

THESE

Pour obtenir le grade de Docteur

opéré par l'Université de Rouen

Spécialité Physique – Sciences des Matériaux

Chemins cinétiques de précipitation dans les solides

**Présentée et soutenue publiquement par
Manon BONVALET**

**Thèse soutenue publiquement le 22 Octobre 2015
devant le jury composé de**

M. Michel PEREZ	Professeur des Universités / INSA Lyon	Rapporteur
M. Mohamed GOUNE	Professeur des Universités / Université de Bordeaux	Rapporteur
M. Frédéric SOISSON	Docteur – CEA Saclay	Examineur
M. Didier BLAVETTE	Professeur des Universités / Université de Rouen	Directeur de thèse
M. Xavier SAUVAGE	Chargé de Recherche CNRS / Université de Rouen	Co-directeur de thèse
M. Thomas PHILIPPE	Chargé de Recherche CNRS / Ecole Polytechnique	Invité

**Thèse dirigée par Didier BLAVETTE et codirigée par Xavier SAUVAGE
Groupe de Physique des Matériaux UMR CNRS 6634
Université et INSA de Rouen**

Résumé

La précipitation, qui est une transformation de phase très importante en physique de la matière condensée, est le point central de cette thèse.

Un modèle thermodynamique concernant la précipitation cohérente a été développé. Il rend compte de l'augmentation observée en cours de cinétique de la teneur en solutés dans les précipités avec leur taille. Le modèle est basé sur un critère de minimisation de l'enthalpie libre. Il prouve de l'importance de la prise en compte des énergies élastique et interfaciale dans l'examen de la stabilité thermodynamique d'une assemblée de nano-précipités cohérents. La confrontation expérimentale valide le modèle.

La cinétique de précipitation dans les multicomposants est traitée via un modèle de classes de tailles où sont intégrées numériquement les équations analytiques de germination, croissance et coalescence. Cet outil numérique puissant pour la description des chemins cinétiques est valable pour des solutions solides faiblement sursaturées et est peu coûteux en temps de calculs. Il apporte des informations sur les évolutions complexes de compositions pendant la transformation dues à la compétition entre thermodynamique et processus de diffusion.

Cette thèse revient également sur les concepts et limites de la théorie classique de la germination. La validité de l'expression du flux de germination est examinée en fonction de la sursaturation. Il est montré que même si celui-ci donne la bonne tendance, le fait de ne pas prendre en compte l'appauvrissement de la phase mère fausse les résultats quantitatifs.

Enfin dans un souci de confrontation expérimentale, les modes de précipitation dans l'alliage binaire CuAg sont étudiées par MET.

Mots-clés : transformations de phase, précipitation, cinétique de précipitation, thermodynamique, diffusion, théorie classique de la germination, croissance, coalescence, multicomposants, modélisation

Abstract

The precipitation, which is an important phase transformation in condensed matter physics, has been studied in this PhD thesis.

A thermodynamic model accounting for the observed increase of the solute content in coherent precipitates with their size during precipitation kinetics is developed. The model is based on a Gibbs energy minimization criterion. It proves the importance of the elastic and interfacial energies in investigating the thermodynamic stability of coherent nano-precipitates. The reliability of the model is confirmed by experimental results.

The precipitation kinetics in multicomponent alloys is treated with a particle size distribution model where analytical equations of nucleation, growth and coalescence are integrated numerically. This powerful numerical tool for the description of kinetic paths is valid for weakly supersaturated solid solutions and is not time consuming. It provides information on complex compositions evolutions during the transformation due to the competition between thermodynamics and diffusion process.

This thesis also discusses the concepts and limits of classical nucleation theory. The reliability of the nucleation rate expression is investigated in terms of supersaturation. It is shown that even if a proper trend is obtained, the results are not quantitative since the matrix depletion has not been taken into account.

To compare some of our results with experiments, precipitation patterns in the CuAg binary alloy are studied by TEM.

Keywords: phase transformation, precipitation, precipitation kinetics, thermodynamics, diffusion, classical nucleation theory, growth, coarsening, multicomponent alloys, modeling

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Groupe de Physique des Matériaux (UMR 6634 CNRS, Université et Insa de Rouen) dirigé par P. Pareige. Je le remercie de m'avoir accueilli d'abord en stage puis en thèse au sein de son laboratoire.

Je remercie particulièrement mon directeur de thèse Didier Blavette. Sa disponibilité et son implication sont remarquables bien qu'il considère cet investissement comme une évidence. Vous m'avez transmis votre passion pour les transformations de phase et pour le monde de la recherche en général. Je remercie bien évidemment mon co-directeur de thèse Xavier Sauvage qui se plaît à dire qu'il n'était là que pour la partie expérimentale. Non Xavier tu n'as pas uniquement servi à mon « apprentissage » des bases de la microscopie ! Tes remarques continues et pertinentes sur les équations et sur les modèles m'ont été d'une aide précieuse. Remerciements tout particuliers à Thomas Philippe, mon encadrant non officiel pendant la deuxième partie de ma thèse. Son expertise considérable m'a grandement aidée. J'ai appris énormément grâce à toi (et ce n'est pas fini...) ! Et j'ai aussi bien rigolé !

Ces trois chercheurs de haut vol ont largement contribué à mon évolution au cours de ma thèse. Les réunions ainsi que les discussions furent fréquentes, toujours plaisantes et largement constructives. La convolution de ces trois personnalités fût plus que positive pour moi et pour ma recherche.

J'adresse mes remerciements à tous les membres du Groupe de Physique des Matériaux, permanents et non permanents. Les anciens doctorants qui m'ont largement intégrée et ceux de ma génération avec lesquels j'ai passé d'excellents moments. Tous ces gens contribuent aussi au fait que mes trois années de thèse furent plus qu'appréciables. Je regrette déjà mon départ (Boujou hein !).

Enfin merci à mes parents. Vous m'avez constamment soutenue et encouragée pendant l'intégralité de mes études. Vous avez toujours accepté et validé mes choix personnels et professionnels. Merci pour tout !

Et merci à ma sœur, bah parce que c'est ma sœur ! Et une sœur étudiante en histoire, c'est trop stylé pour décompresser !!

Sommaire

Introduction	1
Chapitre 1 : La précipitation	4
I- Thermodynamique	6
II- Diffusion.....	14
1) Lois de Fick.....	14
2) Hétérodiffusion et effet Kirkendall.....	17
3) La diffusion dans un gradient de potentiel chimique.....	18
4) Théorie phénoménologique de la diffusion	20
III- Précipitation dans les alliages binaires	21
1) Germination	21
2) Croissance.....	26
3) Coalescence.....	27
Chapitre 2 : Effet de la taille sur la stabilité thermodynamique de nano-précipités cohérents ..	31
I- Description du modèle	32
1) Composition des précipités pour un état hors équilibre.....	32
2) Composition des précipités pour un état hors équilibre, prise en compte de l'énergie interfaciale et de l'énergie élastique.....	35
II- Influence de la taille des précipités sur la thermodynamique du système.....	38
III- Influence de l'énergie interfaciale et de l'énergie élastique	41
IV- Comparaison à l'expérience	44
Chapitre 3 : Modélisation de la cinétique de précipitation dans les multicomposants.	50
I. La précipitation dans les multicomposants, équations du modèle	51
1) Diffusion	53

2)	Germination	57
3)	Croissance/Coalescence	59
II.	Modèle	61
III.	Application à un superalliage modèle : NiCrAl	63
1)	Comparaison à l'expérience.....	63
2)	Comportements asymptotiques	73
3)	Evolution des classes de précipités dans le temps	75
4)	Influence de l'énergie interfaciale.....	76
Chapitre 4	: Flux de germination dans la théorie classique de la germination	80
I-	Flux de germination homogène.....	81
II-	Signification du temps d'incubation dans les simulations PSD dans NiCrAl.....	84
III-	Démonstration du flux de germination stationnaire	85
IV-	Influence de la sursaturation sur la validité de l'expression du flux de germination dans la théorie classique.	88
V-	Conclusion et validité de la CNT dans un modèle PSD.	91
Chapitre 5	: Etude des mécanismes de précipitation dans un alliage CuAg.....	94
I-	Le système CuAg	94
II-	La précipitation discontinue	96
III-	La précipitation continue	107
1)	Précipitation hétérogène.....	107
2)	Précipitation homogène cohérente	108
IV-	Conclusion sur la compétition entre précipitation homogène et précipitation discontinue dans l'alliage Cu-5% pdsAg.....	118
Conclusions et perspectives	122
Annexe 1: Effet Gibbs-Thomson – Détermination des compositions interfaciales dans un binaire	125

Annexe 2 : Effet Gibbs-Thomson – Détermination des compositions interfaciales dans un binaire dilué avec la phase β pure en B	129
Annexe 3 : Préparation des échantillons et conditions d'analyses pour la Microscopie Electronique en Transmission	131

Introduction

Les chemins cinétiques de précipitation, et plus particulièrement les premiers stades de la cinétique, impactent directement la microstructure finale d'un alliage. Leur étude et leur maîtrise est nécessaire au contrôle de la genèse des microstructures. L'intérêt est à la fois industriel et académique.

Les diagrammes de phase renseignent sur les compositions d'équilibre des phases en présence après un phénomène de précipitation en fonction de la composition nominale de l'alliage, de la température et de la pression. Ceux-ci sont calculés théoriquement pour des phases infiniment grandes. L'effet de la taille des particules précipitées n'y est pas retranscrit. Cependant, des expériences de Sonde Atomique Tomographique ont montré dans plusieurs systèmes (Fe-Cr, Fe-Cu, Cu-Cr, Si-B, Si-As par exemple) que les nano-précipités dans les premiers stades de la transformation peuvent avoir une concentration en atomes de solutés plus faibles que celles d'équilibre. A partir d'un modèle de solution régulière, nous rendons compte de cet appauvrissement en solutés dans les premiers stades de la cinétique grâce à la thermodynamique des alliages binaires. Nous traitons le cas de tailles plus grandes que celles étudiées dans les théories non classiques de germination. Pour cela, nous prenons en compte le poids des interfaces et des distorsions dans l'expression de l'enthalpie libre totale du système. Le rapport surface sur volume dans les premiers stades, et donc pour les petits précipités, est en effet important et les termes d'énergie interfaciale et d'énergie élastique de cohérence ne peuvent plus être négligés.

Dans les multicomposants, l'évolution temporelle des compositions dans la phase précipitée dépend à la fois de la thermodynamique et des processus de diffusion (couplages de flux). Les chemins cinétiques de précipitation dans les n-aires dépendent en effet de davantage de paramètres que ceux dans les alliages binaires. La règle des phases de Gibbs accorde d'ailleurs plus de degrés de liberté à la détermination de l'équilibre. Aussi, l'effet de capillarité à lui seul ne

permet plus de donner les compositions à l'interface d'une particule d'une taille donnée. Il a été montré expérimentalement dans des superalliages modèles à base Ni que les compositions des précipités ne suivaient pas les conodes d'équilibre du diagramme de phase. Nous proposons une modélisation de la cinétique de précipitation dans les multicomposants à l'aide d'un modèle de classes de taille type Kampman-Wagner pour comprendre ce comportement et rendre compte des chemins cinétiques de précipitation dans les multicomposants. Le modèle inclut simultanément la germination, la croissance et la coalescence. Il tient compte de l'effet Gibbs-Thomson et des couplages de flux de diffusion très importants dans les multicomposants.

Les transformations de phases du 1^{er} ordre opèrent le plus souvent via le phénomène de germination. La théorie classique de la germination est largement utilisée pour décrire les tous premiers stades d'une cinétique de précipitation dans les solides. Bien qu'il soit admis que la théorie classique de la germination donne la bonne tendance et qu'elle rende bien compte du caractère thermiquement activé du processus, l'étude et la confrontation expérimentales sont extrêmement difficiles voire impossibles. Nous proposons un test via la simulation numérique de la théorie classique de la germination. Plus précisément, nous nous intéressons à la signification du temps d'incubation comme introduit dans la théorie de Turnbull et revenons sur le concept de flux stationnaire. Nous testons les limites du flux de germination de la théorie classique de germination notamment en fonction de la sursaturation mais tentons également de comprendre leurs origines.

Nous avons tenté de confronter nos prévisions concernant le modèle de stabilité thermodynamique de nano-précipités cohérents à des expériences sur le système CuAg qui nous paraissait bien adapté. La faible différence de champ d'évaporation entre les deux éléments limite les artefacts pendant une étude en sonde atomique tomographique. Le système CuAg est un système, a priori, simple dans lequel la précipitation est cohérente sans formation de phases intermétalliques. La lacune de miscibilité du diagramme de phase est assez aisément reproduite par un modèle de solution régulière. Le fort désaccord paramétrique fait de ce système un alliage binaire de choix pour étudier l'influence de l'énergie élastique. Cependant, ce grand écart à la

cohérence entre les deux éléments chimiques limite le domaine d'existence de la précipitation continue. En effet, la précipitation discontinue est très observée dans ce système. Nous tenterons de comprendre ce phénomène et chercherons l'influence du traitement thermique de précipitation sur les modes de transformation dans l'alliage Cu-5%Ag.

Chapitre 1 : La précipitation

La précipitation dans les solides est une transformation de phase du 1^{er} ordre d'une grande portée en science des matériaux. Elle se traduit par la formation de nouvelles phases, au sein d'une solution solide sursaturée α' : $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$. Ces nouvelles phases modifient considérablement les propriétés physiques et mécaniques du matériau. Les précipités, β , se distinguent de la matrice ou phase mère, α , par leur composition et parfois par leur structure cristallographique. Ce phénomène dépend de la température et de la pression extérieures.

Les diagrammes de phases sont des représentations graphiques permettant de connaître les différentes phases en présence dans un matériau à l'équilibre thermodynamique en fonction de sa composition nominale, de la température et de la pression. La Figure 1-1 représente le diagramme de phase expérimental (en température) de l'alliage binaire CuAg. La lacune de miscibilité (zone hachurée sur la figure) est la zone pour laquelle la précipitation peut être observée. Le diagramme de phase permet d'avoir accès aux fractions molaires d'équilibre des phases en présence ainsi qu'aux fractions atomiques d'équilibre, dans chacune des phases, des éléments chimiques en présence. Le poids des différentes phases, c'est-à-dire leur fraction molaire, ainsi que la distribution des précipités au sein du système considéré, pilotent d'ailleurs les propriétés physiques. Le durcissement structural par précipitation, par exemple, est plus efficace si les précipités sont finement dispersés dans la matrice. Ces précipités deviennent en effet des obstacles efficaces aux déplacements des dislocations.

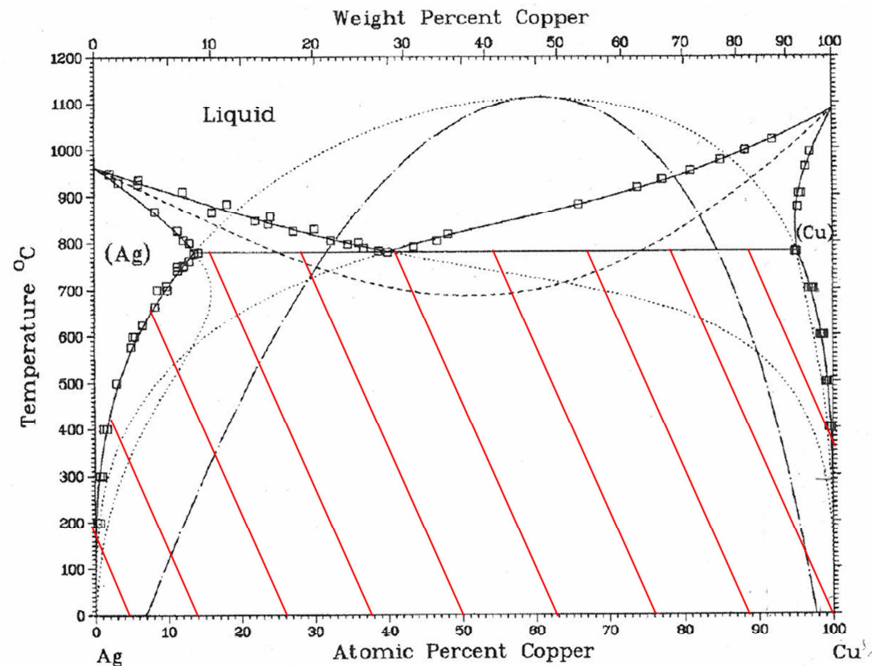


Fig. 1 — Calculated stable and metastable equilibria and experimental phase diagram data for the Ag-Cu system. The solid lines are the stable equilibria, and the dotted lines are the metastable extensions of the phase boundaries. The dashed line is the T_0 curve, and the dot-dashed line is the chemical spinodal.

Figure 1-1: Diagramme de phase en température de l'alliage CuAg. La zone hachurée en rouge représente la lacune de miscibilité i.e. la zone de démixtion [1]

D'un point de vue à la fois industriel, pour l'élaboration de nouveaux matériaux et pour maîtriser la genèse des microstructures, mais également d'un point de vue plus fondamental, les mécanismes sous-jacents au phénomène de précipitation doivent être compris. Pour appréhender la précipitation, qui est le propos central de cette thèse, nous allons dans ce chapitre revenir sur les bases de thermodynamique nécessaires à la compréhension des transformations de phases et plus précisément nous nous intéresserons au phénomène de précipitation dans les systèmes binaires. La précipitation étant une transformation avec diffusion, nous aborderons les mécanismes de diffusion dans les solides. Communément, on distingue trois régimes pendant la précipitation : la germination, la croissance et la coalescence ; que nous décrirons pour les systèmes binaires. La thermodynamique, la diffusion et la précipitation dans les multicomposants seront plus spécifiquement introduits dans le chapitre 3 de cette thèse.

I- Thermodynamique

Dans cette partie, les fonctions thermodynamiques nécessaires à la compréhension de la précipitation seront décrites [2] [3] [4] [5]. La thermodynamique est utile dans la description et la prédiction des équilibres stables ou métastables et renseigne sur la force motrice de la transformation. En revanche, à elle seule, elle ne permet pas de connaître la vitesse d'une transformation. Pour accéder à cette information, la thermodynamique doit être couplée à l'étude de la cinétique de la transformation.

Dans le cas des systèmes physiques étudiés dans cette thèse, lorsque la température et la pression sont constantes (ce qui sera toujours le cas dans les travaux décrits ici), on utilise, comme fonction d'état, l'énergie libre de Gibbs (encore appelée enthalpie libre) G pour décrire l'énergie du système. Le système est alors dans un équilibre stable, respectivement métastable, si G est un minimum minimorum, respectivement minimum local (i.e. $dG=0$) par rapport à la configuration atomique. Dans un état métastable, le système n'est pas à son minimum minimorum d'énergie mais peut tout de même rester longtemps dans cette configuration si aucune perturbation extérieure (fluctuations thermiques par exemple) ne le pousse à évoluer. La transformation de phase aura lieu si la différence d'enthalpie libre entre l'état final (2) et l'état initial (1) est négative ($\Delta G = G_2 - G_1 < 0$).

G s'exprime comme :

$$G = H - TS \quad (1-1)$$

avec S l'entropie ($J.K^{-1}$) et $H = U + PV$ l'enthalpie (J). T est la température (K), U est l'énergie interne (J), P est la pression (Pa) et V le volume du système (m^3). De manière générale, dans la matière condensée, le terme énergétique PV apparaissant dans l'expression de l'enthalpie libre est souvent ignoré (sauf dans le cas de l'effet Gibbs-Thomson que nous décrirons plus loin dans ce chapitre). On considère en effet que celui-ci est très inférieur à l'énergie interne du système (i.e. $H \approx U$).

Dans un alliage binaire AB, l'enthalpie libre des phases potentiellement en présence dépend de leur composition ainsi que de la température et de la pression. Le modèle de solution régulière est

un modèle de champ moyen et de liaisons coupées aux premiers voisins décrivant l'enthalpie libre, G , d'une phase en fonction de sa composition (i.e. concentration en élément B par exemple) et de la température. On considère que l'énergie interne est égale à la somme des potentiels d'interaction de paires. Les énergies de liaisons entre atomes sont supposées indépendantes de la composition. On écrit alors l'enthalpie libre molaire ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) :

$$G = X_A G_A + X_B G_B + \Omega X_A X_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (1-2)$$

où X_i est la fraction atomique de l'élément $i = A, B$, G_i ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) est l'enthalpie libre molaire du corps pur i . $\Omega = N_A Z \varepsilon$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) avec $\varepsilon = \varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2}$ l'énergie d'ordre (J). Les ε_{ij} sont les énergies d'interactions de paires entre atomes de nature i et j . N_A est le nombre d'Avogadro (mol^{-1}) et Z la coordinence du système. Si $\Omega > 0$, les paires homoatomiques sont énergétiquement plus favorables, le système va donc démixer formant une phase riche en atomes A, α , et une phase riche en atomes B, β . R est la constante des gaz parfaits ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et T est la température (K). On peut définir une température réduite η , telle que $\eta = T/T_c$, avec $T_c = \Omega/2R$ la température critique (K). Cette dernière correspond à la température à partir de laquelle, quelle que soit la composition du système, la démixtion n'a plus lieu, c'est-à-dire la température en haut de la lacune de miscibilité. Dans le modèle de la solution régulière, l'enthalpie libre d'une phase dépend donc de l'énergie des liaisons chimiques, des concentrations et de la température.

Par la suite, nous appellerons G enthalpie libre au lieu d'enthalpie libre molaire.

L'enthalpie libre d'un alliage binaire peut également être définie grâce aux potentiels chimiques μ_i de chacun de ses éléments i :

$$G = \mu_A X_A + \mu_B X_B \quad (1-3)$$

Le potentiel chimique de l'élément i dans une phase, également appelé énergie libre molaire partielle, est une variable intensive du système qui est définie par :

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial N_i} \right|_{N_j, P, T} \quad (1-4)$$

avec $i, j = A, B$ dans un alliage binaire (i.e. par exemple $\mu_A = \left. \frac{\partial G}{\partial N_A} \right|_{N_B, P, T}$). Si une petite quantité de i est ajoutée dans la phase, à quantité de matière d'autre élément chimique, température et pression constantes, l'enthalpie libre du système va augmenter de μ_i . La variable potentiel chimique retranscrit donc l'effet d'une variation de quantité de matière sur l'enthalpie libre du système.

La Figure 1-2 (a) représente l'enthalpie libre d'une solution solide désordonnée en fonction de la fraction atomique de B, X_B , selon le modèle de la solution régulière et pour une température donnée. Dans un système isostructural (les phases en présence sont de même nature cristallographique), G est décrit par une fonction unique $G(X_B)$ donnée en Figure 1-2 (a). Il est important d'insister sur le fait que l'enthalpie libre représentée est celle du système monophasé contraint à demeurer aléatoire. En lisant la valeur de G pour une composition nominale X_0 , on obtient la valeur de l'enthalpie libre d'un système sans précipité (i.e. sans inhomogénéité). Prenons en exemple une fraction atomique nominale valant $X_0 = 0,3$ (i.e. 30% d'atomes B et 70% d'atomes A). Dans le but de minimiser son énergie, le système va se décomposer et former deux phases, α et β , de compositions respectives en atomes B : \bar{X}_α et \bar{X}_β . Ces concentrations qui sont les concentrations d'équilibre sont également appelées limites de solubilité. Elles correspondent en fait au maximum de quantité de matière d'élément B (dans α ou A dans β) que l'on peut introduire de façon homogène sans que le système ne tende à la démixtion.

