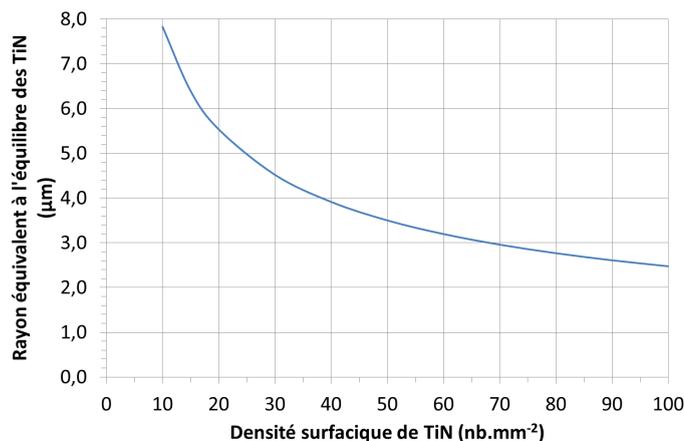
**FIGURE I.6** – Évolution du rayon des TiN au cours du temps. Influence de la teneur en azote initialement présente dans l'acier. 55 h de maintien (les temps sont exprimés en secondes et les rayons en mètres sur les figures).



**FIGURE I.7** – Croissance du TiN pour 3 températures. Mise en évidence du blocage cinétique de la réaction à basse température.

### I.4.3 Influence de la densité de nitrures

Augmenter le nombre de germes permet de répartir la masse de nitrures devant précipiter sur un plus grand nombre de particules, ce qui diminue la valeur de  $R$  (équation I.2), d'où au final des tailles de nitrures plus faibles. La fraction volumique d'équilibre est indépendante de la densité de germes et vaut toujours  $8,4 \cdot 10^{-5}$  pour 13 ppm d'azote initial. Le rayon suit une loi en  $1/\sqrt{n_s}$  (équation I.6) qui se traduit par un rapprochement asymptotique de la courbe vers l'axe des abscisse, comme la figure I.8 le montre bien. Au niveau cinétique, l'équilibre thermodynamique est également plus rapidement atteint car les distances que les solutés doivent parcourir par diffusion diminuent. L'uniformité de la répartition spatiale des précipités est cependant importante pour bénéficier au maximum de l'augmentation de la densité numérale de particules.



**FIGURE I.8** – Évolution du rayon équivalent à l'équilibre des TiN en fonction de la densité surfacique de TiN.  $T = 1280 \text{ °C}$ . Initialement,  $\omega_N = 13 \text{ ppm}$ .

## I.5 Conclusion

La transformation à chaud du lingot en bloom s'effectue à haute température durant plusieurs heures. À cette température, la diffusion de l'azote et du titane est suffisamment rapide pour

permettre la poursuite de la réaction de précipitation des nitrures de titane, sous réserve que l'équilibre de précipitation ne soit pas atteint dès la fin de la solidification.

Les paramètres influençant la taille finale des TiN sont donc essentiellement :

- la teneur initiale en azote ;
- la densité volumique de TiN ;
- la répartition spatiale des nitrures dans le lingot VAR.

Une expérience a été réalisée à Imphy au CRPC par V. Perrin-Guérin et Ph. Guichard en plaçant un échantillon prélevé sur un lingot VAR dans un four de traitement thermique durant 30 h. Un comptage inclusionnaire a été réalisé avant et après traitement thermique. L'oxydation superficielle de la plaquette échantillon a été éliminée par un polissage avant le deuxième comptage. L'augmentation observée des tailles inclusionnaires est inférieure à la précision des mesures (de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ ). Ceci indique qu'actuellement, au niveau industriel, la croissance des inclusions de TiN en phase solide durant le blooming reste probablement marginale du fait des faibles teneurs en azote libre disponibles après la précipitation des inclusions pendant la solidification du lingot VAR.

## Remerciements

Tous les calculs Dictra et leur interprétation ont été effectués avec l'aide de Vladimir Esin, post-doctorant à l'JLL dans l'équipe 303 (microstructures et contraintes) et maintenant chercheur au centre des matériaux de l'école des mines de Paris.