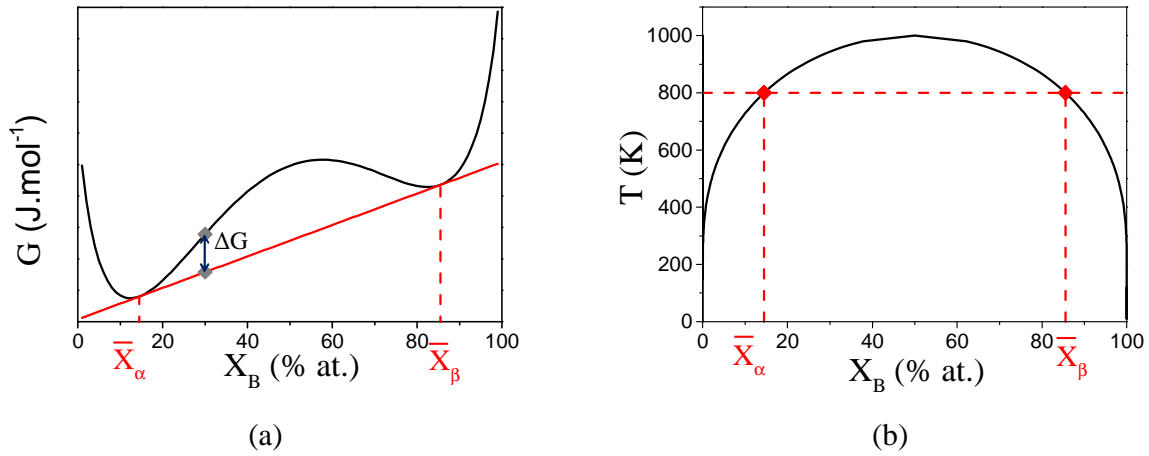


Figure 1-2: (a) Enthalpie libre d'une phase de fraction atomique en élément B, X_B (courbe noire). La tangente commune donnant les compositions d'équilibre est représentée en rouge. La double flèche bleue montre le gain d'énergie du système à précipiter puisque G_1 se lit sur la courbe noir (symbole gris) et G_2 se lit sur la tangente commune (symbole gris). $\eta=0,8$, $T=800$ K
(b) Diagramme de phase donnant la lacune de miscibilité pour une solution régulière en fonction de la température et de X_B . L'exemple de couple de composition (\bar{X}_α , \bar{X}_β) est donné pour $T=800$ K et $T_c = 1000$ K.

Dans le cas d'un système où les structures cristallographiques des phases en présence sont différentes, l'enthalpie libre de chacune des phases est une fonction distincte. On se retrouve donc en présence de deux courbes de G en fonction de X_B .

Les concentrations d'équilibre sont déterminées en construisant la tangente commune. La conservation de la matière impose la fraction molaire d'équilibre de phase précipitée :

$$\bar{f}_\beta = \frac{X_0 - \bar{X}_\alpha}{\bar{X}_\beta - \bar{X}_\alpha} \quad (1-5)$$

avec X_0 la composition nominale de l'alliage.

Il est important de noter que la tangente commune traduit en fait l'égalité des potentiels chimiques des éléments chimiques dans chacune des phases. Soit dans un système binaire :

$$\begin{cases} \mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \\ \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta \end{cases} \quad (1-6)$$

Ce système d'équation est simple à démontrer en différenciant l'enthalpie libre. En effet,

$$dG = \sum_i \frac{\partial G}{\partial N_i^\alpha} dN_i^\alpha + \sum_i \frac{\partial G}{\partial N_i^\beta} dN_i^\beta \quad (1-7)$$

avec N_i^γ le nombre d'atomes $i = A, B$ dans la phase $\gamma = \alpha, \beta$.

Or la conservation de la matière nous donne $dN_i^\alpha + dN_i^\beta = 0$. Ainsi

$$dG = \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dN_i^\alpha. \quad (1-8)$$

A l'équilibre $dG = 0$, ce qui entraîne :

$$\sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) = 0. \quad (1-9)$$

La somme des enthalpies libres des deux phases évaluées aux compositions d'équilibre pondérées par leur fraction molaire d'équilibre donne la nouvelle enthalpie libre d'équilibre du système une fois la transformation de phase achevée. Par construction graphique, on remarque d'ailleurs que celle-ci se détermine également par l'intersection de la verticale X_0 avec la tangente commune (Figure 1-2 (a)). L'enthalpie libre du système biphasé à l'équilibre s'exprime :

$$G = (1 - \bar{f}_\beta) G(\bar{X}_\alpha) + \bar{f}_\beta G(\bar{X}_\beta) \quad (1-10)$$

A partir du modèle de la solution régulière, il est possible de reproduire un diagramme de phase simple qui renseigne sur les compositions d'équilibre des phases d'équilibre attendues en fonction de la température. Ce type de diagramme de phase est présenté sur la Figure 1-2(b). Les compositions d'équilibre des deux phases sont d'ailleurs données par la bordure de la lacune de miscibilité pour une température donnée.

Comme introduit plus haut dans le texte, l'équilibre dans un système physique se définit par l'égalité des potentiels chimiques (Eq.(1-6)). Cette condition thermodynamique permet de formuler la règle des phases de Gibbs. Celle-ci permet d'évaluer le nombre de degrés de liberté liés à l'équilibre thermodynamique. Un degré de liberté étant une variable intensive du système

pouvant varier en maintenant l'équilibre thermodynamique du système. La règle des phases de Gibbs est donnée par :

$$F + P = N + V \quad (1-11)$$

F représente le nombre de degrés de liberté. P est le nombre de phases en présence dans le système. N est le nombre de composants du système. V correspond aux autres variables du système (hors variables de composition). Dans notre étude, ces dernières sont la pression et la température. A pression constante, $V = 1$.

Pour un alliage binaire biphasé, $N = 2$ et $P = 2$, dans lequel on fixerait la température (section isotherme du diagramme de phase), les compositions d'équilibre des deux phases sont fixées sans degré de liberté possible.

Les équations introduites jusqu'alors ainsi que la détermination de compositions d'équilibre sont faites dans l'hypothèse où les phases en présence sont infiniment grandes. Les interfaces d'interphase présentes dans un système réel sont négligées. Or les atomes de solutés introduits au-delà de la limite de solubilité forment des petits précipités de phase β au sein de la matrice dont les interfaces, coûteuses en énergie, ont un poids considérable pendant les premiers stades de précipitation où les précipités possèdent un rapport surface/volume important. Surtout, c'est la courbure de cette interface qu'il est impossible de négliger. En effet, l'effet de capillarité induit une surpression à l'interface α/β . Ce phénomène est également connu sous le nom d'effet Gibbs-Thomson. Cette surpression peut s'écrire de manière approximative en utilisant l'équation de Laplace :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (1-12)$$

où r (m) est le rayon de la particule (supposée sphérique) et γ est l'énergie interfaciale (J.m^{-2}). L'équation (1-12) est construite en supposant un équilibre mécanique de part et d'autre de l'interface. Les pressions d'un côté et de l'autre sont exactement représentatives des forces de tension de surface.

Dans le cas d'une différence de pression, il n'est plus possible de négliger l'impact du terme énergétique PV sur l'enthalpie libre du système. Cette surpression entraîne alors une augmentation de l'enthalpie libre du système qui s'exprime :

$$\Delta G_{GT} = \frac{2\gamma V_m}{r} \quad (1-13)$$

où V_m est le volume molaire de la phase β . La Figure 1-3 représente l'effet de cette surpression (i.e. l'effet Gibbs-Thomson) sur les courbes d'enthalpies libres G .

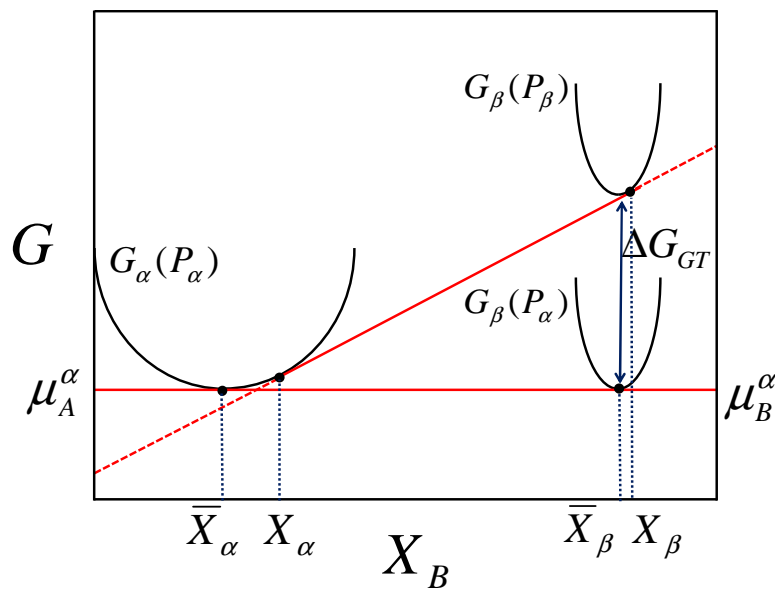


Figure 1-3: Effet de la surpression sur l'enthalpie libre G_β de la phase β . X_α est la composition à l'interface coté matrice d'un précipité de taille r . X_β est la composition à l'interface coté précipité d'un précipité de taille r .

En ayant une influence sur G , l'effet Gibbs-Thomson modifie également les limites de solubilité du diagramme de phase. En particulier, ce sont les compositions à l'interface matrice/précipité qui sont modifiées (dans un modèle d'interfaces abruptes). On peut montrer à partir de l'équilibre local à l'interface ($\mu_i^\alpha(X_B^\alpha, P^\alpha) = \mu_i^\beta(X_B^\beta, P^\beta)$) avec $i = A, B$), de l'équilibre local à une interface plane ($\mu_i^\alpha(\bar{X}_j^\alpha, P^\alpha) = \mu_i^\beta(\bar{X}_j^\beta, P^\alpha)$) avec $i = A, B$), de l'équilibre mécanique ($P^\beta = P^\alpha + \frac{2\gamma}{r}$) et en faisant l'hypothèse que les concentrations modifiées par l'effet Gibbs-Thomson sont proches

de celles d'équilibre (on peut alors faire un développement limité des potentiels chimiques autour des concentrations d'équilibre) que (démonstration en annexe 1 [4]):

$$X_B^\alpha = \bar{X}_B^\alpha + \frac{2\gamma\mathcal{W}_m^\beta}{r(\bar{X}_B^\beta - \bar{X}_B^\alpha) \left. \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial X_B^2} \right|_{\bar{X}_B^\alpha}} \quad (1-14)$$

$\left. \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial X_B^2} \right|_{\bar{X}_B^\alpha}$ est le Hessien de l'enthalpie libre : c'est la matrice de courbure de G^α . Dans le cas

d'une solution régulière elle vaut $\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial X_B^2} = \frac{RT}{X_A X_B} - 2\Omega$.

Nous considérerons par la suite que la composition au sein des précipités est homogène en tout point (i.e. le gradient de concentration n'est pas pris en compte). Ainsi la composition à l'interface qui est celle donnée par l'effet Gibbs-Thomson est aussi la composition du précipité.

Perez [6] a étudié et proposé différentes expressions pour les limites de solubilité modifiées par l'effet Gibbs-Thomson. Dans ses travaux, il propose d'autres formulations, approximées, de la concentration modifiée par l'effet Gibbs-Thomson en considérant diverses hypothèses. Il introduit par exemple, l'hypothèse que le précipité est pur en élément B ($X_B^\beta = 1$). Dans ces conditions, pour une solution régulière diluée :

$$X_B^\alpha = \bar{X}_B^\alpha \exp\left(\frac{2\gamma\mathcal{W}_m}{RT r}\right) \quad (1-15)$$

Cette formulation est souvent utilisée dans la littérature. Néanmoins, elle correspond à une situation qui n'est pas générale. Elle entraîne le fait qu'il n'y ait pas de déviation de la composition d'équilibre dans le précipité puisque celui-ci est assimilé à un composé quasi-stœchiométrique avec une courbe d'enthalpie libre pour la phase β très pointue (courbure infinie). Seule la composition de la matrice à l'interface matrice/précipité est modifiée. La démonstration de l'équation (1-15) est donnée en Annexe 2.

Dans un alliage ternaire, l'enthalpie libre des différentes phases en fonction de la concentration n'est plus définie par une courbe mais par une surface énergétique. En effet, G est fonction de deux variables de composition (la 3^{ème} composition étant reliée aux autres par $\sum_i X_i = 1$ pour $i = A, B, C$). Les concentrations d'équilibre dans un ternaire ne sont alors plus définies par une tangente commune mais par des plans tangents aux surfaces d'enthalpie libre des phases en présence. Néanmoins, il existe une infinité de plans tangents à ces surfaces. Une autre condition est alors nécessaire pour définir l'équilibre. De même, si l'on reprend la règle des phases de Gibbs (Eq(1-11)), on remarque qu'à température et pression fixées il existe alors un degré de liberté pour un alliage ternaire dans une région biphasée du diagramme de phase. Ceci implique qu'il existe plusieurs couples de compositions d'équilibre dans le domaine biphasé à une température donnée. La composition nominale de l'alliage doit alors être connue pour ajouter la condition de conservation de la matière pour déterminer l'équilibre (voir chapitre 3).

II- Diffusion

Il existe deux façons d'aborder les phénomènes de diffusion [7] [8] [9]. Une approche atomique fondée sur le mouvement aléatoire des atomes (paragraphes 1), 2) et 3)) et une autre approche phénoménologique liée à la thermodynamique des processus irréversibles (paragraphe 4)).

1) Lois de Fick

Un flux de particules peut être exprimé en examinant le nombre de particules passant dans un petit élément de surface dS par unité de temps. Le flux de particules J ($\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) peut alors être formulé en fonction du gradient de concentration $\vec{\nabla}C$ de l'espèce chimique considérée. C'est la 1^{ère} loi de Fick :

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}C \quad (1-16)$$

Le coefficient D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est appelé coefficient de diffusion. Il correspond à la faculté de la particule considérée à s'échanger avec une lacune voisine dans le cas de la diffusion

substitutionnelle selon un mécanisme lacunaire. C dans (1-16) est un nombre d'atomes par unité de volume (m^{-3}).

En utilisant la théorie générale du mouvement aléatoire (mouvement brownien), Einstein a montré que le coefficient de diffusion dans une des directions de l'espace peut s'exprimer :

$$D_x = \frac{\langle X^2 \rangle}{\tau} \quad (1-17)$$

où $\langle X^2 \rangle$ est le parcours quadratique moyen d'une particule (m^2) et τ le temps de parcours (s).

On peut démontrer que $\langle X^2 \rangle = \tau \sum_{\text{saut}} \Gamma_s x_s^2$ avec Γ_s la fréquence du saut de projection x_s . Notons

que la fréquence de saut dépend de l'environnement local c'est-à-dire de la structure cristallographique. Cette équation est la première expression du coefficient de diffusion.

Dans le cas de l'autodiffusion (i.e. diffusion dans un système homogène A) par mécanisme lacunaire, l'expression de D peut être écrite en fonction de la température. En raisonnant sur le fait que le nombre total de sauts des atomes est égal au nombre total de sauts des lacunes, on peut exprimer la fréquence de sauts atomiques Γ_s en fonction de la fréquence de sauts de lacunes

$w = v \exp\left(-\frac{\Delta G_m^{\text{lac}}}{kT}\right)$, où v est la fréquence de vibration des phonons (s^{-1}), et donc en fonction de

l'enthalpie libre de formation des lacunes $\Delta G_f^{\text{lac}} = \Delta H_f^{\text{lac}} - T\Delta S_f^{\text{lac}}$ et de leur enthalpie libre de migration $\Delta G_m^{\text{lac}} = \Delta H_m^{\text{lac}} - T\Delta S_m^{\text{lac}}$. Ainsi D peut s'écrire sous la forme :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (1-18)$$

avec

$$D_0 = \beta a^2 v \exp\left(\frac{\Delta S_f^{\text{lac}} + \Delta S_m^{\text{lac}}}{k}\right) \quad (1-19)$$

$$\Delta H = \Delta H_f^{\text{lac}} + \Delta H_m^{\text{lac}}$$

avec a le paramètre de maille et β le facteur de structure cristallographique.

L'équation (1-18) est de type Arrhénius.

La 2nde loi de Fick est une équation de continuité qui traduit la conservation de la matière à une échelle infinitésimale :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div}(\vec{J}) \quad (1-20)$$

En considérant que le coefficient de diffusion ne dépend pas des coordonnées spatiales (x,y,z) (ce qui est généralement une approximation trop forte car D dépend de la concentration locale) et à partir de la 1^{ère} loi de Fick, on peut reformuler la 2nde loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\Delta C \quad (1-21)$$

La théorie atomique de la diffusion permet d'exprimer les constantes des lois de Fick en fonction des quantités physiques entrant en jeu dans les processus élémentaires en considérant des sauts individuels d'atomes ou de défauts ponctuels au sein du matériau.

Les équations mentionnées ci-dessus sont des équations générales qui ne distinguent pas les différentes espèces chimiques pouvant exister dans le système. Or la diffusion est bien évidemment fonction de l'environnement local des éléments chimiques. En fait, ces équations donnent le coefficient d'autodiffusion qui est un phénomène ayant lieu dans les systèmes chimiquement homogènes. Notons que la seule expérience physique qui reproduit directement la loi de Fick est celle correspondant à la diffusion d'un traceur A* dans A. Néanmoins, même dans des systèmes plus compliqués, il est toujours possible de définir un coefficient de diffusion d'une espèce donnée, par application de la Loi de Fick, comme le rapport d'un flux à un gradient de concentration. Cependant, ce coefficient de diffusion ne sera pas à proprement parlé celui de l'espèce chimique étudiée. Ce paramètre peut être plus subtil à utiliser et à interpréter comme nous allons le voir par la suite.

Enfin, il est important de retenir que les lois de Fick sont écrites pour un milieu continu. La structure discontinue de la matière en est alors négligée. Finalement, la mise en ordre, les phénomènes de résonances et de relaxation ne sont pas pris en compte dans les lois de Fick.

2) Hétérodiffusion et effet Kirkendall

Considérons maintenant la diffusion d'une espèce chimique B dans une espèce chimique A, au sein d'un système homogène (monophasé). Puisque les coefficients de diffusion des espèces A et B sont différents, la somme des flux de A et de B ne s'annule pas. Il existe un flux de lacunes en plus, \vec{J}_l . En fait, c'est $\vec{J}_A + \vec{J}_B + \vec{J}_l = \vec{0}$. Le réseau cristallin se déplace, c'est l'effet Kirkendall.

On peut montrer que la vitesse de déplacement du réseau s'exprime :

$$\vec{v} = \frac{(D_A - D_B)}{C_0} \vec{\nabla} C_A \quad (1-22)$$

avec D_A le coefficient d'autodiffusion de A et D_B le coefficient d'interdiffusion de B dans A (défini plus loin dans le manuscrit). C_0 est la composition nominale de l'alliage et C_A est la concentration en atomes A.

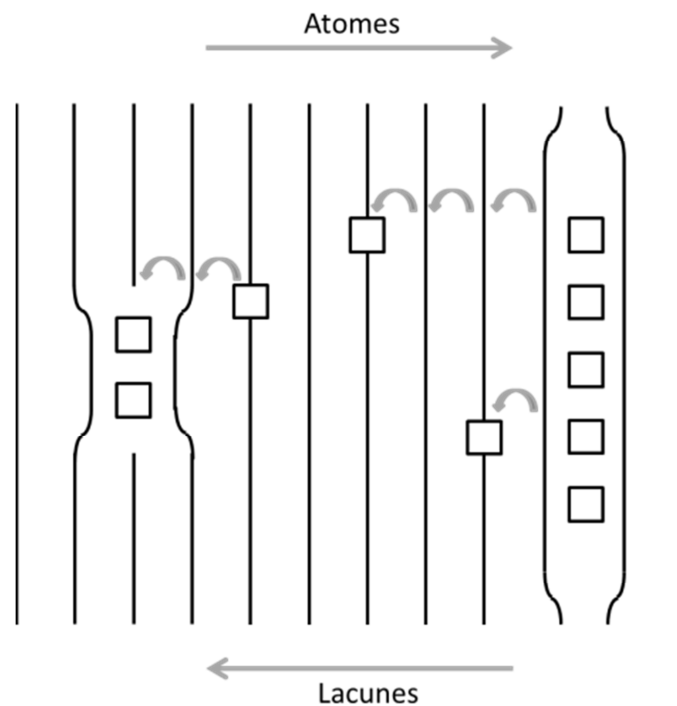


Figure 1-4: Effet Kirkendall. Le flux de lacune entraîne un déplacement du réseau cristallin. Les atomes se déplacent dans le sens inverse du flux de lacunes.

Il est nécessaire pour comprendre les phénomènes et réécrire la loi de Fick (Eq(1-16)) dans les alliages binaires de différencier deux réseaux. Dans le référentiel fixe, lié aux extrémités de

l'échantillon, les flux d'atomes s'égalisent, $\vec{J}_A^0 + \vec{J}_B^0 = \vec{0}$. Et on réécrit la loi de Fick avec des coefficients d'hétérodiffusion \tilde{D} tels que :

$$\begin{aligned}\vec{J}_A^0 &= -\tilde{D}_A \vec{\nabla} C_A \\ \tilde{D}_A &= D_A X_B + D_B X_A\end{aligned}\tag{1-23}$$

Le référentiel mobile prend lui en compte les flux classiques \vec{J}_A et \vec{J}_B tels que le changement de référentiel s'écrit :

$$\begin{cases} J_A^0 = J_A + C_A v \\ J_B^0 = J_B + C_B v \end{cases}\tag{1-24}$$

En réécrivant la loi de Fick dans le référentiel mobile pour l'espèce i , on obtient :

$$\vec{J}_i = -\bar{D}_i \vec{\nabla} C_i\tag{1-25}$$

avec \bar{D}_i le coefficient de diffusion intrinsèque. C'est le coefficient obtenu après une expérience d'interdiffusion. Il est important de noter que ces coefficients sont généralement suffisants pour décrire les phénomènes de diffusion à l'équilibre. Dans un système homogène (monophasé), le coefficient de diffusion intrinsèque est égal au coefficient d'hétérodiffusion. Et dans un alliage homogène et très dilué, le coefficient d'hétérodiffusion est égal au coefficient d'interdiffusion.

En revanche dans les systèmes hétérogènes, comme les systèmes avec précipitation, les coefficients de diffusion intrinsèques sont différents puisque il existe un terme de transport.

3) La diffusion dans un gradient de potentiel chimique

La diffusion dans les solides n'est pas uniquement un processus stochastique (mouvement brownien). En effet, lors des transformations de phases, un champ de force supplémentaire apparaît au sein du matériau. Le flux de particules n'est plus uniquement défini comme dans la 1^{ère} loi de Fick (Eq(1-20)), un terme de transport doit être ajouté. Sous l'action d'une force de

transport, la fréquence des sauts n'est plus la même dans toutes les directions. Notons que seule la thermodynamique des processus irréversibles peut fournir les expressions analytiques des forces de transports. Leur démonstration ne seront pas abordées dans cette thèse. L'équation de Nernst-Einstein permet d'exprimer la vitesse d'entraînement du réseau cristallin lié au terme de transport :

$$\langle v_i \rangle = \frac{F_i D_i}{k_B T} \quad (1-26)$$

où F_i est la force liée au terme de transport avec $\vec{F}_i = -\vec{\nabla} \phi_i$, avec ϕ_i le potentiel originel à cette force. D_i est le coefficient de diffusion. Cette équation peut se retrouver en exprimant le fait que l'énergie thermique nécessaire à un saut dans le sens de la force appliquée correspond au travail de cette force sur la distance de diffusion.