## Annexe J

# Expériences de dissolution de TiN

### J.1 Dissolution d'une pastille de TiN au four VIM

L'expérience consiste à immerger une sphère de TiN fritté stœchiométrique dans un bain liquide de Durimphy de composition modifiée : base fer, 18%Ni, 9%Co, 5%Mo, sans titane. Le suivi de la cinétique de dissolution s'effectue par prélèvements successifs de métal liquide pour déterminer la composition chimique du bain au fil du temps. La connaissance des teneurs en titane et en azote libre dans le bain doivent permettre de suivre l'avancement de la réaction chimique.

On détaille dans un premier temps le protocole expérimental. Un calcul thermodynamique permet de s'assurer que la dissolution est possible dans les conditions de l'expérience. On expose enfin les différents modèles qui seront utilisés pour traiter les résultats et déterminer la cinétique de dissolution des TiN.

#### J.1.1 Protocole expérimental

10 kg d'alliage ont été élaborés à Imphy avec la composition suivante (Durimphy sans titane) : base fer, 18%Ni, 9%Co, 5%Mo. À l'instant initial, le métal est liquide, et sa température stabilisée à 1550°C. Cette température correspond à peu près à la température de travail au four VIM industriel, et est maintenue constante tout au long de l'expérience. Un échantillon est prélevé avant le début de l'expérience afin de garantir la composition chimique initiale du bain.

Le four VIM est placé sous vide dynamique primaire (pression d'environ 0,1 mbar). Ceci doit permettre de maintenir une teneur en azote la plus faible possible. Une agitation importante du bain par les forces électromagnétiques est préférable afin d'homogénéiser au mieux le liquide.

À l'instant initial, une pastille de TiN fritté est introduite dans le bain via le sas. Le TiN flotte en surface du bain, de sorte que seule sa surface inférieure est susceptible de réagir en contact avec le métal liquide. Un prélèvement du métal liquide par crayons pré-vidés est effectué à intervalles réguliers. L'ensemble de l'expérience dure 1 h.

Les crayons sont caractérisés chimiquement : on mesure leur teneur globale en Ti et en N par ICP et IGA, respectivement. À partir de ces analyses, connaissant également la pression partielle en azote (assimilée à la pression totale régnant au dessus du bain) et la géométrie de la partie immergée du TiN, on peut prédire la cinétique de dissolution du TiN. En fin d'expérience, la pastille de TiN peut être récupérée au moyen d'une canne.

### J.1.2 Calcul thermodynamique préliminaire de dissolution

Les données nécessaires au calcul thermochimique sont regroupées dans le tableau J.1. La constante thermodynamique de solubilité des nitrures est tirée de l'article [69]. On considère une pastille cylindrique de rayon initial connu, totalement plongée dans le bain.

TABLE J.1 – Données du problème

Nom	Grandeur	Valeur
Masse du lingot	$m_{\text{acier}}$	10 kg
Masse volumique de l'acier	$\rho_{\text{acier}}$	$7,8 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Masse molaire Ti	$M_{\text{Ti}}$	$47,9 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse molaire N	$M_{\text{N}}$	$14 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse volumique du TiN	$\rho_{\text{TiN}}$	$5,22 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Température	$T$	$1550 \text{ }^\circ\text{C} = 1823,15 \text{ K}$
Produit de solubilité	$K_{\text{TiN}}$	$\log_{10} K_{\text{TiN}\%} = -15780/T + 5,63$

Le produit de solubilité est calculé à la température de travail (1550 °C) :

$$K_{\text{TiN}\%} = 10^{-\frac{15780}{T} + 5.63} = 9,4 \cdot 10^{-4} \quad (\text{J.1})$$

Comme on préfère par la suite raisonner avec les titres massiques vrais, on multiplie cette constante par  $10^{-4}$ . Cela donne :

$$K_{\text{TiN}} = 9,4 \cdot 10^{-8} \quad (\text{J.2})$$

#### Systeme fermé

La réaction de dissolution libère 1 mole de Ti et 1 mole de N pour 1 mole de TiN consommée. En notant  $\xi'_{\text{eq}}$  l'avancement volumique de la réaction à l'équilibre, et en négligeant les coefficients d'activité, on a :

$$K_{\text{TiN}} = \omega_{\text{Ti}} \cdot \omega_{\text{N}} \quad (\text{J.3})$$

$$= \xi'_{\text{eq}} \frac{M_{\text{Ti}}}{\rho_{DY}} \cdot \xi'_{\text{eq}} \frac{M_{\text{N}}}{\rho_{\text{acier}}} \quad (\text{J.4})$$

$$= (\xi'_{\text{eq}})^2 \frac{M_{\text{Ti}} M_{\text{N}}}{\rho_{DY}^2} \quad (\text{J.5})$$

$$\Rightarrow \xi'_{\text{eq}} = 92,5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \quad (\text{J.6})$$

On peut calculer les titres massiques à l'équilibre :

$$\omega_{\text{Ti}}^{\text{eq}} = \xi'_{\text{eq}} \cdot \frac{M_{\text{Ti}}}{\rho_{\text{acier}}} = 568 \text{ ppm} \quad (\text{J.7})$$

$$\omega_{\text{N}}^{\text{eq}} = \xi'_{\text{eq}} \cdot \frac{M_{\text{N}}}{\rho_{\text{acier}}} = 166 \text{ ppm} \quad (\text{J.8})$$

La réaction de dissolution consomme finalement :

$$\xi_{\text{eq}} = \xi'_{\text{eq}} \cdot V_{DY} = \xi'_{\text{eq}} \cdot \frac{m_{\text{acier}}}{\rho_{\text{acier}}} = 1,19 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \quad (\text{J.9})$$

On peut en déduire la variation de masse pour chaque élément dans le bain d'acier :

$$\Delta m_{\text{Ti}} = \xi_{\text{eq}} \cdot M_{\text{Ti}} = 5,68 \text{ g} \quad (\text{J.10})$$

$$\Delta m_{\text{N}} = \xi_{\text{eq}} \cdot M_{\text{N}} = 1,66 \text{ g} \quad (\text{J.11})$$

$$\Delta m_{\text{TiN}} = -\xi_{\text{eq}} \cdot M_{\text{TiN}} = -7,34 \text{ g} \quad (\text{J.12})$$

Si initialement la masse de TiN est supérieure à 7,34 g, alors l'équilibre pourra être atteint. Dans le cas contraire, la réaction de dissolution sera totale et l'avancement limité par la masse initiale de TiN immergée dans le bain.

### Prise en compte de la dénitruration par le vide

Lorsque l'expérience se déroule sous vide, la dénitruration du bain permet d'éliminer une partie de l'azote. Dans ce cas, la réaction de dissolution est favorisée. Supposons que la constante de Sieverts vaille  $K_{\text{N}}/\gamma_{\text{N}} = 300 \cdot 10^{-6}$  et que la pression partielle d'azote dans le four reste maintenue à  $1 \cdot 10^{-1}$  mbar. On a alors à l'équilibre de dénitruration :

$$\omega_{\text{N}}^{\text{eq}} = \frac{K_{\text{N}}}{\gamma_{\text{N}}} \cdot \sqrt{\frac{P_{\text{N}_2}}{P_0}} = 3,0 \text{ ppm} \quad (\text{J.13})$$

Le double équilibre de dissolution et de dénitruration impose alors la teneur en titane :

$$\omega_{\text{Ti}}^{\text{eq}} = \frac{K_{\text{TiN}}}{\omega_{\text{N}}^{\text{eq}} \gamma_{\text{Ti}} \gamma_{\text{N}}} = 0,0313 = 3,13 \% \quad (\text{J.14})$$

Le titane en solution provenant de la dissolution du TiN, on peut calculer le nombre de moles nécessaires pour atteindre l'équilibre de cette réaction :

$$\Delta C_{\text{Ti}}^{\text{eq}} = \omega_{\text{Ti}}^{\text{eq}} \cdot \frac{\rho_{\text{acier}}}{M_{\text{Ti}}} = 5102,3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \quad (\text{J.15})$$

$$\xi_{\text{eq}} = \Delta C_{\text{Ti}}^{\text{eq}} \cdot \frac{m_{\text{acier}}}{\rho_{\text{acier}}} = 6,54 \text{ mol} \quad (\text{J.16})$$

On en déduit les variations de masse :

$$\Delta m_{\text{Ti}} = \xi_{\text{eq}} \cdot M_{\text{Ti}} = 313 \text{ g} \quad (\text{J.17})$$

$$\Delta m_{\text{TiN}} = -\xi_{\text{eq}} \cdot M_{\text{TiN}} = -404 \text{ g} \quad (\text{J.18})$$

Dans le cas où la réaction de dénitruration est très efficace, il faut une masse initiale de TiN beaucoup plus importante pour atteindre l'équilibre (soit 404 g de TiN).