Le flux est alors reformulé :

$$\vec{J}_i = -D_i \vec{\nabla} C_i + C_i \vec{v}_i \quad (1-27)$$

Dans le cas particulier de la précipitation, le système est inhomogène, le terme de transport à ajouter est celui lié au gradient de potentiel chimique. Le potentiel chimique pour une solution régulière peut s'exprimer sous la forme $\mu_i = G_i + RT \ln(X_i) + RT \ln(\gamma_i)$. γ_i est appelé activité thermodynamique. La part non idéale de ce potentiel chimique, celle qui nous intéresse, $\phi_i = RT \ln(\gamma_i)$, est le potentiel originel à la force de transport. Dans ces conditions, la loi de Fick (Eq. (1-16)) s'exprime en prenant en compte à la fois la diffusion « classique » et le terme de transport lié à l'activité thermodynamique :

$$\vec{J}_i = -D_i \vec{\nabla} C_i - M_i C_i \vec{\nabla} \phi_i \quad (1-28)$$

M_i est appelé la mobilité chimique de l'élément i ($M_i = D_i / k_B T$).

On peut alors réécrire un coefficient de diffusion intrinsèque qui prend en compte le transport.

$$\bar{D}_i = D_i \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right) \quad (1-29)$$

Il faut noter que dans toutes les expressions données précédemment, les couplages entre flux ont toujours été négligés. On ne prend en effet en compte aucun effet de corrélation.

4) Théorie phénoménologique de la diffusion

Dans le but de démontrer plus rigoureusement les équations de la diffusion dans un gradient de potentiel chimique, il faut s'intéresser à la thermodynamique des processus irréversibles (TPI).

Onsager a développé la TPI pour l'application de la diffusion avec un terme de transport. L'idée est de développer une théorie du processus basée sur la thermodynamique. En partant de l'enthalpie libre d'un système, qui est une variable extensive, que l'on dérive par rapport au temps, en utilisant le fait que le nombre de particules se conserve, et en introduisant les potentiels chimiques, on peut montrer qu'un flux de particules peut s'écrire sous la forme d'une combinaison linéaire de différences de potentiels chimiques. Par exemple, dans le cas de l'interdiffusion dans un alliage binaire AB, on peut écrire :

$$\begin{aligned}
 J_A &= -\frac{L_{AA}}{T} \nabla(\mu_A - \mu_l) - \frac{L_{AB}}{T} \nabla(\mu_B - \mu_l) \\
 J_B &= -\frac{L_{BB}}{T} \nabla(\mu_B - \mu_l) - \frac{L_{BA}}{T} \nabla(\mu_A - \mu_l) \\
 J_l &= -J_A - J_B
 \end{aligned}
 \tag{1-30}$$

avec μ_i le potentiel chimique de A,B ou des lacunes. Les L_{ij} sont des coefficients phénoménologiques, intrinsèques aux matériaux. Ces expressions séparent la partie thermodynamique (le gradient de potentiel chimique prenant en compte la force motrice de la transformation) des coefficients cinétiques que sont les L_{ij} . Ces équations prennent en compte le couplage des flux. Les coefficients de diffusion prenant en compte le couplage des flux sont appelés coefficients de diffusion effectifs.

III- Précipitation dans les alliages binaires

La précipitation est une transformation de phase communément décomposée en trois stades : la germination, la croissance et la coalescence. La germination correspond à la naissance des précipités. A ce stade ils s'apparentent à des amas d'atomes d'une certaine composition chimique différente de la composition nominale de l'alliage que l'on ne peut plus confondre avec des fluctuations de composition stochastiques. La croissance correspond comme son nom l'indique à la croissance des précipités formés pendant la germination. Enfin la coalescence est la dissolution des plus petits précipités au profit des plus gros afin de minimiser l'énergie d'interface.

1) Germination

Il existe deux types de germination : la germination homogène ayant lieu au sein de la matrice et la germination hétérogène qui est une germination sur les défauts présents au sein du cristal. Nous ne développerons ici que le processus de germination homogène.

Comme introduit dans la partie précédente, les atomes de solutés se rassemblent par diffusion sous l'effet d'une force de transport liée au gradient d'activité thermodynamique. A la naissance d'un germe, il y a en même temps création d'une interface entre la matrice et les précipités. Parce que les liaisons hétéroatomiques ne sont pas favorables (c'est d'ailleurs pour cela que l'on a précipitation), cette interface a un coût énergétique. En effet, il existe un très grand nombre de liaisons AB à l'interface matrice/précipité. A cette énergie interfaciale s'ajoute très souvent une énergie élastique de cohérence. Les deux éléments chimiques de l'alliage binaire dans leur état pur n'ayant pas le même paramètre de maille, voire pas la même structure cristallographique, il existe une distorsion du réseau autour du précipité. Cette distorsion est un lieu de stockage de l'énergie élastique pour accommoder les deux réseaux cristallins entre eux.

Puisqu'ils sont énergétiquement coûteux, les termes décrits précédemment sont un frein à la germination. Comme vu dans la partie I de ce chapitre, le phénomène de précipitation a lieu uniquement s'il y a un gain d'énergie à créer une nouvelle phase. La force motrice de germination est le terme énergétique qui rend favorable la germination (Figure 1-5). Le gain d'énergie est dû au rassemblement d'atomes B qui ont initialement un potentiel chimique μ_B^0 et

qui vont se retrouver avec un potentiel chimique μ_B^β dans la configuration de la phase β . La force motrice (J.mol^{-1}) s'exprime (voir Figure 1-5) :

$$\Delta G_n = G_p - G_Q = (1 - X_\beta^*)(\mu_A^0 - \mu_A^\beta) + X_\beta^*(\mu_B^0 - \mu_B^\beta) \quad (1-31)$$

avec X_β^* la composition du germe critique.

Si $X_\beta^* = \bar{X}_\beta$, pour une solution régulière on a (J.m^{-3}) :

$$\Delta g_n = \frac{RT_c}{V_m} \left[2(X_0 - X_\beta)^2 + \frac{T}{T_c} \left[(1 - X_\beta) \ln \frac{1 - X_0}{1 - X_\beta} + X_\beta \ln \frac{X_0}{X_\beta} \right] \right] \quad (1-32)$$

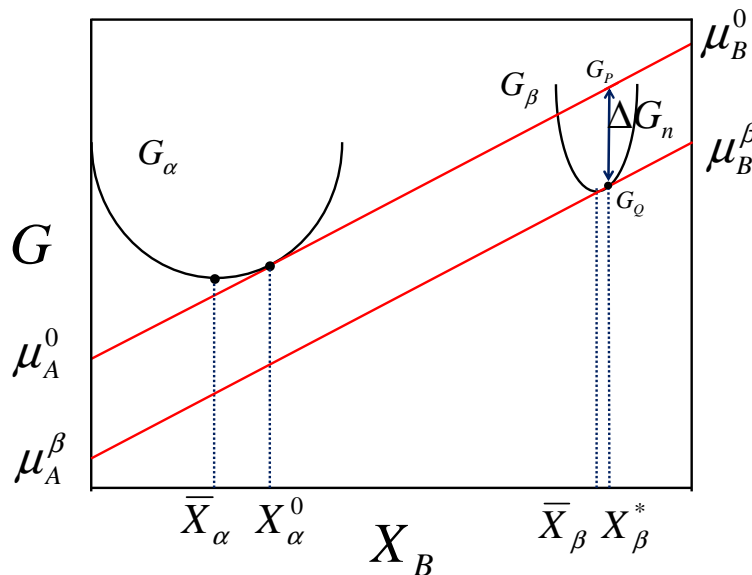


Figure 1-5: Force motrice de germination ΔG (J). X_{β}^* est la composition du germe critique.

Théorie classique de la germination

Volmer et Weber [10] (1926), ont initialement développé un modèle concernant la germination de gouttes d'eau dans la vapeur. La première formulation du modèle de germination-croissance a été faite par Gibbs [4]. Becker et Döring [11] ont par la suite affiné cette théorie.

La théorie classique de la germination considère des particules sphériques sans interaction les unes avec les autres. La concentration dans la matrice est considérée comme constante et égale à

la concentration nominale. On ne traite donc ici que les premiers stades pour lesquels la concentration dans la phase mère n'est pas affectée par la germination. Ceci entraîne le fait que la force motrice n'évolue pas. La théorie est alors formulée sur un germe isolé en effectuant son bilan d'énergie. Le bilan énergétique (J) lié à la création d'un germe s'écrit :

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3(\Delta g_n - \Delta g_e) + 4\pi r^2\gamma \quad (1-33)$$

où r est le rayon du germe (m), Δg_e est l'énergie élastique (J.m^{-3}) et γ est l'énergie interfaciale (J.m^{-2}).

Le rayon critique de germination est le rayon pour lequel ΔG est maximal. Le germe critique est instable. Grâce l'équation (1-33), on peut montrer que le rayon critique de germination s'exprime :

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta g_n - \Delta g_e} \quad (1-34)$$

En remplaçant r^* dans ΔG , on obtient la barrière de germination (J) :

$$\Delta G^* = \frac{4}{3}\pi \gamma r^{*2} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta g_n - \Delta g_e)^2} \quad (1-35)$$

Cette barrière correspond à la barrière qu'il faut franchir pour créer un germe de taille critique r^* . La probabilité de passer cette barrière de germination par des fluctuations thermiques s'échelonne en (Boltzmann) :

$$\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (1-36)$$

Notons que plus la température est élevée, plus la force motrice est faible jusqu'à la température T_c (haut de la lacune de miscibilité) où la force motrice s'annule.

Dans la théorie classique, l'ajout d'un atome à un germe de taille critique le fait entrer en stade de croissance. Le flux stationnaire de germination s'exprime alors

$$J_{stat} = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (1-37)$$

avec $J_0 = \nu Z n_0$, ν étant la fréquence de vibration des phonons (s^{-1}), n_0 le nombre de sites de germination potentiels par unité de volume et Z la coordinence. ΔG_m (J) est l'enthalpie libre de migration d'un atome (voir partie diffusion Eq. (1-18) et Eq. (1-19)). Notons que le flux stationnaire sera plus largement décrit dans le chapitre 4 de cette thèse.

Théorie de Turnbull/Zeldovich [12][13]

L'expérience montre que même si un germe a atteint la taille critique de germination donnée par la théorie classique, il n'est pas encore « sauvé ». En effet, par régression, ce germe peut perdre des atomes qui le constituent par fluctuations d'hétérophases. Dans la théorie de Zeldovich, il peut exister des oscillations énergétiques autour de ΔG^* . On décrit alors la zone de Zeldovich, qui représente la zone de laquelle un germe doit sortir pour entrer réellement en croissance (largeur de Zeldovich δ sur la Figure 1-6). Dans cette théorie il existe alors un temps d'incubation τ qui correspond au temps d'attente pour qu'un germe soit définitivement « sauvé » sans risque de régression. Le flux de germination s'exprime alors tel que :

$$J = n_0 Z \beta^* \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad (1-38)$$

$$\text{ou parfois } J = n_0 Z \beta^* \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right) \quad (1-39)$$

avec n_0 la densité volumique de sites de germination potentiels (m^{-3}), $Z = \Omega \sqrt{\gamma} / (2\pi R^{*2} \sqrt{k_B T})$ est le facteur de Zeldovich, avec Ω le volume atomique (m^3).

$\beta^* = (4\pi R^{*2}/a^4)D_B\bar{X}_\beta$ est le taux d'attachement d'un atome de soluté sur un précipité de taille critique (s^{-1}), avec a le paramètre de maille (m), D_B et \bar{X}_β sont respectivement le coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$) et la fraction atomique d'équilibre d'atomes B dans la phase β .

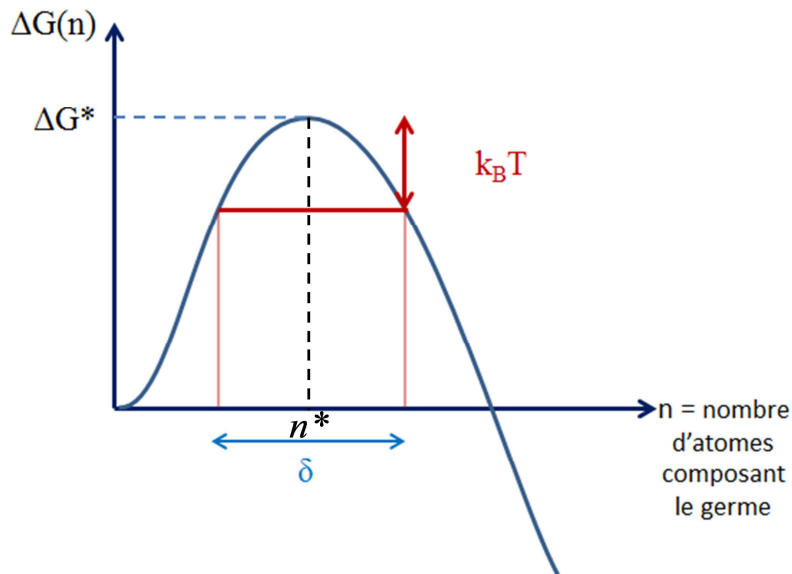


Figure 1-6: Barrière de germination ΔG^* et largeur de Zeldovich (δ). n^* est le nombre d'atomes du germe critique.

Dans la théorie classique de la germination, la concentration dans les germes est prise comme étant égale à celle d'équilibre. La théorie non classique de la germination [14] [15] [16] [17] (non abordée au cours de cette thèse) considère des germes non homogènes en composition. Cette dernière n'est pas égale à la composition d'équilibre. Les interfaces matrice/précipités s'en trouvent diffuses. Cahn et Hilliard [19] [14] ont développé la théorie des interfaces diffuses pour étudier la germination de germes diffus. Ils ont conclu que la théorie classique de la germination n'était valable que pour de faibles sursaturations. Philippe [17] a montré pendant sa thèse que la composition des germes critiques pouvait être différente de celle d'équilibre car une concentration plus faible que celle d'équilibre minimise la barrière de germination.

La germination hétérogène ne sera pas développée dans cette thèse sauf en ce qui concerne le phénomène particulier de précipitation discontinue qui sera explicité et discuté au cours du chapitre 5 sur l'étude expérimentale des mécanismes de précipitation dans un alliage CuAg. Dans

le mécanisme de germination hétérogène, la germination n'a pas lieu de manière aléatoire sur un site de la solution solide mais sur les défauts cristallins présents dans la structure (lacunes, dislocations, joints de grains...). Ces défauts sont coûteux en énergie pour le système, le fait de les faire disparaître, en créant un germe, diminue de façon notable la barrière de germination. Les processus de germination homogène et hétérogène peuvent avoir lieu en même temps dans le même matériau.

2) Croissance

Nous n'introduisons dans ce chapitre que la théorie de croissance classique pour des précipités de forme sphérique.

Le stade de croissance résulte d'une compétition entre diffusion (due au gradient de concentration autour du précipité) et équilibre local à l'interface. Dans l'approximation de l'équilibre local, on considère que les processus ayant lieu aux interfaces interphases sont rapides en comparaison de la vitesse du processus de diffusion. Avec cette condition, on estime alors que les compositions à l'interface sont toujours très proches de celles d'équilibre. En effet, dans la théorie classique de croissance, on considère que la matrice située à l'infini est toujours à la composition nominale (ceci implique que les précipités sont petits, peu nombreux et éloignés les uns des autres). Pour satisfaire aux deux conditions, combler le gradient de concentration et respecter l'équilibre local, le précipité grossit. Pour connaître la loi de croissance du précipité, il faut écrire la conservation de la matière entre la matrice et le précipité. La solution stationnaire du problème ($\partial c/\partial t = 0$) est obtenue en résolvant l'équation de Laplace :

$$\Delta C = 0 \quad (1-40)$$

Après développement et en considérant certaines hypothèses concernant les conditions aux limites (composition à l'infini égale à la composition nominale, composition dans les germes égale à celle d'équilibre), on peut montrer que la loi de croissance s'écrit :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D}{r} \frac{C_0 - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha} \quad (1-41)$$

avec D le coefficient de diffusion des atomes de solutés dans l'élément majoritaire.

Remarquons que pendant la croissance, le précipité croît en $t^{1/2}$.

3) Coalescence

Au bout d'un certain temps t , les précipités présents dans le système ont assez grossi et la composition dans la matrice n'est plus égale à la composition nominale. Le système n'est presque plus sursaturé. Les précipités présents au sein du système n'ont pas tous la même taille, le poids de leur énergie interfaciale n'est donc pas le même. C'est pour minimiser l'énergie d'interfaces et en raison de l'effet Gibbs-Thomson que va avoir lieu l'étape de coalescence. C'est en fait une croissance compétitive dans laquelle les plus petits précipités vont décroître au profit des plus gros. En effet, le rapport de la surface sur le volume des plus gros précipités confère au système une enthalpie libre par unité de volume plus petite. Les gradients de concentration dans la matrice autour des précipités (pas de gradients dans les précipités car on considère une diffusion infinie en leur sein), vont entraîner les atomes de solutés à diffuser vers les plus gros précipités. Pendant la coalescence, le nombre de précipités décroît tandis que le rayon moyen augmente. Lifshitz, Slyosov and Wagner [20] [21] ont montré que le rayon évoluait tel que:

$$\langle r \rangle^3 \propto kt \quad (1-42)$$

avec

$$k \propto D \gamma \bar{X}_\beta. \quad (1-43)$$

On peut définir un rayon critique r_0 de coalescence pour lequel le précipité n'évoluera pas (Figure 1-7). Les précipités plus petits se dissolvent et les plus gros croissent.

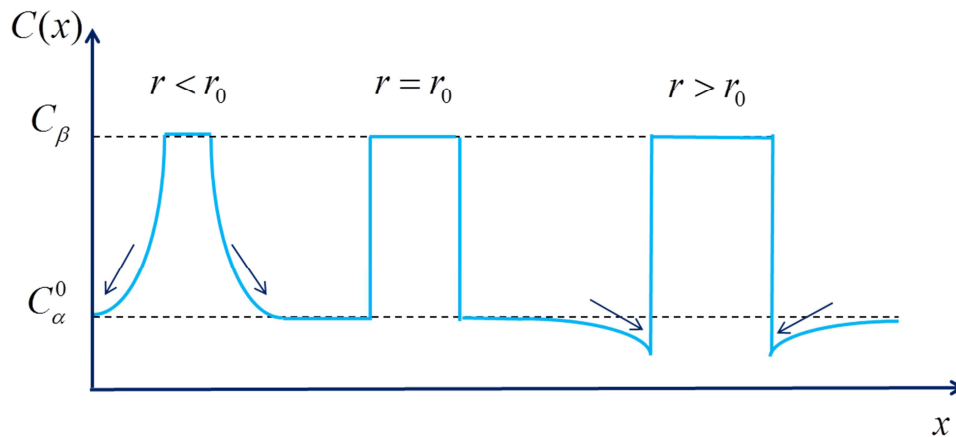


Figure 1-7: Coalescence. Les précipités grossissent ou se dissolvent en fonction de leur rayon.

Les mécanismes de germination, croissance, coalescence dans les multicomposants seront introduits dans le chapitre 3 sur l'étude du phénomène de précipitation dans les multicomposants.

Conclusion

Dans le but de contrôler au plus la genèse des microstructures et d'utiliser au mieux les principes généraux exposés dans ce chapitre, leurs limites et domaines de validités doivent être analysés. Il est nécessaire de discuter les modèles de précipitation usuellement utilisés. L'évolution des compositions pendant le phénomène de précipitation pilotent en partie les propriétés physiques. Il semble essentiel d'étudier l'influence de la taille sur ces compositions même dans le cas d'alliages binaires. Elle n'est en effet pas prise en compte dans le calcul des diagrammes de phase théoriques. Aussi la question de la différence entre les approches développées dans les alliages binaires par rapport aux alliages multicomposants doit être abordée. Enfin, l'utilisation des modèles et concepts classiques traitant de la précipitation doit nécessairement se faire en connaissance des hypothèses à leur base. Cette thèse cherche à répondre à un maximum de ces questions par l'étude et le développement de modèles de précipitation et par leur comparaison à des données issues de l'expérience. La thermodynamique et les aspects cinétiques seront considérés.

Références

- [1] T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett, H. Baker, Binary alloy phase diagrams, 1986.
- [2] D.A. Porter, K.E. Easterling, M. Sherif, Phase Transformations in Metals and Alloys, Third Edition (Revised Reprint), CRC Press, 2009.
- [3] M. Hillert, Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations: Their Thermodynamic Basis, Cambridge University Press, 2007.
- [4] G. J.w, Collected works, vol.2, (1928).
- [5] A. Paul, T. Laurila, V. Vuorinen, S.V. Divinski, Thermodynamics, Phases, and Phase Diagrams, in: Thermodyn. Diffus. Kirkendall Eff. Solids, Springer International Publishing, 2014: pp. 1–86.
- [6] M. Perez, Gibbs–Thomson effects in phase transformations, *Scr. Mater.* 52 (2005) 709–712. doi:10.1016/j.scriptamat.2004.12.026.
- [7] J. Philibert, Diffusion et transport de matière dans les solides, CERN Doc. Serv. (1985). <http://cds.cern.ch/record/107112> (accessed March 23, 2015).
- [8] A. Paul, T. Laurila, V. Vuorinen, S.V. Divinski, Fick’s Laws of Diffusion, in: Thermodyn. Diffus. Kirkendall Eff. Solids, Springer International Publishing, 2014: pp. 115–139.
- [9] A. Paul, T. Laurila, V. Vuorinen, S.V. Divinski, Atomic Mechanism of Diffusion, in: Thermodyn. Diffus. Kirkendall Eff. Solids, Springer International Publishing, 2014: pp. 167–238.
- [10] M. Volmer, A. Weber, Keimbildung in übersättigten Gebilden, *Z Phys Chem.* (1926).
- [11] R. Becker, W. Döring, Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen, *Ann. Phys.* 416 (1935) 719–752. doi:10.1002/andp.19354160806.
- [12] D. Turnbull, J.C. Fisher, Rate of Nucleation in Condensed Systems, *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 71–73. doi:10.1063/1.1747055.
- [13] J. Zeldovich, On the distribution of pressure and velocity in the products of a detonation explosion, specifically in the case of spherical propagation of the detonation ..., *J Exp Theor Phys USSR.* (1942) 525.
- [14] J.E.H. John W. Cahn, Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 258–267. doi:10.1063/1.1744102.
- [15] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, Free Energy of a Nonuniform System. III. Nucleation in a Two-Component Incompressible Fluid, *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 688–699. doi:10.1063/1.1730447.
- [16] J.W.P. Schmelzer, J.S. Jr, I.S. Gutzow, Reconciling Gibbs and van der Waals: A new approach to nucleation theory, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 3820–3831. doi:10.1063/1.481595.
- [17] T. Philippe, Précipitation du bore dans le silicium : expérience, méthodologie et modélisation, Université de Rouen, 2011.
- [18] J.W. Cahn, J.D. Pan, R.W. Balluffi, Diffusion induced grain boundary migration, *Scr. Metall.* 13 (1979) 503–509. doi:10.1016/0036-9748(79)90078-4.
- [19] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, Free Energy of a Nonuniform System, III. Nucleation in a Two-Component Incompressible Fluid, in: W.C. Carter, W.C. Johnson (Eds.), *Sel. Works John W Cahn*, John Wiley & Sons, Inc., 1998: pp. 39–50.
- [20] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, *J. Phys. Chem. Solids.* 19 (1961) 35–50. doi:10.1016/0022-3697(61)90054-3.

- [21] C. Wagner, Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung), Z. Für Elektrochem. Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem. 65 (1961) 581–591. doi:10.1002/bbpc.19610650704.