### J.1.3 Résultats de l'expérience

Une pastille de TiN fritté, fournie par l'entreprise Neyco, de 37 g, de diamètre 48 mm et de hauteur 4 mm a été déposée dans un bain de 10 kg de Durimphy modifié, sous vide primaire. Elle s'est brisée en deux lors de son introduction du fait du choc thermique. 11 prélèvements ont été réalisés durant 1 h pour suivre la dissolution du TiN.

À notre grande surprise, aucune dissolution n'a eu lieu. Les deux morceaux de la pastille ont pu être récupérés intacts après 1 h de traitement. La caractérisation du bain en fin d'expérience

donne les teneurs suivantes :

$$\omega_{\text{N}} = 4,4 \text{ ppm}$$

$$\omega_{\text{Ti}} < 5 \text{ ppm}$$

Au vu des ces résultats, le nitrure de titane apparaît tout particulièrement stable. Aucune cinétique de dissolution n'a donc pu être déterminée par cet essai.

#### J.1.4 Conclusion sur la dissolution d'une pastille de TiN

Une expérience de dissolution d'une pastille de TiN dans un bain d'acier sans titane a été réalisée à Imphy. L'analyse de la teneur du bain en titane et azote par prélèvements réguliers devait permettre de suivre les réactions de dissolution de la pastille et de dénitruration du bain avec le vide. Un modèle cinétique associé à ces deux réactions aurait ainsi pu être validé.

Des calculs thermodynamiques ont été effectués pour s'assurer de la possibilité d'une dissolution large du nitrure. *En élaborant 10 kg de Durimphy modifié, on peut espérer dissoudre, à l'équilibre, au minimum 7,4 g de TiN et au maximum 404 g si la dénitruration par le vide est très efficace.*

*En pratique, aucune dissolution de la pastille n'a pu être mise en évidence : après 1 h d'expérience, le bain métallique conservait un titre massique en titane inférieur à 5 ppm et une teneur en azote de l'ordre de 5 ppm.* Ce résultat est déroutant. Une explication pourrait être un défaut de mouillage de la pastille de TiN par le métal liquide, du fait d'une peau oxydée en surface ou d'une faible affinité entre les deux milieux.

## J.2 Expérience de goutte d'acier posée sur une pastille de TiN

L'expérience inverse a été tentée : une goutte d'acier maraging sans titane a été déposée et maintenue liquide sur une pastille de TiN fritté (figure J.1). Après 1 h de maintien, la goutte est solidifiée, puis découpée par le milieu. L'interface entre la pastille de TiN et le métal a été observée au MEB et analysée à la microsonde de Castaing.

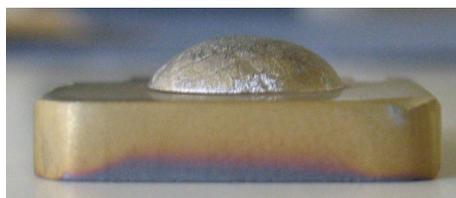
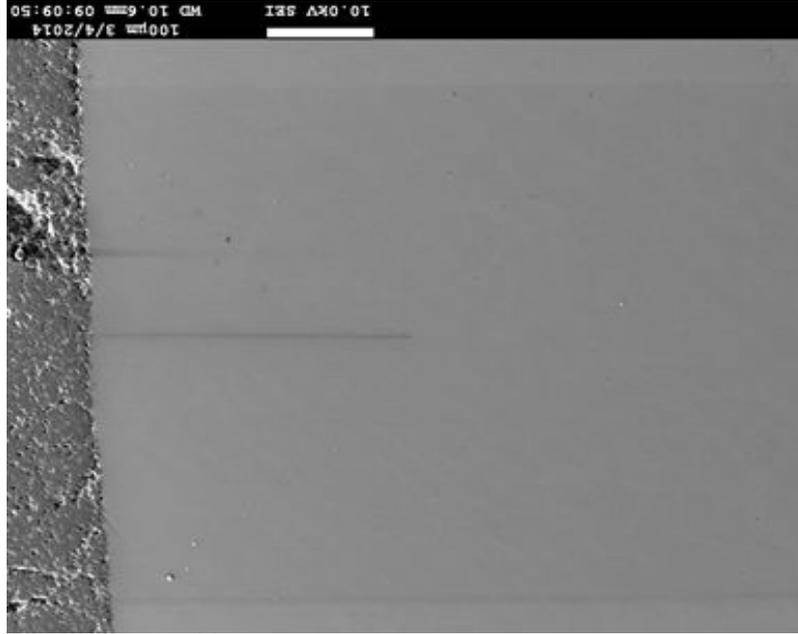


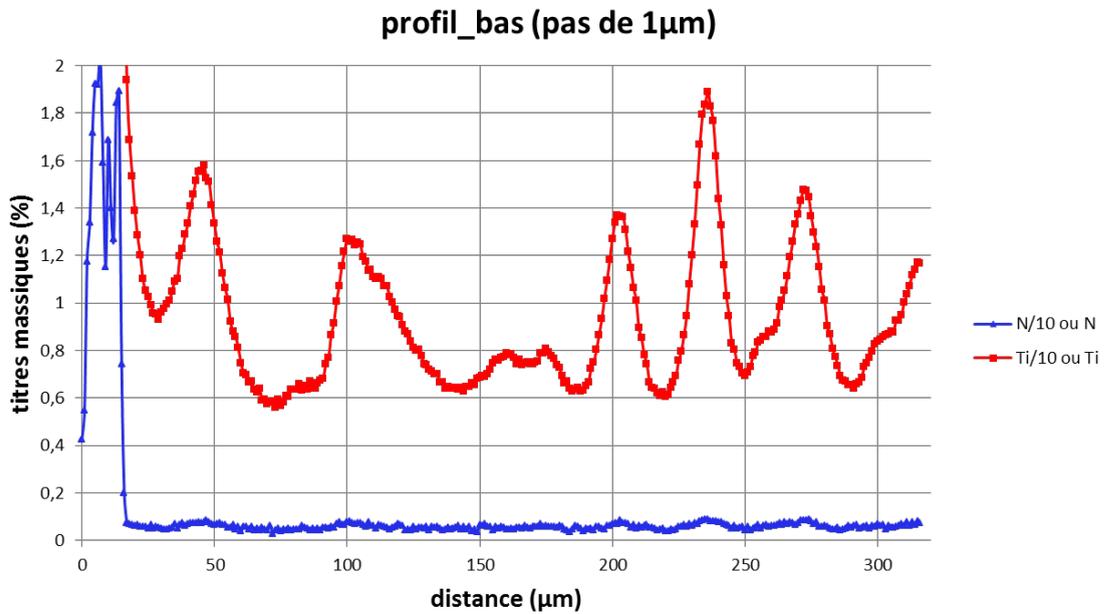
FIGURE J.1 – Photographie de la goutte posée sur la pastille de TiN après solidification

Le profil du titre massique en titane est tracé sur la figure J.2 à partir de la zone de TiN fritté en direction de l'acier. On observe des oscillations importantes de la teneur en titane, qui passe de 0,6 à 1,9 % sur 300  $\mu\text{m}$ . Ces oscillations ont pu être attribuée à la microségrégation qui s'est créée entre les dendrites durant la solidification. Les valeurs pour l'azote ne sont pas fiables, car elles sont trop proches des limites de détection de la microsonde.

*Cette expérience suggère donc une dissolution de la pastille de TiN dans l'acier liquide, puisque la teneur en titane s'élève à 1 % environ. Cette valeur a été confirmée par un dosage par ICP de*



(a) Micrographie MEB de la zone analysée



(b) Profil en Ti (et N) obtenu par microsonde

**FIGURE J.2** – Profil en titane et azote établi par microsonde à partir de la pastille de TiN frittée (gauche) vers l'acier solidifié (droite). Les teneurs ont été divisées par 10 dans la zone frittée de manière à conserver une échelle adaptée aux teneurs mesurées dans l'acier.

*la goutte de métal après polissage de la zone ayant été en contact avec le TiN fritté.*

### **J.3 Test du bouton au four à bombardement électronique**

Un échantillon de 2 kg de Durimphy à la composition nominale a été refondu dans un creuset froid de forme hémisphérique au four à bombardement électronique du laboratoire. Le faisceau a été réglé de manière à réaliser un test du bouton, c'est-à-dire à rassembler les inclusions en un radeau au centre du bouton sous l'effet Marangoni. Le bouton est rapidement solidifié dès la coupure du faisceau électronique. Le radeau inclusionnaire a été observé au MEB : on y distingue des oxydes d'alumine, et plus curieusement de titane. En revanche, aucun nitrure de titane n'a pu être repéré dans ce radeau inclusionnaire, alors même que le métal de départ en contenait. L'expérience suggère donc plutôt leur dissolution.