Chapitre 2 : Effet de la taille sur la stabilité thermodynamique de nano-précipités cohérents

Diverses expériences menées en sonde atomique tomographique sur des alliages binaires ont révélé une augmentation de la composition des précipités en atomes de soluté avec l'augmentation de leur taille. C'est le cas de Fe-Cr [1] [2], Fe-Cu [3] [4] [5] [6] [7], Cu-Cr [8], Si-B [9] [10] [11] ou encore Si-As [12]. Ces nano-précipités dont la taille est typiquement comprise entre 1 et 5 nm ont une teneur en solutés inférieure à celle d'équilibre prévue par le diagramme de phase pendant les premiers stades de la précipitation. Cette composition d'équilibre est finalement atteinte pour une taille de particule plus grande. Cet écart par rapport aux compositions d'équilibre est inverse à celui provoqué par l'effet Gibbs-Thomson [13]. En effet, l'effet Gibbs-Thomson prévoit une augmentation de la concentration en atomes de solutés à l'interface par rapport à la composition d'équilibre en raison de l'effet de capillarité pour un précipité de taille r . Cet écart diminuant avec le rayon des précipités (voir chapitre 1). Par ailleurs, les théories non classiques de la germination [14] ont montré que la formation de germes dilués était plus favorable énergétiquement. L'évolution de la composition procédant alors en deux stades : d'abord un enrichissement rapide des précipités autour de la taille critique de germination puis un comportement asymptotique jusque la composition d'équilibre. Néanmoins, les théories non classiques de germination ne peuvent expliquer les résultats expérimentaux concernés puisque le rayon des particules observées expérimentalement est plus grand que le rayon critique de germination. Il faut donc trouver une autre explication à cette évolution de la composition des précipités avec la taille. C'est le but de ce chapitre. Nous nous intéressons, d'un point de vue de la thermodynamique, à la stabilité d'une population de précipités d'une certaine densité volumique et d'une certaine taille. Il est important de noter que la cinétique n'est pas prise en compte dans le modèle développé ici. Aussi, nous ne nous attachons pas à un stade particulier du phénomène de précipitation. L'« histoire » des précipités n'est pas incluse. Les états thermodynamiques précédents, par lesquels le système est passé, ne sont pas pris en compte et n'ont aucune influence sur nos calculs. Le point de départ pour l'état du système est celui issu d'une expérience pour laquelle la densité volumique de précipités et leur taille sont données et donc fixées. Le système est monodisperse. Partant de cet état, nous cherchons la composition qui

minimise l'enthalpie libre totale du système en fonction de la taille des précipités, à densité volumique et température imposées.

I- Description du modèle

Comme décrit dans le chapitre 1, les compositions d'équilibre, pour une température, données par un diagramme de phase binaire issu d'un modèle de solution régulière sont calculées en négligeant le poids énergétique des interfaces et grâce à la méthode de la tangente commune. On considère en fait deux phases infiniment éloignées l'une de l'autre. Leur composition d'équilibre, notées \bar{X}_α et \bar{X}_β , associées à une composition nominale X_0 donnent la fraction molaire d'équilibre \bar{f}_β sans degré de liberté ($\bar{f}_\beta = (X_0 - \bar{X}_\alpha) / (\bar{X}_\beta - \bar{X}_\alpha)$), conservation de la matière avec $X_0 = (1 - \bar{f}_\beta)\bar{X}_\alpha + \bar{f}_\beta\bar{X}_\beta$). Ce couple $(\bar{X}_\alpha, \bar{X}_\beta, \bar{f}_\beta)$ est celui qui minimise l'enthalpie libre totale du système : c'est l'état le plus stable pouvant être atteint. Néanmoins, dans les premiers stades de la transformation, la fraction molaire de précipités est inférieure à celle d'équilibre et surtout, l'influence des interfaces ne peut plus être négligée car le rayon des précipités est petit (rapport surface/volume important). Le système est hors équilibre au sens de l'équilibre défini par le diagramme de phase (théorique). Nous pouvons alors chercher pour une fraction molaire donnée f_β quelles vont être les compositions dans la matrice X_α et dans les précipités X_β qui vont minimiser l'enthalpie libre totale du système, en tenant compte notamment de l'énergie associée aux interfaces et aux contraintes élastiques de cohérence dues à l'écart paramétrique entre phases.

1) Composition des précipités pour un état hors équilibre

Pour établir l'expression de la composition des précipités qui donne l'état thermodynamique le plus stable dans un système hors équilibre, nous considérons une solution binaire AB biphasée, constituée d'une matrice α riche en atomes A de composition (en atomes B) X_α et de précipités β riches en atomes B de composition (en atomes B) X_β . La composition nominale de la solution solide est X_0 , et la solution est sursaturée (i.e. on est dans la lacune de miscibilité). La précipitation est supposée cohérente (les phases α et β sont de même structure cristallographique)

et les courbes d'enthalpie libre de chacune des phases sont données par un modèle de solution régulière. Rappelons que dans ce modèle, qui est une approche champ moyen où la concentration de la matrice est uniforme, l'enthalpie libre est décrite par un modèle de liaisons coupées aux premiers voisins. L'énergie interne est égale à la somme des potentiels d'interaction de paires limitées aux premiers voisins. Les paramètres utilisés pour modéliser le système modèle sont donnés dans le tableau 1. Leur valeur ont été choisies de sorte à être proches de celles des systèmes réels. L'enthalpie libre totale du système s'exprime comme la somme des enthalpies libres de chacune des phases pondérées par les fractions molaires :

$$G = (1 - f_{\beta})G_{\alpha} + f_{\beta}G_{\beta} \quad (2-1)$$

On a négligé dans cette expression les interfaces et l'énergie élastique de cohérence (dans un premier temps).

Pour une fraction molaire imposée, f_{β} , et en remplaçant X_{α} par son expression :

$X_{\alpha} = (X_0 - X_{\beta}f_{\beta})/(1 - f_{\beta})$ (conservation de la matière), on voit que G ne dépend que de la composition des précipités X_{β} . On peut alors chercher quel X_{β} minimise G (i.e. $dG/dX_{\beta} = 0$).

Les calculs montrent que les compositions minimisant G sont différentes de celles d'équilibre si $f_{\beta} \neq \bar{f}_{\beta}$. Graphiquement (Figure 2-1), on peut également remarquer qu'il existe des couples (X_{α}, X_{β}) qui minimisent plus G que celui avec \bar{X}_{β} .

La valeur de G dans l'état décomposé se lit par l'intersection de la droite verticale $X_{\beta} = X_0$ avec la droite reliant X_{α} et X_{β} . On se rend compte que le couple de composition ($X_{\alpha}, \bar{X}_{\beta}$) (X_{α} satisfaisant le bilan de matière pour f_{β} et $X_{\beta} = \bar{X}_{\beta}$) donne une valeur d'enthalpie libre totale du système supérieure au couple (X_{α}, X_{β}) de l'exemple. On peut toujours trouver un couple (X_{α}, X_{β}) qui minimise davantage l'enthalpie libre totale du système que le couple ($X_{\alpha}, \bar{X}_{\beta}$) quand $f_{\beta} \neq \bar{f}_{\beta}$.

Tableau 1 : Paramètres utilisés pour modéliser la solution régulière

X_0	V_m (m ³ .mol ⁻¹)	Z	T_C (K)	η	γ_0 (mJ.m ⁻²)	δ_0	E (GPa)	ν
0,3	$7,224 \times 10^{-6}$	12	1000	0,8	25	3%	100	0,3

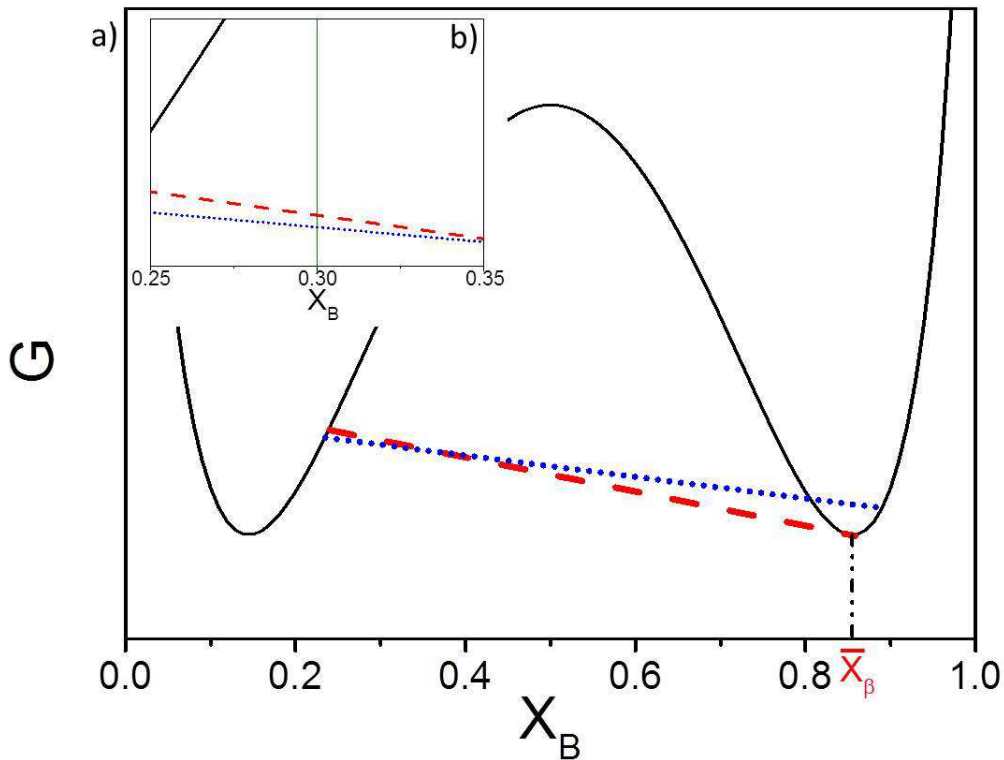


Figure 2-1: Enthalpie libre d'une solution régulière pour un ensemble de paramètres donnés (tableau 1). La ligne en tirets rouges relie entre elles les compositions du couple (X_α, \bar{X}_β) et la ligne en pointillés bleus relie entre elles les compositions du couple (X_α, X_β) pour une fraction molaire prise en exemple plus petite que la fraction molaire d'équilibre (premiers stades de la précipitation). L'enthalpie libre du système dans son état décomposé (intersection ligne horizontale $X_B = X_0$ avec les droites mentionnées ci-avant) est plus faible pour le couple (X_α, X_β) (zoom en haut à gauche).

2) Composition des précipités pour un état hors équilibre, prise en compte de l'énergie interfaciale et de l'énergie élastique

En plus d'une fraction molaire qui est différente de celle d'équilibre pendant les premiers stades de précipitation, les interfaces entre matrice et précipités vont avoir une grande influence notamment pour les petits précipités. Nous allons donc chercher la composition qui minimise G en prenant en compte l'énergie interfaciale et l'énergie élastique dans l'expression de l'enthalpie libre.

Les phases du système sont désormais en contact. Nous allons comme dans la première partie considérer un système binaire biphasé AB dont les courbes d'enthalpie libre sont modélisées par une solution régulière. Le système est constitué d'une assemblée monodisperse de particules sphériques cohérentes avec la phase mère. La densité volumique N_v de précipités par unité de volume est fixée. Les particules sont supposées assez éloignées de sorte qu'elles n'aient aucune influence les unes sur les autres. Chaque phase est considérée homogène en composition.

Dans le modèle simple de solution régulière, les liaisons hétéroatomiques aux premiers voisins réparties aléatoirement au sein du système sont énergétiquement défavorables. A l'interface matrice/précipité, il existe beaucoup de liaisons AB qui ont un coût énergétique supplémentaire. Une expression de l'énergie d'une interface cohérente a été donnée par Becker [15] et Turnbull [16]. Dans leur raisonnement, ils considèrent l'interface comme une surface plane entre les deux phases. La différence d'énergie entre les liaisons cassées par rapport à un système sans interface et les nouvelles liaisons formées leur permet d'exprimer l'énergie interfaciale ($J.m^{-2}$). Dans un système cubique, on peut écrire :

$$\gamma = \frac{\varepsilon}{d^2} (X_\beta - X_\alpha)^2 = \gamma_0 (X_\beta - X_\alpha)^2 \quad (2-2)$$

avec ε (J) l'énergie d'ordre comme introduite dans la partie 1 de ce chapitre et d (m) la distance interatomique. Nous appellerons par la suite γ_0 la constante d'énergie interfaciale. Cette expression (Eq. (2-2)) n'a pas de lien physique direct avec celle de l'énergie interfaciale exprimée par Cahn et Hilliard [14] (interface diffuse) bien que très ressemblante.

A cette énergie interfaciale s'ajoute une énergie élastique de cohérence. Les deux éléments chimiques de l'alliage binaire dans leur état pur n'ayant pas le même paramètre de maille, il

existe une distorsion du réseau autour et au sein du précipité. Cette distorsion est un lieu de stockage de l'énergie élastique pour accommoder les deux réseaux cristallins. Dans le cas d'une énergie élastique isotrope et en considérant que le précipité ne se déforme pas, i.e. la distorsion est dans la matrice, et que les deux phases ont les mêmes constantes élastiques linéaires, on peut exprimer l'énergie élastique comme [17]:

$$\Delta g_e = \frac{E \delta_0^2}{(1-\nu)} (X_\beta - X_\alpha)^2 \quad (2-3)$$

avec E (Pa) le module d'Young, δ_0 le désaccord paramétrique entre les deux phases pures ($\delta_0 = (a_A - a_B) / \langle a \rangle$ avec a_A (m) le paramètre de maille de la matrice pure en A et a_B (m) le paramètre de maille des précipités purs en B) et ν le coefficient de Poisson de la matrice.

L'enthalpie libre totale du système peut alors être ré-exprimée telle que :

$$G = (1 - f_\beta) G_\alpha + f_\beta G_\beta + G_{\text{int}} + G_{\text{elas}} \quad (2-4)$$

avec $G_{\text{int}} = \gamma 4\pi r^2 V_m N_v$ et $G_{\text{elas}} = \Delta g_e (4/3) \pi r^3 V_m N_v$ (r (m) étant le rayon des précipités, N_v (m^{-3}) la densité volumique de précipités et V_m (m^3) le volume molaire). Le terme G_{elas} est donc égal à $\Delta g_e f$. Cette expression fait l'hypothèse que le système relaxe toutes ses contraintes élastiques par déplacement de l'équilibre.

C'est-à-dire :

$$G = (1 - f_\beta) G_\alpha + f_\beta G_\beta + \left(\frac{\varepsilon}{d^2} 4\pi r^2 + \frac{E \delta_0^2}{(1-\nu)} \frac{4}{3} \pi r^3 \right) (X_\beta - X_\alpha)^2 (V_m N_v) \quad (2-5)$$

Nous négligeons les différences de volumes molaires et considérons que la fraction volumique est égale à la fraction molaire. Dans les hypothèses de notre modèle (i.e. assemblée de nanoparticules sphériques et de même taille), il est possible de relier simplement les trois grandeurs r , N_v et f_β par :

$$f_\beta = \frac{4}{3} \pi r^3 N_v \quad (2-6)$$

Il s'agit maintenant d'étudier l'influence du rayon (i.e. de la taille des précipités) sur l'enthalpie libre totale du système G (Eq. (2-5)) pour N_v fixée. La composition $X_{\beta \min}$ des précipités qui minimise G à N_v et r fixés est telle que :

$$\left. \frac{dG}{dX_{\beta}} \right|_{X_{\beta}=X_{\beta \min}} = 0 \quad (2-7)$$

En utilisant l'équation (2-5), on trouve :

$$\left(\ln \left(\frac{X_{\beta}}{1-X_{\beta}} \right) - \ln \left(\frac{X_0 - f_{\beta} X_{\beta}}{1-X_0 + f_{\beta}(X_{\beta}-1)} \right) \right) + 4 \left(\frac{X_0 - X_{\beta}}{1-f_{\beta}} \right) + \left(\frac{12V_m}{rd^2NZ} + \frac{2V_mK}{RT_C} \right) \left(\frac{X_0 - X_{\beta}}{(1-f_{\beta})^2} \right) = 0 \quad (2-8)$$

L'équation (2-8) est l'équation qu'il faut résoudre pour trouver $X_{\beta \min}$ en fonction du rayon des précipités. Quand l'enthalpie libre du système est exprimée avec les termes supplémentaires d'énergie interfaciale et d'énergie élastique, sa construction graphique s'en trouve modifiée. Les termes ajoutés dans G sont en effet dépendant de la composition dans les deux phases.

Examinons les limites du modèle, c'est-à-dire son domaine de validité. Il existe pour des raisons à la fois physiques et mathématiques des contraintes sur la valeur maximale de r . La limite la plus restrictive découle du fait que la fraction volumique est toujours inférieure à 1. Ainsi avec

l'équation (2-6), on trouve : $r \leq r_{phys} = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi N_v}}$. Par ailleurs, en raison des hypothèses faites dans

notre modèle, nous ne pouvons considérer deux particules trop proches dans l'espace (il existerait alors un recouvrement des champs élastiques). Nous avons alors fixé une distance minimale, disons égale à $3r$, entre les centres de deux particules les plus proches. De ce fait,

$r \leq r_{ster3} = \frac{1}{3(N_v)^{\frac{1}{3}}}$. Ces limites doivent être respectées à chaque application du modèle.

II- Influence de la taille des précipités sur la thermodynamique du système

Le modèle est dans un premier temps appliqué à un système modèle dont les paramètres sont donnés dans le tableau 1. Encore une fois, rappelons que ceux-ci ont été choisis comme réalistes et proches des valeurs pour un système réel.

La Figure 2-2 représente G pour différentes valeurs du rayon r pour une densité de précipités N_v fixée (de l'ordre de grandeur de celles observées expérimentalement [2]). La fraction volumique de précipités est déduite des valeurs de r et de N_v (Eq. (2-6)). N_v étant fixé, f_β croît si r croît. Pour les plus petits rayons (Figure 2-2 (a)), $G(X_\beta)$ ne possède qu'un seul minimum localisé au niveau de la composition nominale X_0 . Ceci indique que bien que sursaturé, le système ne gagne pas d'énergie à se décomposer par rapport à un état homogène et, ce, quelle que soit la valeur de X_β . Pour un rayon plus grand (Figure 2-2 (b)), bien qu'un deuxième minimum apparaisse pour $G(X_\beta)$, le minimum en X_0 est toujours minimorum. A partir d'un certain rayon, r_m (Figure 2-2 (c)), il devient énergétiquement favorable de démixer. Il faut bien noter que ceci ne signifie pas que pendant une cinétique de précipitation, les germes apparaissent directement avec un rayon r_m , mais plutôt que pour N_v fixé les précipités possédant un rayon inférieur à r_m sont amenés à se re-dissoudre s'il ne parviennent pas à grossir puisqu'il ne sont pas énergétiquement favorables. En revanche, les germes avec un rayon supérieur à r_m sont eux favorables par rapport à un système non décomposé. Puisque le modèle ne traite en aucun cas de cinétique, aucune suggestion ne peut être faite quant à leur évolution dans le temps. Il n'existe pas de relation directe explicite entre r_m et le rayon critique de germination r^* (voir chapitre 1). Néanmoins, on peut constater que pour ce système $r_m \approx 2r^*$ qui est à peu près la valeur du rayon lorsque'un germe sort de la zone de Zeldovich (chapitre 1). Pour des rayons de plus en plus grands, la valeur de $X_{\beta_{\min}}$ se décale vers les plus grandes compositions et $G(X_{\beta_{\min}})$ diminue.

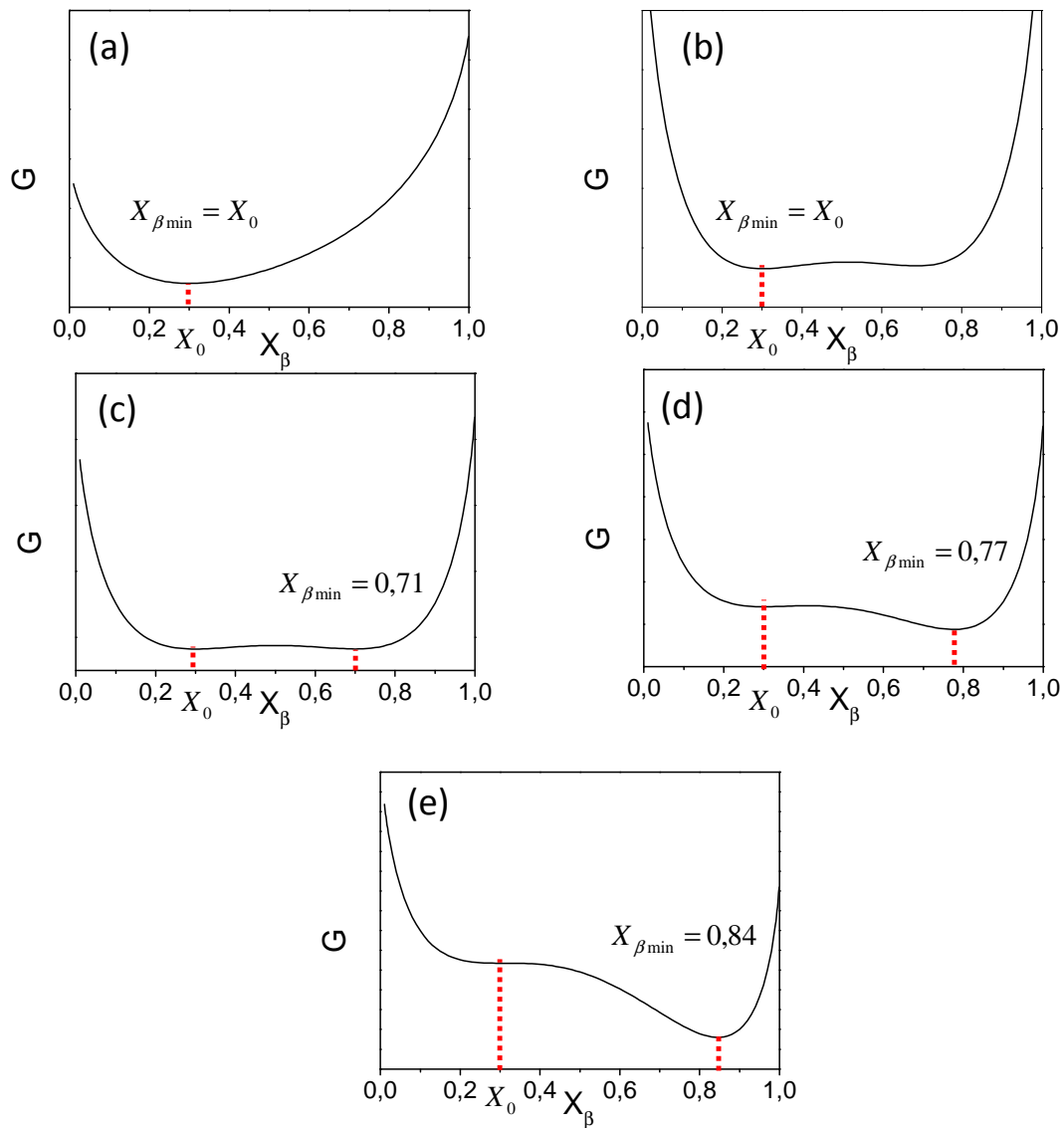


Figure 2-2: Enthalpie libre totale en fonction de la composition X_β pour différents rayons : (a) $r \ll r_m$, (b) $r < r_m$, (c) $r = r_m$, (d) $r > r_m$, (e) $r \gg r_m$. r_m est le rayon de particule pour lequel la présence de particules est énergétiquement favorable. Pour $r > r_m$, la position du second minimum de G donne la composition minimisant le plus l'enthalpie libre du système.

Les résultats concernant l'évolution de la composition donnant $G(X_\beta)$ minimum en fonction de la valeur de r peuvent être synthétisés sur une même figure en représentant $X_{\beta \min}$ en fonction de r (Figure 2-3). Le graphe montre qu'il existe une discontinuité à r_m . En effet, $X_{\beta \min} = X_0$

jusqu'à r_m puis vaut $\sim 0,7$. Cette discontinuité est en fait liée à la représentation. En effet, si l'on reprend les courbes de la Figure 2-2, on remarque que l'évolution de $G(X_\beta)$ n'est en aucun cas discontinue. C'est le critère de minimum minimorum qui impose que l'on passe d'une concentration minimisant G égale à X_0 à une autre valeur $X_{\beta_{\min}}$ de manière abrupte. La composition minimisant G augmente assez rapidement pour les petits rayons puis tend asymptotiquement vers la composition d'équilibre \bar{X}_β .

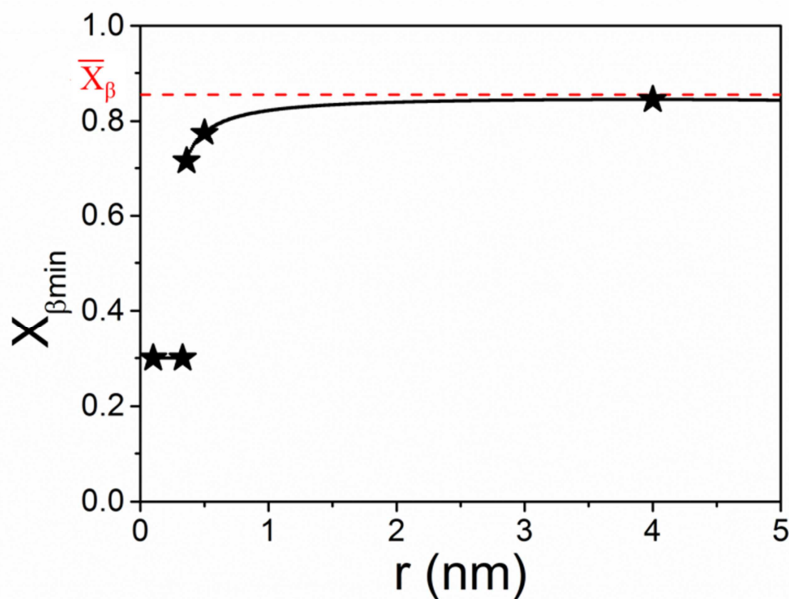


Figure 2-3: Composition dans les précipités minimisant l'enthalpie libre totale du système en fonction du rayon des précipités. Les étoiles indiquent les compositions minimisant correspondant à la Figure 2-2.

Dans le but de comprendre, d'où vient le comportement de $X_{\beta_{\min}}(r)$, nous avons étudié l'influence des termes d'énergie interfaciale et d'énergie élastique sur l'enthalpie libre totale du système.

III- Influence de l'énergie interfaciale et de l'énergie élastique

Le terme élastique Δg_e dans l'enthalpie libre totale du système G dépend de plusieurs variables (E , δ_0 et ν , voir Eq. (2-3)). L'écart à la cohérence entre phases pures δ_0 est le paramètre qui contrôle Δg_e . Pour étudier l'influence du désaccord paramétrique et donc de l'énergie élastique, nous avons fixé la valeur de l'énergie interfaciale (i.e. le préfacteur γ_0 dans l'expression de γ) et fait varier δ_0 pour connaître son effet sur les courbes $X_{\beta\min}(r)$. Nous avons utilisé une valeur moyenne pour $\gamma_0 = 25 \text{ mJ.m}^{-2}$. L'allure de $X_{\beta\min}(r)$ pour différents δ est donnée Figure 2-4.

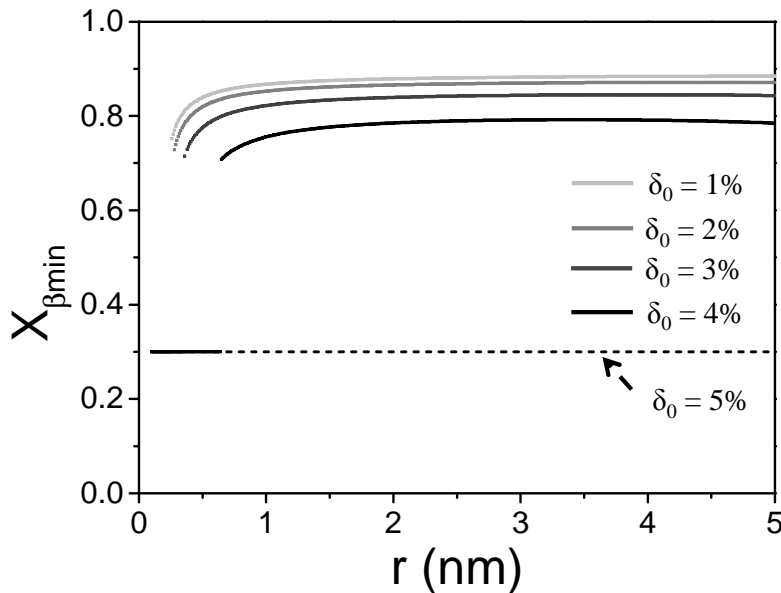


Figure 2-4: Composition dans les précipités qui minimise l'enthalpie libre totale du système en fonction du rayon des précipités pour différentes valeurs du désaccord paramétrique entre phases pures ($\delta_0 = 1, 2, 3, 4$ and 5%) et pour une énergie interfaciale valant 25mJ/m^2 .

Nous pouvons constater (Figure 2-4) que plus le désaccord paramétrique entre les deux phases pures est grand, plus la composition maximale dans les précipités (atteinte de manière asymptotique pour les grands rayons) est faible. Les précipités ont tendance à être moins concentrés quand l'effet de taille est grand. Il est en effet coûteux en énergie d'accommoder les réseaux cristallographiques du système. Aussi, plus δ_0 est grand, plus le rayon, appelé r_m dans la partie II, pour lequel il devient énergétiquement favorable d'avoir séparation de phase est grand.

Enfin quand l'écart à la cohérence entre phases pures est vraiment trop grand (pour notre système modèle et dans nos conditions $\delta_0 = 5\%$), il n'est plus du tout favorable que le système se décompose quelle que soit la taille et quelle que soit la concentration en atomes de solutés dans les précipités. Le terme élastique dans G a donc une influence sur toutes les valeurs de rayon en décalant les concentrations vers des compositions plus faibles dans les précipités quand δ_0 augmente.

L'influence du terme interfacial de G est illustrée dans la Figure 2-5. Nous avons, pour mener cette étude, fixé l'écart à la cohérence entre phases pures $\delta_0 = 3\%$ pour déconvoluer l'effet de l'énergie interfaciale de celui de l'énergie élastique. Dans le terme interfacial, le préfacteur γ_0 , que l'on appelle constante d'énergie interfaciale, dépend de l'énergie d'ordre \mathcal{E} et de la largeur de l'interface d (voir Eq. (2-2)). Dans un modèle de solution régulière, γ_0 ne peut être modifié qu'en faisant varier d . En effet, \mathcal{E} est proportionnel à la température critique T_c ($T_c = N_A Z \mathcal{E} / 2R$ voir chapitre 1), qui est donnée.

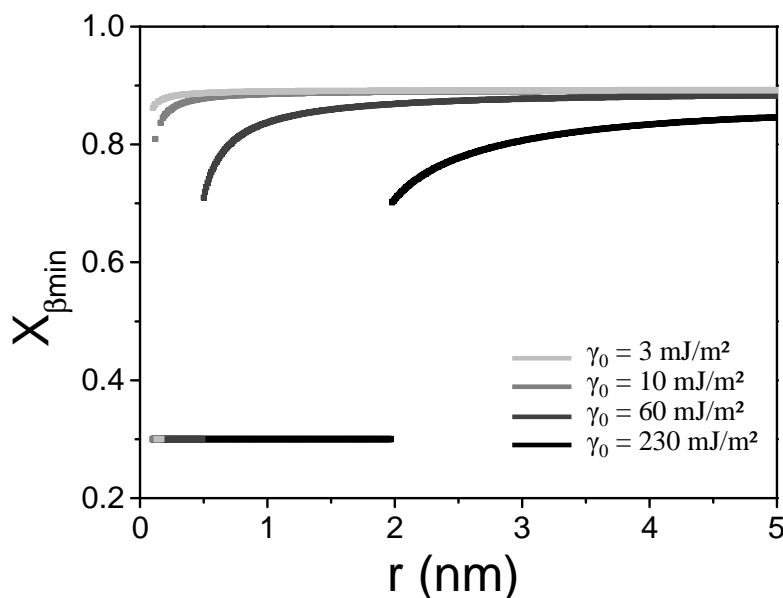


Figure 2-5: Composition dans les précipités qui minimise l'enthalpie libre totale du système en fonction du rayon des précipités pour différentes valeurs de constante d'énergie interfaciale γ_0 (20, 50 and 100 mJ/m²) et pour un écart à la cohérence entre les phases pures valant 3%.

La constante d'énergie interfaciale, γ_0 , a une forte influence, sur la valeur la plus énergétiquement favorable de la composition des précipités, pour les petits rayons. Pour les rayons les plus grands, son influence est négligeable. r_m varie beaucoup quand γ_0 change. Plus l'énergie interfaciale est grande, moins il est favorable d'avoir des précipités de faible rayon au sein du système (comme prévue dans les théories classiques de germination). Quand le rayon augmente, toutes les courbes $X_{\beta_{\min}}(r)$ tendent vers la même composition dans les précipités. Cette valeur est directement liée à celle du désaccord paramétrique (i.e. de l'énergie élastique) comme on l'a vu dans la partie précédente.

Il faut noter que lorsque γ_0 ou δ_0 varient, le gradient de composition apparaissant respectivement dans γ et Δg_e va lui aussi évoluer pour diminuer le coût de ces termes énergétiques (Eq. (2-2) et Eq. (2-3)). On pourrait alors penser que dans tous les systèmes étudiés ici (i.e. différents γ_0 et δ_0), les termes γ et Δg_e sont quasi-constant via l'ajustement de $X_{\beta_{\min}}$. Néanmoins, le lien n'est pas aussi direct car la composition dans la matrice varie également pour respecter le bilan de matière. Il existe une réelle compétition entre tous les paramètres dans G liés au système considéré.

Notons que l'augmentation de $X_{\beta_{\min}}$ pour les petits rayons est uniquement liée au terme d'énergie interfaciale. Ceci est montré Figure 2-6. Le comportement de $X_{\beta_{\min}}(r)$ sans terme élastique ($G = (1 - f_{\beta})G_{\alpha} + f_{\beta}G_{\beta} + G_{\text{int}}$) (Figure 2-6 (a)) est comparé à celui sans terme interfacial ($G = (1 - f_{\beta})G_{\alpha} + f_{\beta}G_{\beta} + G_{\text{elas}}$) (Figure 2-6 (b)). Le terme interfacial est donc responsable de la concentration plus faible dans les précipités quand leur taille est faible. Ceci est valable pour des rayons supérieurs au rayon critique de germination. L'énergie interfaciale pilote r_m . C'est davantage le coût énergétique des liaisons à l'interface que l'énergie nécessaire à l'accommodation des réseaux qui rend une petite particule coûteuse en énergie dans les conditions de notre étude. Le terme élastique influe, lui, de manière quasi-uniforme sur la concentration des précipités pour tous les rayons de particules (Figure 2-6 (b)). Il est responsable d'une concentration de plus en plus faible quand le paramètre d'écart à la cohérence entre phases pures δ_0 augmente.

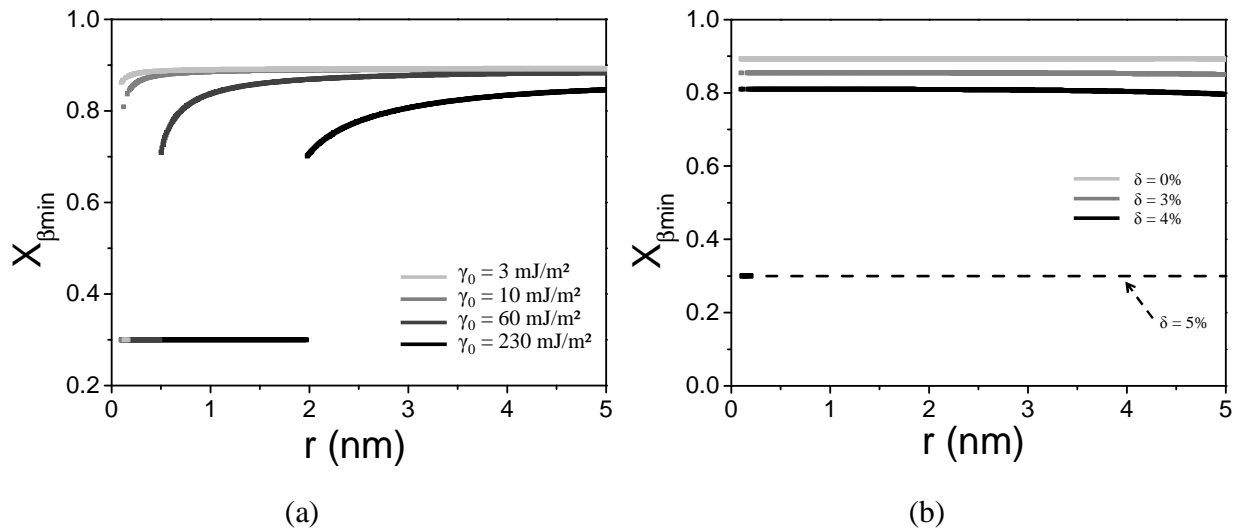


Figure 2-6: Composition dans les précipités qui minimise l'enthalpie libre totale du système : (a) en exprimant G sans terme élastique en en faisant varier γ_0 , (b) en exprimant G sans terme interfacial et en faisant varier δ_0 .

Cette étude montre que les termes d'énergie interfaciale et d'énergie élastique ont une influence sensible sur la stabilité thermodynamique d'une population de précipités de densité et de taille fixées.

Confrontons maintenant ces prédictions aux résultats expérimentaux de la littérature.

IV-Comparaison à l'expérience

Le modèle a été appliqué à l'alliage Fe-20%at.Cr pour lequel des données expérimentales de Sonde Atomique Tomographique (SAT) sont disponibles [1] [2]. Dans cet alliage, la précipitation est cohérente. L'écart à la cohérence entre les phases pures est assez faible ($\delta_0 \approx 1\%$). Il est connu [18] dans ce système que des interactions magnétiques mènent à une inversion du signe de l'enthalpie de mélange pour les faibles concentrations. Cette particularité n'a pas été prise en compte dans notre modèle. Le tableau 2 donne les paramètres utilisés pour modéliser le système FeCr.

Tableau 2 : Paramètres utilisés pour modéliser le système Fe-20%at.Cr

X_0	V_m ($m^3 \cdot mol^{-1}$)	Z	T_C (K)	η	γ_0 ($mJ \cdot m^{-2}$)	δ_0	E	ν
0,2	$7,1 \times 10^{-6}$	12	1090	0,709	68 ou 150	1%	211	0,29

Les résultats expérimentaux et ceux du modèle quant à la concentration en Cr dans les précipités sont représentés dans la Figure 2-7. Il faut noter que les résultats expérimentaux sont ceux relatifs à une cinétique de précipitation. Le modèle développé ici n'a pas vocation à reproduire une cinétique. Néanmoins pour les différents temps de recuits de l'expérience, la taille moyenne des particules présentes au sein du système évolue. C'est donc l'influence de cette taille (et non du temps) sur la composition que nous étudions ici. Et, cela, sans prendre en compte l'« histoire » des précipités, c'est-à-dire les états thermodynamiques antérieurs. La densité volumique de précipités qui évolue avec le temps (i.e. elle est différente pour chaque population de rayon différent) a été prise en compte dans cette confrontation modèle-expérience. Notons enfin qu'il existe des fluctuations statistiques dans les données de SAT dues aux erreurs d'échantillonnage (dispersions en taille et en composition des précipités) [19].

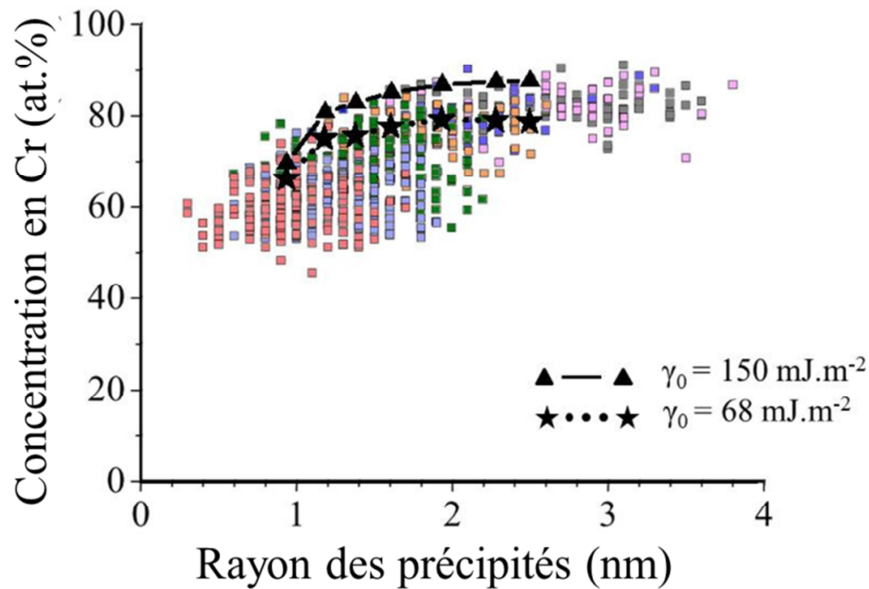


Figure 2-7: Composition dans les précipités en fonction du rayon des précipités. Les points représentent les données expérimentales [1]. Les couleurs correspondent à différents temps de recuit (et donc différentes valeurs de densité volumique de précipités). La courbe continue donne les compositions issues de la modélisation pour deux valeurs de la constante d'énergie interfaciale (68 et 150 mJ/m^2).

La comparaison de l'expérience et de la modélisation montre un très bon accord dans l'allure des courbes $X_{\beta}(r)$. L'augmentation pour les petits rayons de $X_{\beta}(r)$ semble néanmoins plus marquée pour le modèle. Cependant, au vue des approximations faites, et du fait que seule la thermodynamique soit considérée, l'approche développée apporte une interprétation des évolutions de compositions dans des précipités cohérents avec la matrice. Le fait d'avoir des teneurs en solutés dans les précipités inférieures aux compositions d'équilibre du diagramme de phase est en grande partie dû à l'énergie interfaciale entre matrice et précipité.

Conclusion

Nous avons dans ce chapitre étudié la stabilité thermodynamique d'un système monodisperse de précipités dans une solution solide via un critère de minimisation de l'enthalpie libre totale du système. Le modèle montre que la taille des particules peut avoir une influence sensible sur leur composition. Cette dernière augmente assez rapidement avec la taille pour les petits rayons puis tend asymptotiquement vers une valeur de composition. Pour des petits précipités, l'énergie interfaciale joue un rôle déterminant. Elle a un impact direct sur la valeur minimale du rayon pour lequel une particule devient thermodynamiquement stable. L'énergie élastique, quant à elle, influe sur tous les rayons de particules de manière homogène en diminuant la concentration en solutés dans les précipités et donc la valeur de composition vers laquelle on tend asymptotiquement. Le modèle reproduit de manière assez convaincante les résultats expérimentaux dans l'alliage Fe-Cr.

Ajoutons le fait que les calculs du modèle ont également été réalisés avec des enthalpies libres des phases exprimées grâce à des fonctions paraboliques comme cela a été fait dans les travaux de Cahn et Larché [20]. Les résultats obtenus ont donné les mêmes allures de courbes de composition en fonction de la taille des précipités.

Ce type de modèle (qu'il utilise des expressions d'enthalpies libres données par la solution régulière ou par un polynôme) ne reste néanmoins que qualitatif. En plus d'étudier un système monodisperse (peu commun dans les expériences !) dont l'« histoire » n'est pas prise en compte,

la mesure des compositions en SAT, surtout pour des précipités de la taille de notre intérêt ici, est difficile. Nous n'avons pas abordé la question de la quantification des artefacts en SAT dans cette thèse car cela dépasse son cadre. Il faut toutefois garder à l'esprit qu'ils existent. Enfin, il faut toujours être conscient et informé des données expérimentales que l'on trouve dans la littérature. Qui est-il représenté ? La concentration moyenne, le rayon moyen, des valeurs moyennées sur plusieurs analyses ou sur plusieurs particules de la même analyse ? C'est pour toutes ces raisons que le modèle développé dans ce chapitre vise uniquement à reproduire les tendances et à interpréter physiquement les observations expérimentales.

Bibliographie

- [1] S. Novy, P. Pareige, C. Pareige, Atomic scale analysis and phase separation understanding in a thermally aged Fe–20 at.%Cr alloy, *J. Nucl. Mater.* 384 (2009) 96–102. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.10.008.
- [2] S. Novy, Mécanisme de vieillissement à très longue échéance des aciers inoxydables austéno-ferritiques, phdthesis, Université de Rouen, 2009.
- [3] M.E. Fine, J.Z. Liu, M.D. Asta, An unsolved mystery: The composition of bcc Cu alloy precipitates in bcc Fe and steels, *Mater. Sci. Eng. A.* 463 (2007) 271–274. doi:10.1016/j.msea.2006.07.164.
- [4] S.R. Goodman, S.S. Brenner, J.R. Low, An FIM-atom probe study of the precipitation of copper from Iron-1.4 at. pct copper. Part II: Atom probe analyses, *Metall. Trans.* 4 (1973) 2371–2378. doi:10.1007/BF02669377.
- [5] P. Pareige, Etude à la sonde atomique de l'évolution microstructurale sous irradiation d'alliages ferritiques FeCu et d'aciers de cuve de réacteurs nucléaires, Université de Rouen, 1994.
- [6] P. Auger, P. Pareige, M. Akamatsu, J.-C. Van Duysen, Microstructural characterization of atom clusters in irradiated pressure vessel steels and model alloys, *J. Nucl. Mater.* 211 (1994) 194–201. doi:10.1016/0022-3115(94)90347-6.
- [7] M.K. Miller, B.D. Wirth, G.R. Odette, Precipitation in neutron-irradiated Fe–Cu and Fe–Cu–Mn model alloys: a comparison of APT and SANS data, *Mater. Sci. Eng. A.* 353 (2003) 133–139. doi:10.1016/S0921-5093(02)00679-2.
- [8] A. Chbihi, X. Sauvage, D. Blavette, Atomic scale investigation of Cr precipitation in copper, *Acta Mater.* 60 (2012) 4575–4585. doi:10.1016/j.actamat.2012.01.038.
- [9] O. Cojocar-Mirédin, D. Mangelinck, D. Blavette, Nucleation of boron clusters in implanted silicon, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 113525. doi:10.1063/1.3265998.
- [10] M. Ngamo, S. Duguay, F. Cristiano, K. Daoud-Ketata, P. Pareige, Atomic scale study of boron interstitial clusters in ion-implanted silicon, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 104904. doi:10.1063/1.3126498.
- [11] T. Philippe, S. Duguay, D. Mathiot, D. Blavette, Atomic scale evidence of the suppression of boron clustering in implanted silicon by carbon coimplantation, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 023501. doi:10.1063/1.3533416.
- [12] S. Duguay, F. Vurpillot, T. Philippe, E. Cadel, R. Lardé, B. Deconihout, et al., Evidence of atomic-scale arsenic clustering in highly doped silicon, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 106102. doi:10.1063/1.3257178.
- [13] M. Perez, Gibbs–Thomson effects in phase transformations, *Scr. Mater.* 52 (2005) 709–712. doi:10.1016/j.scriptamat.2004.12.026.
- [14] J.E.H. John W. Cahn, Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 258–267. doi:10.1063/1.1744102.
- [15] R. Becker, Die Keimbildung bei der Ausscheidung in metallischen Mischkristallen, *Ann. Phys.* 424 (1938) 128–140. doi:10.1002/andp.19384240115.
- [16] D. Turnbull, Impurities and imperfections, *Am. Soc. Met. Clevel.* 121 (1955).
- [17] J.D. Eshelby, The Continuum Theory of Lattice Defects, in: F.S. and D. Turnbull (Ed.), *Solid State Phys.*, Academic Press, 1956: pp. 79–144.
- [18] G. Bonny, D. Terentyev, L. Malerba, On the α – α' miscibility gap of Fe–Cr alloys, *Scr. Mater.* 59 (2008) 1193–1196. doi:10.1016/j.scriptamat.2008.08.008.