### **J.4 Conclusion**

La dissolution des nitrures de titane semble attestée par l'expérience de goutte posée, et dans une moindre mesure par l'expérience de refusion de l'acier maraging au four à bombardement électronique. Cependant, l'introduction d'une pastille de TiN fritté dans un bain d'acier maraging sans titane n'a pas permis d'observer cette dissolution et d'en déduire une loi cinétique. Aucune explication définitive n'a pu être donnée à ce résultat. Un défaut de mouillabilité de la pastille ou la présence d'une peau oxydée entre le métal et la pastille figurent parmi les hypothèses privilégiées pour tenter d'interpréter le résultat inattendu de cette expérience.



## **Précipitation des inclusions de nitrure de titane (TiN) dans un acier maraging au cours de sa refusion à l'arc électrique sous vide (VAR)**

### **Résumé :**

Le titane contenu dans un acier maraging se combine avec l'azote résiduel pour former des inclusions de nitrure de titane (TiN), néfastes du point de vue des propriétés en fatigue de l'alliage. La compréhension de leur origine doit permettre de trouver les moyens de réduire leur taille.

Des expériences de Sieverts ont été réalisées pour étudier d'un point de vue thermodynamique et cinétique les réactions de dénitruration de l'alliage et de précipitation des TiN. Au regard de ces expériences et des données thermodynamiques disponibles dans la littérature et compte-tenu des teneurs en azote résiduel, la formation des TiN est supposée avoir lieu lors de la solidification sous l'effet de la ségrégation interdendritique.

Un certain nombre d'inclusions de TiN sont associées à un germe de type oxyde ou sulfure. L'observation au MET d'une de ces inclusions mixte révèle l'existence d'une relation d'orientation entre le nitrure TiN, un sulfure CaS et un spinelle  $MgAl_2O_4$ , ce qui suggère une croissance par épitaxie du TiN sur ces deux germes. L'étude a été complétée par des calculs *ab initio* d'énergies de surface et d'énergies d'adsorption. Ces travaux appuient l'hypothèse d'une germination hétérogène des nitrures de titane sur des particules préexistantes et stables dans l'acier liquide.

Un modèle numérique de précipitation couplée à la ségrégation interdendritique a été développé puis intégré au logiciel SOLAR simulant la solidification du lingot VAR. Ces calculs quantifient l'influence déterminante sur la taille des plus grands nitrures de la teneur initiale en azote, de la densité de germes, et du temps local de solidification.

**Mots-clefs :** acier maraging, dénitruration, précipitation, TiN, VAR.

## **Precipitation of Titanium Nitride (TiN) inclusions in a Maraging Steel during the Electric Vacuum Arc Remelting (VAR)**

### **Abstract:**

The titanium contained in maraging steels combines itself with residual Nitrogen to form Titanium nitride precipitates (TiN), which are detrimental to fatigue properties. Understanding their formation may give some ways to reduce their sizes.

A Sieverts apparatus was used to study denitrating reactions and precipitation reactions from a thermodynamic and kinetic point of view. According to these experiments, to thermodynamical data from literature, and to the Nitrogen content in the steel, the TiN inclusions are supposed to form during the solidification of the steel thanks to interdendritic segregation.

A certain number of the TiN inclusions are found under SEM observations to be located next to another oxide or sulfur particle. A TEM observation reveals the existence of an orientation relationship between a nitride, a sulfur CaS and a spinel  $MgAl_2O_4$ . It suggests an epitaxial growth of the TiN on these two germs. This study was completed with *ab initio* calculations of surface energies and adsorption energies. This work supports the hypothesis of a heterogeneous nucleation of the Titanium nitrides on preexisting, stable particles in the liquid steel.

A numerical model of the precipitation coupled to the interdendritic segregation of solutes is developed and introduced in the SOLAR software modelling the VAR ingot solidification. It evaluates the determinant influence of the initial Nitrogen mass fraction, germ number density and local solidification time on the TiN sizes.

**Keywords:** maraging steel, Nitrogen removal, precipitation, TiN, VAR.