- [19] F. Vurpillot, A. Bostel, D. Blavette, Trajectory overlaps and local magnification in three-dimensional atom probe, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 3127–3129. doi:10.1063/1.126545.
- [20] J.W. Cahn, F. Larché, A simple model for coherent equilibrium, *Acta Metall.* 32 (1984) 1915–1923. doi:10.1016/0001-6160(84)90173-1

Chapitre 3 : Modélisation de la cinétique de précipitation dans les multicomposants.

Les alliages multicomposants sont très répandus industriellement. Pour améliorer les propriétés des alliages, de nombreux éléments d'addition sont ajoutés. La modélisation de la cinétique de précipitation dans ce type d'alliage est donc d'un grand intérêt que cela soit d'un point de vue industriel (optimisation des traitements et de la composition nominale de l'alliage pour de meilleures propriétés mécaniques et structurales) ou encore d'un point de vue académique.

Les simulations Monte Carlo sont des outils qui ont été utilisés pour modéliser la cinétique de précipitation dans les alliages, comme dans les superalliages à base Ni [1,2]. Les modèles numériques qui incluent simultanément la germination, la croissance et la coalescence sont des alternatives attractives aux simulations Monte Carlo [3]. Ce type de modèle est moins coûteux en temps de calculs et permet d'accéder au stade de coalescence pure. Les équations analytiques qui y sont implémentées peuvent apporter des informations supplémentaires quant aux mécanismes physiques sous-jacents au phénomène de précipitation.

Dans cette optique, un modèle traitant de la cinétique de précipitation dans les multicomposants (i.e. au moins trois éléments chimiques), comme le sont les superalliages à base Ni ou les superalliages à base Co a été développé. Des calculs thermodynamiques et cinétiques ont été réalisés pour prédire les microstructures à l'échelle mésoscopique. A partir d'un modèle de classes, la germination, la croissance et la coalescence d'une seconde phase sont traitées simultanément dans une approche de type Kampmann-Wagner [4] élargie aux systèmes multicomposants. Les effets de régression sont pris en compte pendant la germination à l'aide de la théorie de Zeldovich [5]. La croissance et la coalescence résultent de la compétition entre cinétique et thermodynamique et sont formulées à partir de la loi de croissance/coalescence récemment établie pour la maturation d'Ostwald dans un alliage multicomposant [6].

Dans ce chapitre, nous revenons tout d'abord sur les mécanismes de précipitation dans les multicomposants. En particulier, nous examinons les différences dans les processus de diffusion, dans la détermination de l'équilibre thermodynamique et des compositions interfaciales avec la

précipitation dans un alliage binaire. Les équations de germination, croissance et coalescence utilisées dans notre modèle cinétique qui en découlent sont présentées. Le principe d'un modèle de classes PSD (Particle Size Distribution) est présenté en deuxième partie. Enfin, les résultats sont comparés aux données expérimentales disponibles dans les superalliages NiCrAl. Des conclusions sont faites quant à l'influence de l'énergie interfaciale et sur les évolutions de compositions dans les précipités.

I. La précipitation dans les multicomposants, équations du modèle

Dans un alliage multicomposant à n éléments i , les fractions atomiques X_i ne sont pas toutes dépendantes les unes des autres ($n-1$ variables indépendantes). En effet, il existe une composition dépendante reliée à toutes les autres via :

$$\sum_{i=1}^n X_i = 1 \quad (3-1)$$

Notons que dans la suite, par abus de langage, les termes « concentrations » et « compositions » seront employés pour désigner les fractions atomiques (sauf en ce qui concerne la partie diffusion).

En fonction du nombre de composants de l'alliage, la règle des phases de Gibbs ($F + P = N + V$, Eq. 1-11, chapitre 1) donne des degrés de liberté supplémentaires par rapport au cas des alliages binaires. Ainsi, à température et à pression fixées ($V=0$), dans un domaine biphasé ($P=2$), il existe $N - 2$ degrés de libertés pour les concentrations d'équilibres. Des conditions supplémentaires vont donc être nécessaires à leur détermination (pour $N \geq 3$).

Prenons en exemple un alliage ternaire. La composition d'un tel alliage peut être représentée dans un triangle (triangle de Gibbs) où chaque arrête du triangle représente l'axe de composition d'un élément. Aussi, les enthalpies libres des phases potentiellement en présence en fonction de la composition de l'alliage, à T et P fixés, ne sont plus représentées par des courbes comme dans un alliage binaire mais par des nappes. De la même façon que dans un alliage binaire, il est nécessaire de tracer la tangente commune pour obtenir les compositions d'équilibres, dans un

alliage ternaire, ce sont les plans tangents qui nous permettent de déterminer l'équilibre. Les droites appartenant à ces plans et reliant les nappes entre elles via les points appartenant à la fois aux nappes et aux plans sont appelées les conodes. La complexité supplémentaire est qu'il existe une infinité de plans tangents aux nappes d'énergie libre. Ceci donne une infinité de conodes d'équilibre possibles. C'est pourquoi, un critère supplémentaire est nécessaire pour déterminer l'équilibre. Ce critère est le respect de la conservation de la matière. Pour une composition nominale donnée, on retrouve l'unique conode d'équilibre, reliant les compositions d'équilibre entre elles, satisfaisant le bilan de matière. La Figure 3-1 représente une coupe de diagramme de phase de l'alliage NiCrAl à 873 K [7] où pour l'alliage de composition nominale Ni-5,2%at.Al-14,2%at.Cr les conodes expérimentales et théoriques sont représentées.

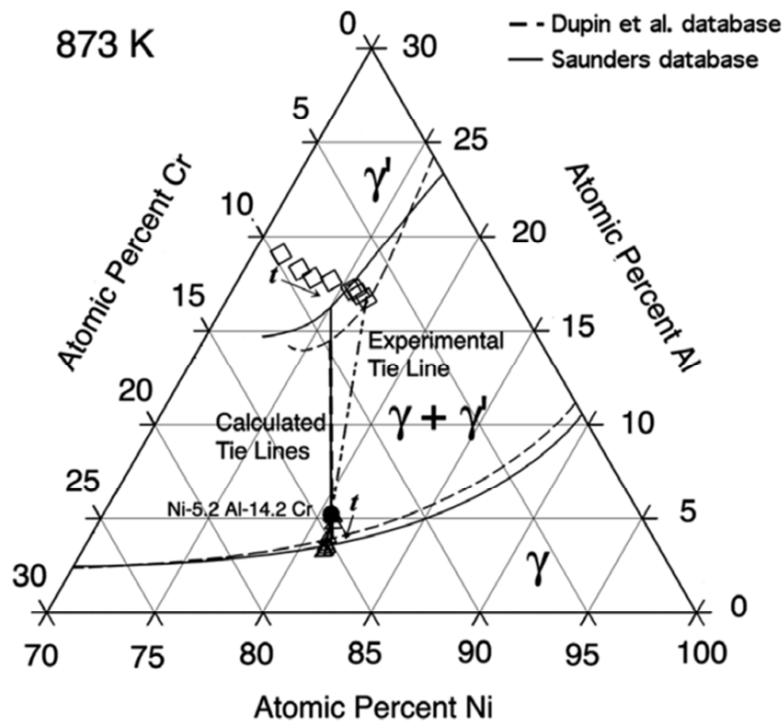


Figure 3-1: Coupe de diagramme de phase de l'alliage NiCrAl à 873 K [7]

1) Diffusion

La diffusion dans les multicomposants est plus complexe à rendre compte que celle dans les alliages binaires. En effet, la diffusion d'un élément chimique donné dans un autre est fonction de la composition des autres composants du système. Des coefficients de diffusion dit « non - diagonaux » rendant compte des couplages entre constituants doivent être pris en compte. Ils rendent compte de l'influence du gradient de concentration d'un élément chimique sur le flux de diffusion d'un autre. On travaille alors avec des matrices de diffusion. Cependant les matrices de diffusion diffèrent selon le référentiel choisi (référentiel fixe de l'échantillon ou référentiel mobile lié au réseau, voir chapitre 1).

Dans le référentiel fixe lié aux extrémités de l'échantillon, la somme des flux J_i , avec $i = 1, \dots, n$ et n le nombre d'éléments du système, s'écrit :

$$\sum_{i=1}^n J_i V_i = 0 \quad (3-2)$$

avec V_i ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) le volume molaire partiel de l'élément i ($V_i = \left. \frac{\partial V_m}{\partial N_i} \right|_{N_j, P, T}$ avec V_m le volume molaire et N_i le nombre d'atomes de l'élément i). Nous considérons tout au long de ce travail, que les volumes molaires partiels des éléments présents dans le système sont égaux. Ainsi :

$$\sum_{i=1}^n J_i = 0 \quad (3-3)$$

Dans le référentiel fixe, on comprend alors que seul $(n-1)$ flux vont être indépendants. C'est pourquoi dans ce référentiel, il est possible de travailler avec des matrices de diffusion de taille $[n-1] \times [n-1]$. Ce n'est pas le cas dans le référentiel mobile.

Pour passer dans le référentiel mobile, Andersson et Agren [8] ont montré que le changement de référentiel s'écrit :

$$J_i = J'_i - C_i V_i \sum_j J'_j \quad (3-4)$$

avec J'_i les flux exprimés dans le référentiel mobile et C_i la concentration en élément i (m^{-3}).

Lors d'un changement de référentiel pour l'expression des flux de diffusion, on peut montrer (Andersson et Agren [8]) grâce à la relation de Gibbs-Duhem qu'il ne doit pas y avoir de changement de production d'entropie (qui s'exprime $\sigma = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n J_i \nabla \mu_i$ quel que soit le référentiel utilisé avec T la température et μ_i le potentiel chimique de l'élément i). Cette condition impose une expression des forces motrices différente en fonction du référentiel dans lequel on souhaite travailler. Dans le référentiel fixe, cette force motrice $\nabla \phi_i$ (encore appelée force motrice de diffusion), pour l'élément i , s'exprime en fonction de la force motrice dans le référentiel mobile $\nabla \mu_i$:

$$\nabla \phi_i = \nabla \mu_i - (V_i / V_n) \nabla \mu_n \quad (3-5)$$

en prenant comme élément majoritaire, l'élément n . C'est l'élément dépendant dans le référentiel fixe, c'est-à-dire celui que l'on exprime en fonction de tous les autres.

Théorie phénoménologique de la diffusion :

Comme déjà introduit dans le chapitre 1, dans la théorie phénoménologique de la diffusion, les flux de diffusion sont des fonctions linéaires des forces motrices. Exprimés dans le repère mobile, on a :

$$J_i = - \sum_{j=1}^n L_{ij} \nabla \mu_j \quad (3-6)$$

avec L_{ij} les coefficients phénoménologiques.

Matrices de diffusion

Andersson et Agren [8] ont montré que si le référentiel était celui fixe lié à l'échantillon, la matrice de diffusion s'exprime en fonction de la matrice de diffusion dans le référentiel mobile :

$$D_{kj}^n = D_{kj} - D_{kn} (V_j / V_n) \quad (3-7)$$

avec $D_{kj} = \sum_{i=1}^n L_{ki}'' \frac{\partial[\mu_i - (V_i/V_n)\mu_n]}{\partial C_j}$ la matrice de diffusion dans le référentiel mobile et l'élément

n comme élément majoritaire. Les L_{ki}'' sont les coefficients d'Onsager modifiés (développés plus loin dans le manuscrit) et définis dans le référentiel mobile. Dans cette équation, les potentiels chimiques sont des fonctions de (C_1, \dots, C_n) .

Si les volumes partiels sont considérés comme égaux, on a :

$$D_{kj} = \sum_{i=1}^n L_{ki}'' \frac{\partial[\mu_i - \mu_n]}{\partial C_j} \quad (3-8)$$

et

$$D_{kj}^n = D_{kj} - D_{kn} \quad (3-9)$$

$\frac{\partial[\mu_i - \mu_n]}{\partial C_j}$ dans l'Eq. (3-8) peut-être exprimé en fonction du Hessien de l'enthalpie libre de la phase considérée (que l'on appelle α par exemple).

Les potentiels chimiques de diffusion ϕ_i sont en effet reliés aux potentiels chimiques atomiques par (avec l'équation (3-5)) :

$$\mu_i - \mu_n = \phi_i = G_{m,i}^\alpha = \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial C_i} \quad (3-10)$$

avec G_m^α l'enthalpie libre molaire de la phase α .

Pour déterminer $\frac{\partial[\mu_i - \mu_n]}{\partial C_j}$, il faut donc différencier $G_{m,i}^\alpha$ par rapport à C_j en utilisant le résultat

:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial C_j} \right|_{C_j+C_n=cst} = \left. \frac{\partial f^*}{\partial C_j} \right|_{C_j+C_n=cst} = \frac{\partial f^*}{\partial C_j} - \frac{\partial f^*}{\partial C_n} \quad (3-11)$$

avec f^* une fonction de (C_1, \dots, C_n) et f la fonction de $n-1$ concentrations indépendantes (C_1, \dots, C_{n-1}) . Ces deux fonctions sont reliées entre elles par la relation :

$$f^*(C_1, \dots, C_n) = f(C_1, \dots, C_{n-1}) \quad (3-12)$$

L'équation (3-12) entraîne le fait que si C_j varie, f^* et f vont varier de la même manière à condition de respecter le bilan de matière, $\sum_i C_i = 1$ (i.e. $C_j + C_n = cst$ dans l'espace (C_1, \dots, C_n)).

Nous avons alors :

$$\frac{\partial G_{m,i}^\alpha}{\partial C_j} = \frac{\partial^2 G_m^\alpha}{\partial C_j \partial C_i} = \frac{\partial}{\partial C_j} [\mu_i - \mu_n] - \frac{\partial}{\partial C_n} [\mu_i - \mu_n] \quad (3-13)$$

En remplaçant $\frac{\partial}{\partial C_j} [\mu_i - \mu_n]$ dans l'Eq. (3-8), on obtient :

$$D_{kj}^1 = \sum_{i=2}^n L_{ki}'' \frac{\partial^2 G_m^\alpha}{\partial C_j \partial C_i} \quad (3-14)$$

En notation matricielle, l'Eq. (3-14) s'écrit :

$$\mathbf{D} = \mathbf{L}'' \mathbf{G} \quad (3-15)$$

qui est souvent écrite :

$$\mathbf{D} = \mathbf{M} \mathbf{G} \quad (3-16)$$

avec \mathbf{G} le hessien de l'enthalpie libre (matrice) et la matrice \mathbf{L}'' (ou \mathbf{M}) déterminée par [8] :

$$L''_{ki} = \sum_{j=1}^n \sum_{r=1}^n \left[\delta_{ir} - X_i \left(\frac{V_r}{V_m} \right) \right] \left[\delta_{jk} - X_k \left(\frac{V_j}{V_m} \right) \right] L_{jr} \quad (3-17)$$

où les L_{jr} sont les coefficients d'Onsager et δ_{mn} est le symbole de Kronecker ($\delta_{mn} = 1$ si $m = n$ et 0 sinon). \mathbf{M} est appelée matrice de mobilité. X_i est la fraction atomique de l'élément i .

2) Germination

Nous considérons dans cette partie que la réaction de précipitation entraîne l'apparition de précipités de phase β sphériques au sein d'une matrice α initialement sursaturée. La fraction volumique est considérée comme égale à la fraction molaire.

L'expression du flux de germination est celle issue de la théorie classique de germination (le même que celui exprimé dans le chapitre 1) :

$$J = n_0 (1 - f_\gamma) Z \beta^* \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right) \quad (3-18)$$

avec n_0 le nombre de sites de germination par unité de volume (m^{-3}), f_γ est la fraction volumique de précipités, $Z = \Omega \sqrt{\sigma} / (2\pi R^{*2} \sqrt{k_B T})$ est le facteur de Zeldovich, avec Ω le volume atomique (m^3) dans chacune des phases (supposé égal pour les deux phases), R^* est le rayon critique de germination (m), σ est l'énergie interfaciale (J.m^{-2}), T est la température (K) et k_B la constante de Boltzmann (J.K^{-1}).

$\beta^* = (4\pi R^{*2} / a^4) \min(D_{ii}^\gamma X_i^\gamma)$ est le taux d'attachement d'un atome de solute sur un germe (s^{-1}), avec a le paramètre de maille (m), D_{ii}^γ et X_i^γ sont respectivement le coefficient de diffusion

diagonal ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et la concentration moyenne dans la phase γ de l'élément i . Pour déterminer le coefficient d'attachement, c'est le produit $D_{ii}^\gamma X_i^\gamma$ limitant qui est utilisé.

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{\Delta g_n^2} \quad (3-19)$$

est la barrière de germination (J) avec Δg_n la force motrice de germination ($\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$).

$\tau = \frac{2}{\pi \beta^* Z^2}$ est le temps d'incubation (s). Des régressions peuvent avoir lieu pour des germes d'un rayon supérieur au rayon critique de germination R^* . Le rayon pour lequel un germe stable va entrer dans le stade de croissance s'exprime :

$$R' = R^* + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k_B T}{\pi \sigma}} \quad (3-20)$$

avec $R^* = 2\sigma / \Delta g_n$.

Une expression de la force motrice de germination Δg_n dans les multicomposants a récemment été développée par Philippe *et al.* [9]. En considérant que la concentration du germe critique est proche de celle d'équilibre, un développement limité des potentiels chimiques dans chacune des phases et pour chaque élément peut être réalisé autour des compositions d'équilibre. Ceci couplé au résultat de l'équation de Gibbs-Duhem ($\sum_{i=1}^n \bar{X}_j \mu_{i,j} = 0$) donne :

$$\Delta g_n = (\Delta \bar{\mathbf{X}})^T \mathbf{G}^\gamma \Delta \mathbf{X}^\infty \quad (3-21)$$

avec \mathbf{G}^γ le Hessien, i.e. la matrice de courbure, de l'enthalpie libre de la phase γ , déterminée aux concentrations d'équilibre \bar{X}_i^γ . $\Delta \mathbf{X}^\infty = X_i^\gamma - \bar{X}_i^\gamma$ pour $i=1, \dots, n$ est le vecteur sursaturation. $\Delta \bar{\mathbf{X}} = \bar{X}_i^\gamma - \bar{X}_i^\gamma$ est le vecteur conode d'équilibre. Les notations en gras dénotent des matrices ou des vecteurs.

3) Croissance/Coalescence

Ces dernières années, plusieurs modèles et théories ont été développés pour traiter le stade de coalescence pendant une réaction de précipitation dans les multicomposants. Kuehmann et Voorhees [10] ont été les premiers à décrire la maturation d'Ostwald dans les alliages ternaires mais sans prendre en compte les coefficients de diffusion non diagonaux. Plusieurs auteurs [11–14] ont par la suite développé des modèles basés sur diverses approximations : solutions diluées, solutions idéales, composition des précipités égale à celle d'équilibre, coefficients de diffusion diagonaux. Récemment Philippe et Voorhees [6] ont écrit un nouveau modèle qui s'affranchit des hypothèses utilisées auparavant, notamment grâce à la disponibilité des bases de thermodynamique.

Taux de croissance

Dans un multicomposant, on peut exprimer le taux de croissance dR/dt en résolvant l'équation de Laplace pour chacun des composants en coordonnées sphériques et en réalisant le bilan des flux de particules de part et d'autre de l'interface pendant la croissance. On obtient alors [6]:

$$(X_i^{\gamma'} - X_i^{\gamma}) \frac{dR}{dt} = \sum_{j=1}^{n-1} \frac{D_{ij}^n}{R} (X_j^{\infty} - X_j^{\gamma}) \quad (3-22)$$

avec R le rayon du précipité (m), D_{ij}^n la matrice d'interdiffusion, $X_i^{\gamma, \gamma'}$ la composition à l'interface (coté γ et γ') et X_i^{∞} la composition de la matrice à l'infini pour $i=1, \dots, n$. Notons que cette expression n'est valide que dans le cas où l'on considère que dans leur masse les précipités ont une composition qui est en équilibre avec l'interface (ils sont homogènes en composition).

Les concentrations à l'interface dans les multicomposants ne sont plus uniquement déterminées par l'équilibre local. Ce n'est plus l'effet de capillarité à lui seul qui explique le décalage des compositions par rapport à celles d'équilibre. Le processus de diffusion a un impact dans la valeur de ces compositions. Les équations de croissance/coalescence résultent en fait d'une compétition entre thermodynamique et couplage des flux de diffusion [6]. Philippe et Voorhees

ont montré que quand la sursaturation n'était pas trop élevée, l'équation (3-22) peut être résolue de manière analytique :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{1}{R(\Delta\bar{\mathbf{X}})^T \mathbf{M}^{-1} \Delta\bar{\mathbf{X}}} \left((\Delta\bar{\mathbf{X}})^T \mathbf{G}^\gamma \Delta\mathbf{X}^\infty - \frac{2\sigma V_m^{\gamma'}}{R} \right) \quad (3-23)$$

avec \mathbf{M} la matrice de mobilité, σ l'énergie interfaciale et $V_m^{\gamma'}$ le volume molaire de la phase γ' .

Concentration à l'interface matrice/précipités

Pour accéder aux concentrations à l'interface coté matrice en fonction du rayon du précipité considéré, il faut reprendre l'équation du bilan des flux à l'interface couplée à l'équation (3-22) [6]. On trouve alors :

$$\mathbf{X}^\gamma = \mathbf{X}^\infty - \frac{\mathbf{D}^{-1} \Delta\bar{\mathbf{X}}}{(\Delta\bar{\mathbf{X}})^T \mathbf{M}^{-1} \Delta\bar{\mathbf{X}}} \left((\Delta\bar{\mathbf{X}})^T \mathbf{G}^\gamma \Delta\mathbf{X}^\infty - \frac{2\sigma V_m^{\gamma'}}{R} \right) \quad (3-24)$$

Philippe et Voorhees ont montré, en développant l'équation de Gibbs-Thomson, que la concentration dans le précipité s'exprimait quant à elle :

$$\mathbf{X}^{\gamma'} = \bar{\mathbf{X}}^{\gamma'} + \mathbf{G}^{\gamma'-1} \mathbf{G}^\alpha \left\{ \Delta\mathbf{X}^\infty - \mathbf{D}^{-1} \Delta\bar{\mathbf{X}} R \frac{dR}{dt} \right\} \quad (3-25)$$

Les équations décrites ci-avant sont celles qui vont être utilisées pour la simulation type Kampmann-Wagner développée dans ce travail.

II. Modèle

Kampman et Wagner [4] ont été les premiers à utiliser un modèle de type PSD (Particle Size Distribution) pour modéliser une cinétique de précipitation dans un alliage binaire dilué. L'effet Gibbs-Thomson était pris en compte. L'approche utilisée était de type lagrangienne pour suivre la distribution en taille des précipités. Dans ce genre d'approche, à chaque pas de temps, une population de précipités est créée via la germination et possède sa propre densité volumique ($N_v^j = \int J dt$), son propre rayon R^j et donc sa propre fraction volumique ($f_j = (4/3)\pi R^j N_v^j$). Avec une approche de type Lagrange, la densité de précipités par classe est une constante. C'est le rayon lié à chacune des classes qui évolue au cours du temps via l'équation de croissance. On considère en fait que les précipités au sein d'une classe, définie par un rayon et une composition, évoluent de la même façon.

Myhr et Grong [15] ont également développé un modèle type PSD pour la précipitation dans Al-Mg-Si mais avec une approche de type eulérienne. Dans cette dernière, le rayon des classes de précipités est fixé et c'est la densité volumique de précipités par classe qui évolue au cours du temps.

Les deux approches, Lagrange et Euler, ont été comparées par Perez et al. [16]. Elles sont équivalentes. Des modèles types PSD ont été utilisés dans divers travaux [17–20]. Il a été remarqué que l'énergie interfaciale est un paramètre clé qui possède une grande influence sur les résultats de simulation.

Dans cette partie, pour simuler la cinétique de précipitation dans les multicomposants, un modèle de classes type PSD a été développé. Il permet de traiter simultanément la germination, la croissance et la coalescence en calculant au cours du temps les propriétés de la phase précipitée (taille, densité volumique et fraction volumique de précipités) ainsi que les concentrations dans la matrice et dans les précipités en fonction de leur taille. Ce modèle est basé sur une approche de champ moyen (où la concentration dans la matrice est homogène). Les précipités sont sphériques et sont créés au cours du temps, puis classés selon une approche lagrangienne. A chaque pas de temps, une nouvelle population (nouvelle classe) apparaît au sein du système. Les populations

déjà présentes, apparues à des temps différents, évoluent en parallèle. Quand, en raison de la coalescence, le rayon d'une classe diminue et s'annule, la classe disparaît.

Dans le but de connaître l'évolution de la sursaturation dans la matrice liée à la germination, à la croissance et à la coalescence des différentes classes de précipités, la loi de conservation de la matière est utilisée :

$$X_i^{\gamma} = \frac{X_i^0 - X_i^{\gamma'} f_t^{\gamma'}}{1 - f_t^{\gamma'}} \quad (3-26)$$

avec X_i^0 la concentration nominale et $f_t^{\gamma'} = \sum_j f_{\gamma'}^j$ la fraction volumique totale de précipités (avec j une classe de précipités). $X_i^{\gamma'}$ est calculé en moyennant les concentrations de toutes les classes de précipités du système par rapport à leur fraction volumique, $X_j^{\gamma'}$ pour chaque classe étant calculée selon l'équation (3-25). Nous avons en effet considéré qu'il n'y avait pas de gradient de concentration au sein des précipités. Leur composition est donc celle de l'interface.

Le rayon moyen des précipités est donné par :

$$\bar{R} = \frac{\sum_j R^j N_V^j}{N_V^t} \quad (3-27)$$

avec $N_V^t = \sum_j N_V^j$ la densité volumique totale de précipités.

Courbes d'enthalpie libre

Les courbes d'enthalpie libre utilisées dans ce travail sont calculées en utilisant le formalisme [21] communément utilisé dans les approches de type CALPHAD. La détermination du Hessien de l'enthalpie libre des phases étudiées requière la connaissance des courbes d'enthalpie libre de chacune de ces phases. Le formalisme « Compound Energy Formalism » (CEF) a été utilisé. Cette méthode [21] donne accès à l'expression de l'enthalpie libre d'un système en fonction des enthalpies libres des phases pures, des fractions de sites occupés et des paramètres d'interactions. On peut alors pour chaque composition nominale donnée reconstruire les courbes d'enthalpie

libres en minimisant par rapport aux fractions de sites l'expression de G . Pour avoir accès aux enthalpies libres des phases pures et aux paramètres d'interactions, la base thermodynamique publiée de Saunders [25] a été utilisée. Le Hessian a ensuite été calculé numériquement aux compositions d'équilibre grâce aux valeurs d'enthalpies libres.

III. Application à un superalliage modèle : NiCrAl

1) Comparaison à l'expérience

Nous avons appliqué le modèle décrit ci-avant aux superalliages modèles NiCrAl pour lesquels des données expérimentales de Sonde Atomique Tomographique (SAT) sont disponibles [2,7,22,23]. Pour comparer directement aux expériences, nous avons utilisé le modèle pour simuler le vieillissement thermique à 600°C pendant 8×10^6 s des alliages Ni-6.5at%Al-9.5at%Cr, Ni-5.2at%Al-14.2at%Cr et Ni-7.5at%Al-8.5at%Cr (appelés respectivement par la suite 6.5Al9.5Cr, 5.2Al14.2Cr and 7.5Al8.5Cr). Les travaux expérimentaux portaient sur l'étude de l'évolution en temps de la phase précipitée $L1_2$ dans la matrice c.f.c (cubique à faces centrées).

Le tableau 1 résume les paramètres utilisés pour modéliser l'alliage NiCrAl. L'influence de la matrice de diffusion et plus précisément du rôle des coefficients de diffusion non diagonaux ont été étudiés par Rougier *et al.* [24]. Ils ont montré que la prise en compte du couplage des flux de diffusion a un grand impact sur la cinétique de précipitation que ce soit au niveau du temps ou des caractéristiques de la phase précipitée (rayon, fraction volumique, densité volumique). Comme on peut le voir dans le tableau 1, nous avons pris en compte ces couplages de flux (coefficients de diffusion non diagonaux). L'énergie interfaciale à quant à elle été choisie pour obtenir le meilleur ajustement possible des données expérimentales, notamment au niveau du maximum de densité volumique de précipités. L'énergie interfaciale est l'unique paramètre que l'on peut ajuster dans notre modèle. Elle a été choisie différente pour les trois nuances d'alliages étudiées. Ceci est justifié par le fait que l'énergie d'une interface dépend des compositions de part et d'autre de l'interface (voir Eq. 2-2, chapitre 2). Il apparaît donc légitime qu'elle soit sensiblement différente pour les trois alliages.

Tableau 1 Paramètres utilisés pour modéliser l'alliage NiCrAl

(1 : 6,5Al9,5Cr, 2: 5,2Al14,2Cr, 3:7,5Al8,5Cr)

										n_0 (m ⁻³)	Ω (m ³)	V_m (m ³ .mol ⁻¹)	a (m)
										9,14x10 ²⁸	1,09x10 ⁻²⁹	6,59x10 ⁻⁶	3,4x10 ⁻¹⁰
Alliage	\bar{X}_{Al}^γ (%)	\bar{X}_{Cr}^γ (%)	$\bar{X}_{Al}^{\gamma'}$ (%)	$\bar{X}_{Cr}^{\gamma'}$ (%)	D_{AlAl} (x10 ⁻²¹ m ² .s ⁻¹)	D_{AlCr} (x10 ⁻²¹ m ² .s ⁻¹)	D_{CrAl} (x10 ⁻²¹ m ² .s ⁻¹)	D_{CrCr} (x10 ⁻²¹ m ² .s ⁻¹)	σ (mJ.m ⁻²)				
1	5,12	9,81	17,45	7,04	11,8	5,62	2,73	1,88	31				
2	3,67	14,93	16,1	8,93	18,1	8,09	3,12	1,64	32				
3	5,48	8,87	17,74	6,64	11,6	5,65	2,81	1,92	32				

Flux de germination

La Figure 3-2 représente le flux de germination en fonction du temps pour les trois nuances. Celui-ci augmente dans un premier temps jusqu'à atteindre un maximum puis décroît progressivement dans le temps. Cette forme classique du flux est liée à la compétition entre les différents termes apparaissant dans son expression (Eq. (3-18)). L'allure du flux de germination est la même dans les trois cas. Néanmoins, le maximum du flux ainsi que le temps qui lui est associé sont différents selon la nuance. Ceci est lié à la force motrice de germination qui est la plus faible dans 6,5Al9,5Cr et la plus grande dans 7,5Al8,5Cr. L'alliage 5,2Al14,2Cr a quant à lui une force motrice de germination intermédiaire.

Plus de détails seront donnés sur l'allure du flux de germination en fonction du temps dans le chapitre 4.

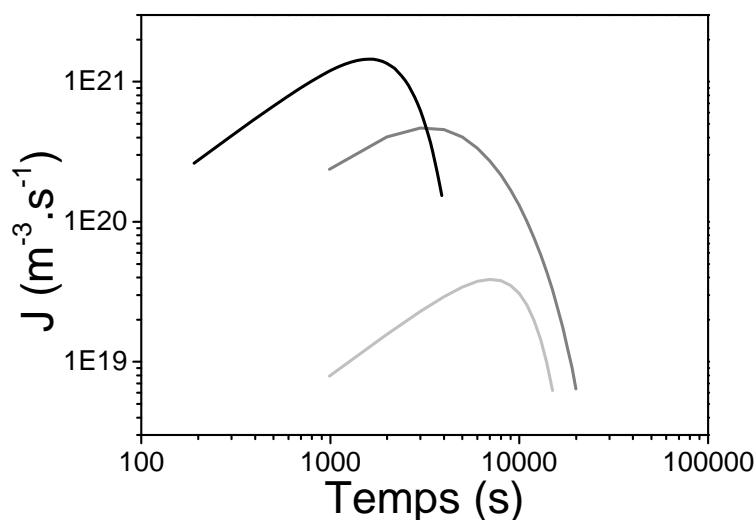


Figure 3-2: Flux de germination en fonction du temps pour les trois nuances d'alliage (7.5Al8.5Cr : courbe noire, 5.2Al14.2Cr : courbe gris foncé, 6,5Al9,5Cr : courbe gris clair)

Densité volumique, fraction volumique et rayon moyen

La Figure 3-3 (a-b-c) représente N_v^t , $f_i^{\gamma'}$ et \bar{R} en fonction du temps pour les trois nuances étudiées. Simulations et expériences y sont confrontées. Les courbes des résultats expérimentaux et de simulation ont la même allure et s'échelonnent sur les mêmes ordres de grandeur aussi bien en temps, qu'en densité volumique, taille et fraction volumique.

La densité volumique de précipités en fonction du temps (Figure 3-3 (a)) évolue selon trois stades. Une fois la germination enclenchée, la densité de germes créés augmente de façon quasi-linéaire jusqu'à atteindre un palier. A chaque pas de temps, de nouvelles classes de précipités germent. Le début du palier correspond en fait à la fin de la germination : aucune classe n'est plus créée à partir de ce temps et aucune ne disparaît non plus (pas de décroissance de la densité volumique). Ceci indique que la coalescence n'a pas encore engendré la dissolution totale de populations. La densité volumique décroît par la suite de façon monotone et en t^{-1} comme nous le verrons par la suite. Au fur et à mesure de la cinétique, le système tend vers le stade de coalescence pure et de plus en plus de populations de précipités disparaissent (celles de plus petits rayons au profit des populations avec les rayons les plus grands). Les écarts entre les résultats expérimentaux et simulés sont plus importants en début de cinétique. Ceux-ci peuvent

notamment être expliqués par les grandes incertitudes sur les densités volumiques en SAT pour les tous premiers stades de précipitation en raison de la faible taille des précipités en présence.

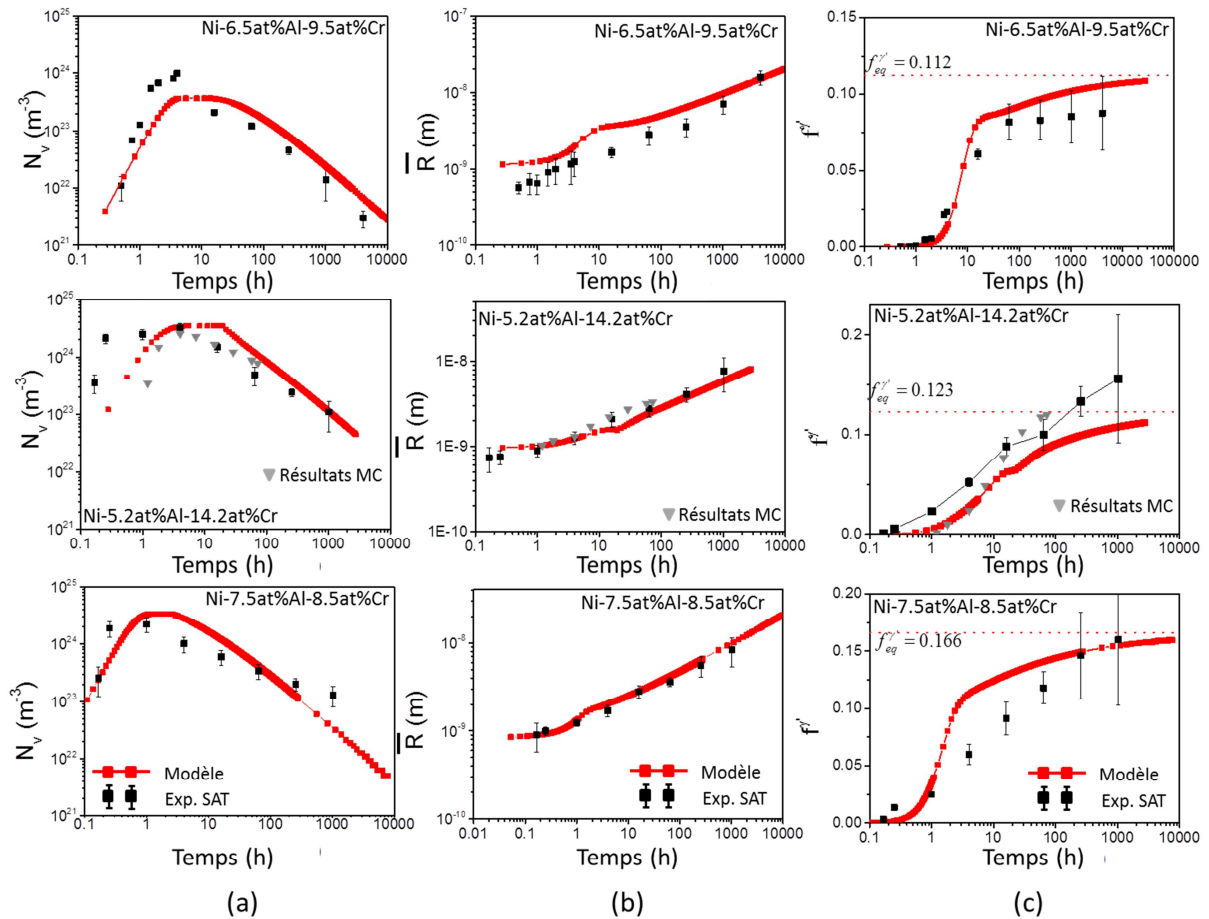


Figure 3-3: Evolution de la densité volumique (a), du rayon moyen (b) et de la fraction volumique (c) de précipités en fonction du temps pour les trois alliages (7.5Al8.5Cr, 5.2Al14.2Cr, 6.5Al9.5Cr) dans les simulations (courbes rouges pleines) et dans les expériences (points noirs). Les résultats de simulation Monte Carlo sont représentés par des triangles gris dans les courbes de l'alliage 5.2Al14.2Cr.

Le rayon moyen (Figure 3-3 (b)) augmente de façon continue avec le temps. Les pentes de $R(t)$ expérimentales et simulées sont très proches. Deux raisons expliquent l'accroissement du rayon moyen. Tout d'abord, le rayon critique de germination augmente avec le temps (Figure 3-4) car la sursaturation diminue et donc la force motrice de germination diminue (Eq. (3-22)). Par ailleurs, en raison de la croissance, le rayon des populations de précipités augmente avec le temps. Enfin, même pendant le stade de coalescence pure, les rayons des classes de précipités de plus grande taille pèsent plus que les petits rayons dans le calcul de la moyenne. La Figure 3-4 donne

l'évolution du rayon critique de germination et celle du rayon moyen dans l'alliage 6,5Al9,5Cr. Le rayon critique de germination est inférieur au rayon moyen jusqu'à ce que le stade de croissance soit terminé. On entre ensuite dans le régime de coalescence pure, pendant lequel on retrouve les résultats théoriques prédisant que pendant ce stade le rayon moyen est égal au rayon critique de germination lui-même égal au rayon critique de coalescence. Ces résultats sont importants car ils permettent d'identifier les différents stades de la cinétique.

La fraction volumique en fonction du temps (Figure 3-3 (c)) augmente de façon continue jusqu'à ce qu'elle atteigne sa valeur d'équilibre. Les résultats dans l'alliage 5,2Al14,2Cr ne tendent toutefois pas vers la même asymptote dans les simulations et dans les expériences. Ceci est dû à la base thermodynamique utilisée dans notre modélisation [25] qui prédit une fraction volumique d'équilibre différente de l'expérience.

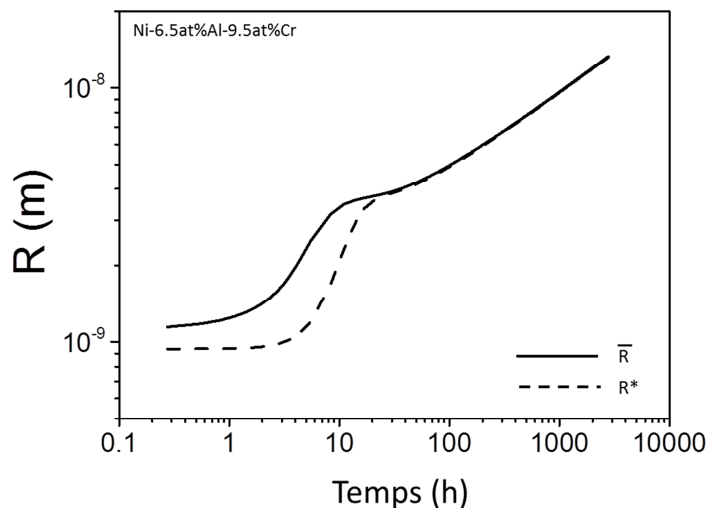


Figure 3-4: Evolution du rayon moyen des précipités (trait plein) et du rayon critique de germination (trait pointillé) en fonction du temps dans l'alliage 6,5Al9,5Cr.

Nous pouvons maintenant comparer les différentes cinétiques de précipitation obtenues en fonction de la nuance de l'alliage. En effet, le temps pour lequel la germination est terminée (début du plateau sur $N_V^t(t)$) ainsi que les valeurs des densités volumiques observées et simulées sont différentes en fonction de la composition nominale de l'alliage. Il en est de même pour les valeurs de rayons et de fractions volumiques. Si l'on calcule la force motrice de germination pour

chacun des alliages à $t=0$, on trouve que l'alliage 7.5Al8.5Cr est celui qui possède la plus grande. Il n'est donc pas étonnant de trouver la plus grande fraction volumique pour cet alliage à un temps t donné et à la fin de la cinétique. L'alliage 6.5Al9.5Cr quant à lui possède la force motrice de germination la plus faible au début de la cinétique. On peut alors noter que plus la force motrice de germination est grande, plus le flux de germination est grand, plus la cinétique est rapide et plus on entre en coalescence pure rapidement.

Nous avons également comparé pour l'alliage 5.2Al14.2Cr nos résultats de simulation et expérimentaux à des simulations Monte Carlo Cinétique sur réseau rigide. Les paramètres cinétiques et thermodynamiques pour ces simulations sont tirés de [2] et [25]. Les résultats sont présentés dans la Figure 3-3(a-b-c). L'accord est très satisfaisant à la fois avec l'expérience et avec la modélisation PSD. Les simulations Monte Carlo apportent des informations sur la morphologie mais sont coûteuses en temps de calculs et ne permettent pas d'atteindre des temps aussi élevés que le modèle développé ici. De plus, ce dernier apporte des réponses quant aux mécanismes physiques à l'origine des effets cinétiques qui peuvent être observés.

Concentrations

Les évolutions des concentrations en Al et en Cr dans chacune des phases en fonction du temps sont données dans la Figure 3-5 dans le cas de l'alliage 6.5Al9.5Cr. La concentration dans les précipités représente ici celle d'un précipité ayant précisément le rayon moyen \bar{R} . Ce n'est pas la concentration moyenne sur toutes les classes de taille. Notons que les résultats pour $X^{\gamma}(\bar{R})$ présentés dans la suite ont été comparés à ceux pour $\langle X^{\gamma} \rangle = \sum_j X_{jCr,Al}^{\gamma} f_{\gamma}^j / f_t^{\gamma}$. Les courbes sont similaires. Il a donc été choisi de ne représenter que $X^{\gamma}(\bar{R})$ qui est la grandeur apparaissant dans les équations de coalescence.

La première chose importante à remarquer est que les concentrations dans les précipités ne sont pas des constantes et tendent vers les concentrations d'équilibre du diagramme de phase. Les concentrations dans la phase mère n'évoluent que très peu dans les premiers stades de précipitation : la sursaturation n'est pas encore affectée. Les concentrations dans les précipités

évoluent de manière assez atypique et non monotone. Pendant la germination et la croissance, jusqu'au début de la coalescence pure (40h, Figure 3-4), les concentrations évoluent de manière importante. Elles passent même au-dessus, (respectivement en dessous) de la concentration d'équilibre pour le Cr (respectivement pour l'Al). Il est utile de rappeler que de récentes expériences menées en sonde atomique tomographique sur des alliages modèles NiCrAl ont montré que la concentration en Al et en Cr dans les précipités diminuait au cours du temps [2]. Cette diminution est également observée dans nos simulations mais uniquement après la fin de germination et uniquement pour le Cr.

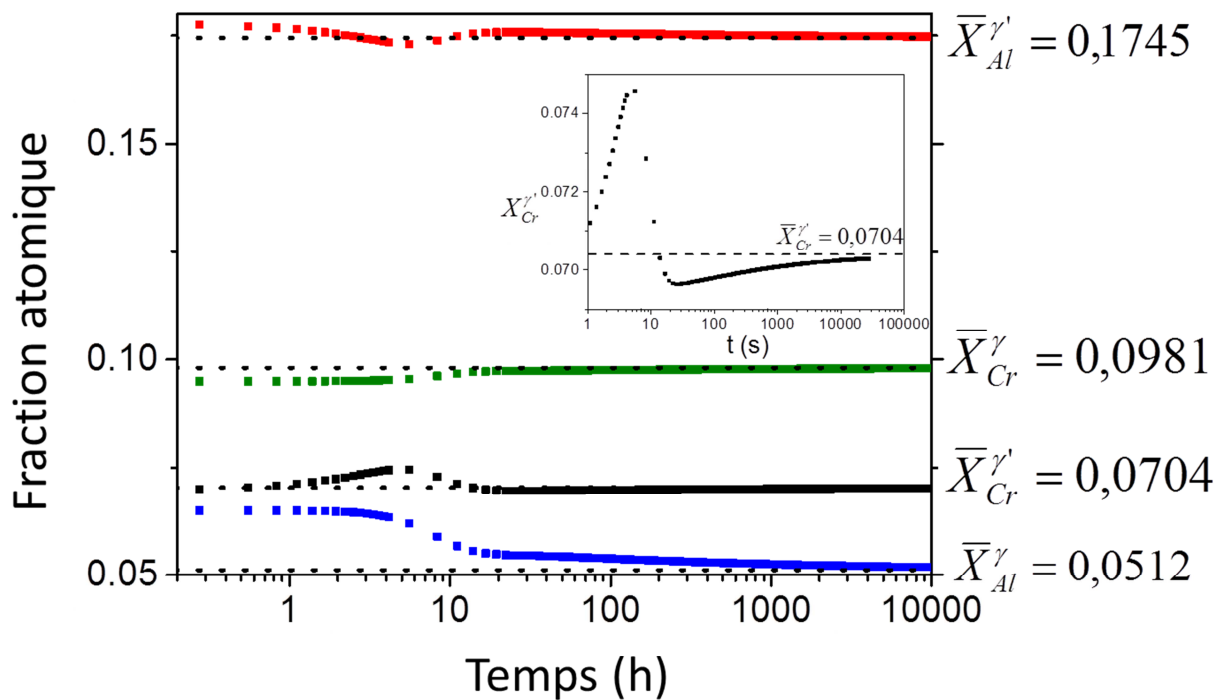


Figure 3-5: Evolution des concentrations dans les deux phases γ (courbes verte et bleue) et γ' (courbes rouge et noire) en fonction du temps dans l'alliage 6,5Al9,5Cr (Al : courbes rouge et bleue, Cr : courbes verte et noire). L'insert est un zoom de l'évolution de la concentration en Cr dans les précipités.

Focalisons nous sur l'évolution en Cr dans les précipités. La concentration augmente pendant la germination, puis diminue quand le régime de croissance pure commence. Elle augmente très faiblement pendant le stade de coalescence (insert dans la Figure 3-5).

Tentons de mieux comprendre l'origine de cette évolution temporelle complexe. Etudions les paramètres gouvernant X'_{Cr} . Dans l'Eq. (3-25), les paramètres évoluant avec le temps sont : ΔX^∞ , la sursaturation, R , le rayon et dR/dt , le taux de croissance. C'est donc le terme $\Delta X^\infty - D^{-1} \Delta \bar{X} \bar{R} d\bar{R}/dt$ de l'équation (3-25) qui pilote l'évolution de X'_{Cr} . On voit qu'il existe une compétition entre ΔX^∞ et $\bar{R} d\bar{R}/dt$. Regardons comment ces termes évoluent dans le temps et en fonction du stade de précipitation. La Figure 3-6 représente l'évolution de $\Delta X^\infty - D^{-1} \Delta \bar{X} \bar{R} d\bar{R}/dt$ en fonction du temps.

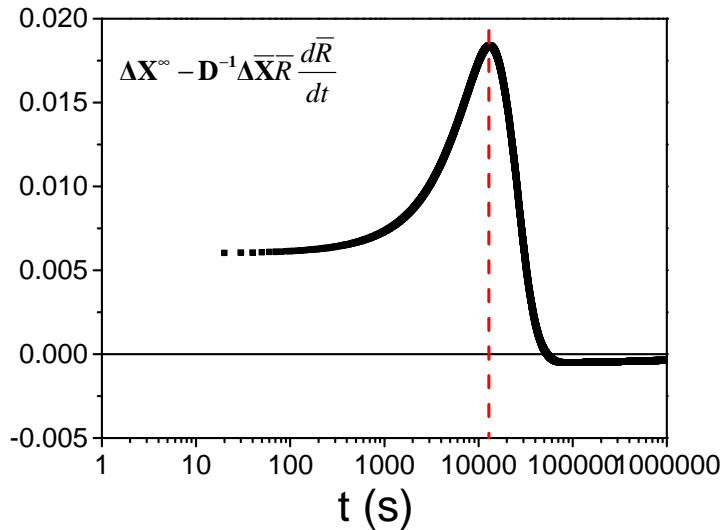


Figure 3-6: Evolution du terme $\Delta X^\infty - D^{-1} \Delta \bar{X} \bar{R} d\bar{R}/dt$ en fonction du temps dans l'alliage 6,5Al9,5Cr. La ligne rouge en pointillés donne le temps de fin de germination ($t=12860$ s).

Pendant la germination, la sursaturation ΔX^∞ n'évolue presque pas. C'est donc $\bar{R} d\bar{R}/dt$ qui pilote l'évolution de X'_{Cr} . Pendant ce stade, \bar{R} augmente car les précipités grossissent. Aussi, comme le rayon critique de germination, R^* , n'évolue que très peu pendant la germination, la différence entre R^* et \bar{R} augmente. En conséquence, $d\bar{R}/dt$ (Eq. (3-23) avec $R = \bar{R}$) augmente. Enfin, comme $\Delta \bar{X}$ est négatif pour le Cr, $\Delta X^\infty - D^{-1} \Delta \bar{X} \bar{R} d\bar{R}/dt$ augmente.

Une fois la germination achevée, un régime de croissance pure s'installe (justifié plus loin dans le manuscrit). Pendant ce stade, la sursaturation évolue beaucoup plus et le rayon critique de

germination augmente. Le rayon moyen tend donc progressivement vers le rayon critique de germination (i.e. $d\bar{R}/dt < 0$). Il s'en suit une diminution de $X_{Cr}^{\gamma'}$.

Finalement, quand la coalescence pure est atteinte, le rayon critique est égal au rayon moyen, i.e. $dR/dt = 0$. C'est l'évolution de la sursaturation qui pilote l'évolution de $X_{Cr}^{\gamma'}$. Comme celle-ci diminue et que ΔX^{∞} est négatif, $X_{Cr}^{\gamma'}$ augmente.

Le même raisonnement peut être appliqué pour l'évolution de la concentration en Al dans les précipités.

En plus de pouvoir observer l'évolution temporelle des concentrations dans la matrice et dans les précipités (Figure 3-5), nous avons représenté ces évolutions sur une coupe de diagramme de phase ternaire dans la Figure 3-7 de la même manière que cela l'a été fait pour les données expérimentales. Comme observé expérimentalement, les concentrations dans les précipités ne suivent pas les conodes d'équilibre. Néanmoins, contrairement à ce qui est observé expérimentalement, notre modèle ne reproduit pas la diminution de la concentration en Cr dans les précipités sur toute la cinétique. Cette décroissance n'est observée qu'après la germination. Néanmoins, rappelons que les échelles de temps de l'observation expérimentale sont celles correspondant plutôt au stade de croissance dans nos simulations.

Dans notre approche, la concentration dans les précipités est déterminée par l'effet de capillarité et par le processus de diffusion (équilibre local à l'interface matrice/précipité). Il est possible aussi que des effets hors équilibre, peut-être dus à la faible mobilité du Cr (tableau 1), doivent être pris en compte pour comprendre l'évolution de la concentration en Cr dans les précipités pendant les premiers stades.

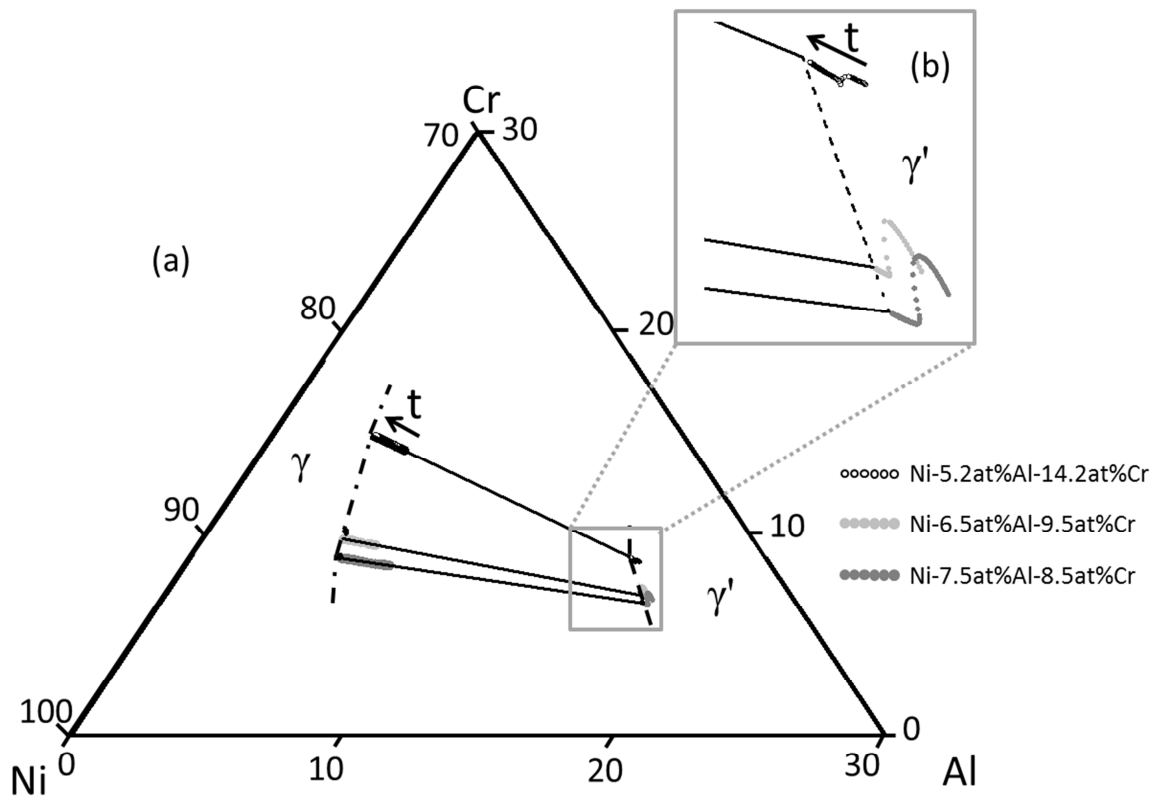


Figure 3-7: Section isotherme du diagramme de phase de NiCrAl avec les trajectoires des compositions au cours du temps pour les trois nuances. Les cercles noirs, les cercles gris clairs et les cercles gris foncés correspondent respectivement à 5,2Al14,2Cr, 6,5Al9,5Cr et 7,5Al8,5Cr.

2) Comportements asymptotiques

Dans le but de vérifier si un modèle de type PSD, qui traite simultanément la germination, la croissance et la coalescence, est cohérent avec les études théoriques sur la coalescence dans les multicomposants [6], nous avons étudié les comportements asymptotiques (au temps longs) de la densité volumique, du rayon moyen et de la fraction volumique de précipités. Philippe et Voorhees [6] ont montré que ces paramètres évoluent en coalescence pure de la même manière que dans les alliages binaires mais avec des amplitudes différentes. La densité volumique évolue linéairement avec t^{-1} :

$$N_v(t) \cong 0,21 \frac{f_{eq}^{\gamma'}}{K} t^{-1} \quad (3-28)$$

avec $K = \frac{8V_m^{\gamma'} \sigma}{9(\Delta\bar{\mathbf{X}})^T \mathbf{M}^{-1} \Delta\bar{\mathbf{X}}}$.

Le rayon moyen évolue lui linéairement avec t :

$$\bar{R}^3(t) = Kt \quad (3-29)$$

Les concentrations dans la matrice et dans les précipités évoluent respectivement comme :

$$\mathbf{X}^{\gamma}(t) = \bar{\mathbf{X}}^{\gamma} + \left(3\sigma V_m^{\gamma'}\right)^{\frac{2}{3}} \Delta\bar{\mathbf{X}} \frac{\left[(\Delta\bar{\mathbf{X}})^T \mathbf{M}^{-1} \Delta\bar{\mathbf{X}}\right]^{\frac{1}{3}}}{(\Delta\bar{\mathbf{X}})^T \mathbf{G}^{\gamma} \Delta\bar{\mathbf{X}}} t^{-\frac{1}{3}} \quad (3-30)$$

$$\text{et } \mathbf{X}^{\gamma'}(t) = \bar{\mathbf{X}}^{\gamma'} + \left(3\sigma V_m^{\gamma'}\right)^{\frac{2}{3}} \left[(\Delta\bar{\mathbf{X}})^T \mathbf{M}^{-1} \Delta\bar{\mathbf{X}}\right]^{\frac{1}{3}} \frac{\mathbf{G}^{\gamma'-1} \mathbf{G}^{\gamma} \Delta\bar{\mathbf{X}}}{(\Delta\bar{\mathbf{X}})^T \mathbf{G}^{\gamma} \Delta\bar{\mathbf{X}}} t^{-\frac{1}{3}}. \quad (3-31)$$

N_v^t , \bar{R} (Figure 3-8), \mathbf{X}^{γ} et $\mathbf{X}^{\gamma'}$ (Figure 3-9) dans 6.5Al9.5Cr reproduisent bien les lois théoriques de Philippe et Voorhees quand le temps tend vers l'infini. La prise en compte de la germination et son couplage avec les phénomènes de croissance et de coalescence n'affecte pas le stade connu de coalescence. Ceci consolide la validité de l'approche utilisée.

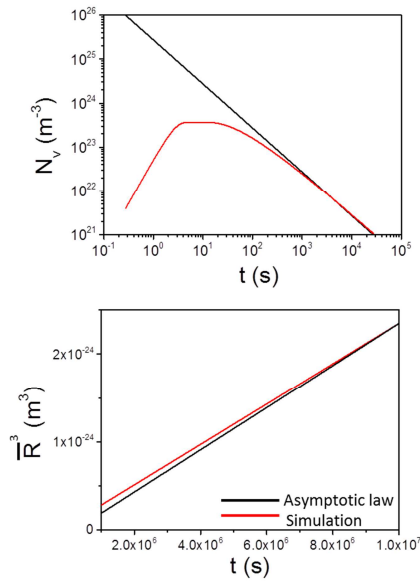


Figure 3-8: Comportement asymptotique de la densité volumique de précipité et du rayon moyen des précipité en fonction de t et t^{-1} respectivement dans 6,5Al9,5Cr. Les résultats de simulations sont donnés par les courbes rouges tandis que les lois théoriques asymptotiques sont en noires.

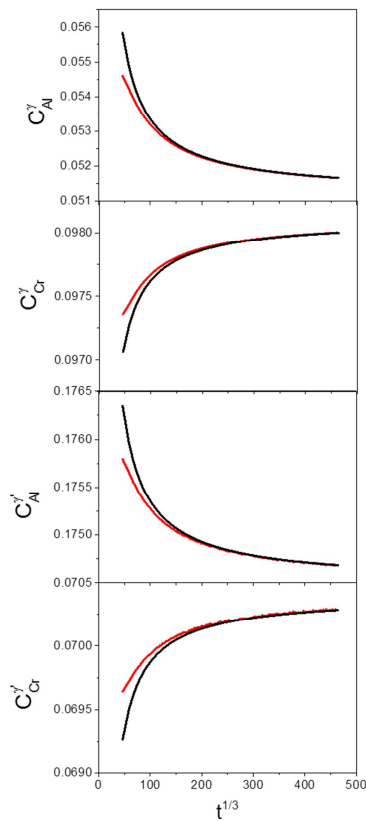


Figure 3-9: Comportement asymptotique des concentrations dans la matrice et dans les précipités pour l'Al et pour le Cr en fonction de $t^{1/3}$ dans 6,5Al9,5Cr. Les résultats de simulations sont donnés par les courbes rouges tandis que les lois théoriques asymptotiques sont en noires

3) Evolution des classes de précipités dans le temps

Il est important de suivre l'évolution dans le temps des différentes classes de précipités créées. En effet, ceci peut apporter des informations quant aux classes de précipités qui disparaissent ou celles qui croissent. La dynamique d'évolution de la distribution en taille est un élément important.

La distribution de taille normalisée en coalescence pure est connue sous le nom de distribution LSW. Ce genre de distribution de taille (normalisée) est représenté en Figure 3-10 pour différents temps dans l'alliage 6.5Al9.5Cr. L'axe des abscisses représente le rayon réduit ($R[-] = R/\bar{R}$, normalisé par rapport au rayon moyen), tandis que l'axe des ordonnées est normalisé de sorte à avoir l'intégrale de la distribution égale à 1. En coalescence pure, puisque le rayon moyen est égale au rayon critique de coalescence, les précipités avec un rayon réduit supérieur à 1 croissent tandis que ceux avec un rayon réduit inférieur à 1 se dissolvent.

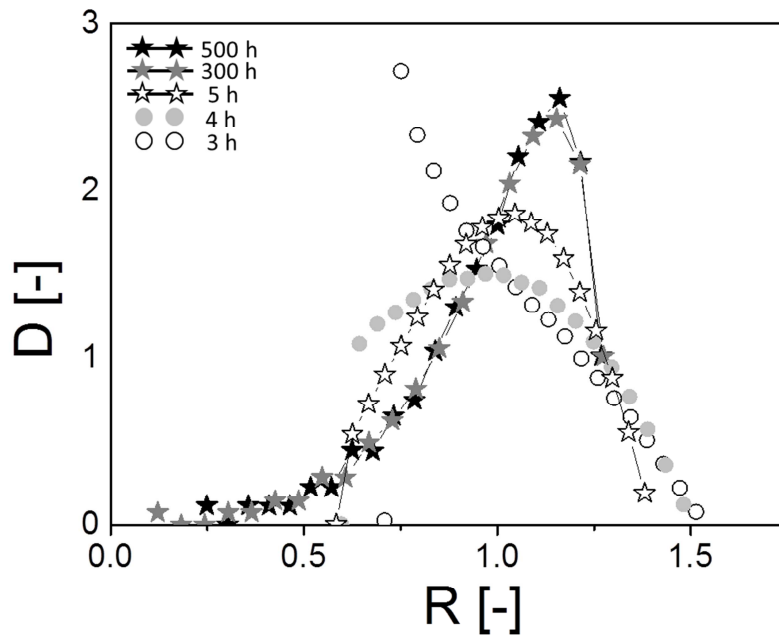


Figure 3-10: Distributions en tailles normalisées pour différents temps de vieillissement dans 6,5Al9,5Cr. Les cercles correspondent à des distributions pendant le stade de germination tandis que les étoiles correspondent à des distributions après la fin de la germination.

Revenons aux premiers stades de la cinétique. Pendant la germination, la distribution en taille est en fait contrôlée par le flux de germination. Celui-ci augmente dans un premier temps jusqu'à atteindre un pic puis décroît (Figure 3-2). La première distribution représentée correspond à un temps pour lequel le maximum du flux de germination n'est pas atteint. N_v^t augmente alors au cours du temps. Comme N_v^j est une constante pour chaque classe, on en conclut que les dernières classes créées, qui ont la densité volumique la plus importante, sont celles avec le rayon le plus petit par rapport aux autres classes à un instant t . Ceci indique que le rayon augmente plus rapidement via le phénomène de croissance que le rayon de germination. Cette hypothèse sera discutée dans le paragraphe suivant. La deuxième distribution de taille est, elle, pour un temps plus grand que celle au pic du flux de germination mais néanmoins toujours pendant le stade de germination. Finalement, les trois autres distributions correspondent à des temps où la germination est terminée. Elles tendent au cours du temps vers la distribution LSW.

Les distributions de tailles brutes (i.e. non normalisées) ont également été analysées pour pouvoir relier le temps auquel sont apparus les précipités avec leur place dans la distribution en taille (i.e. quelles classes sont les plus grandes). On cherche en fait à savoir, quels précipités disparaissent en premiers et lesquels sont ceux qui grossissent. Cette analyse indique que ce sont les précipités nés en premier qui auront le plus grand rayon tout au long de la cinétique. Jusqu'à la fin de la germination, il n'y a pas de coalescence des populations de précipités. Aucune classe ne décroît. Il existe même une gamme de temps, après la fin de la germination, pour laquelle de la croissance pure est observée. Ces considérations peuvent être expliquées par le fait que la sursaturation n'évolue presque pas pendant la germination et la croissance pure, ainsi le taux de croissance (Eq. (3-25)) est toujours positif pour toutes les classes de précipités.

4) Influence de l'énergie interfaciale

Le modèle nous renseigne aussi de l'influence de l'énergie interfaciale σ sur la cinétique. Il est important de rappeler que σ est le seul paramètre libre et ajustable dans nos simulations. Le modèle a été appliqué à l'alliage 6.5Al9.5Cr en utilisant différentes valeurs d'énergie interfaciale (30, 31, 32 et 33 mJ.m⁻²). La Figure 3-11 représente N_v^t , \bar{R} et $f^{\gamma'}$ en fonction du temps pour ces différentes valeurs de σ . Malgré la faible différence des valeurs d'énergie interfaciale

utilisées, l'impact sur N_V^t pendant la germination et la croissance est très important (1 ordre de grandeur entre les valeurs extrêmes de σ). La valeur de l'énergie interfaciale σ a une grande influence sur la valeur maximale N_V^{\max} atteinte par la densité volumique de précipités : plus σ est grande, moins N_V^{\max} l'est. Aussi, ce paramètre impacte la germination. Plus il est grand, plus la germination débute tard. La cinétique jusqu'au début de la coalescence pure est largement affectée par la valeur de σ .

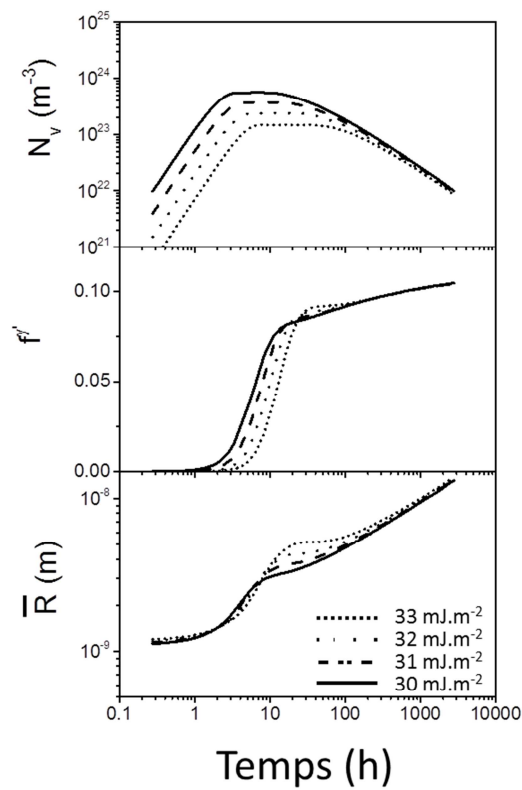


Figure 3-11: Influence de l'énergie interfaciale sur N_V^t , \bar{R} and $f^{\gamma'}$ en fonction du temps de vieillissement dans 6,5Al9,5Cr.

Conclusion

Le modèle, validé par les expériences dans les superalliages modèles à base Ni, permet de quantifier l'influence de la composition de l'alliage sur la cinétique de transformation et sur la microstructure. C'est-à-dire son influence sur le nombre, la taille et la densité volumique de précipités qui sont responsables des propriétés de la phase durcissante (i.e. les précipités). La loi de croissance est écrite pour une interface en équilibre chimique avec la matrice et tient compte des couplages de flux de diffusion. L'approche ne nécessite pas de couplage avec un logiciel de type CALPHAD pour la détermination des compositions interfaciales, différentes des compositions d'équilibre en raison de l'effet de Gibbs-Thomson et des couplages de flux de diffusion, ces effets étant déjà inclus dans loi de croissance. Ce modèle générique peut bien entendu être appliqué à d'autres types d'alliages pour d'autres applications industrielles.

Le résultat majeur de ce modèle concerne l'évolution complexe de la composition moyenne des précipités pendant la transformation de phase, qui ne suit pas les conodes d'équilibre. Contrairement aux systèmes binaires, le taux de croissance dépend de paramètres thermodynamiques. Et la concentration dans les précipités dépend du taux de croissance. L'évolution de la composition moyenne dans les précipités est directement liée à la morphologie des surfaces d'énergies libres (retranscrite dans le Hessien de l'énergie libre) ainsi qu'au couplage des flux de diffusion (présents dans les matrices de diffusion).

Bibliographie

- [1] Pareige C, Soisson F, Martin G, Blavette D. *Acta Mater* 1999;47:1889.
- [2] Mao Z, Booth-Morrison C, Sudbrack CK, Martin G, Seidman DN. *Acta Mater* 2012;60:1871.
- [3] Langer JS, Schwartz AJ. *Phys Rev A* 1980;21:948.
- [4] Kampmann R, Wagner R. 1984:91.
- [5] Zeldovich J. *J Exp Theor Phys USSR* 1942:525.
- [6] Philippe T, Voorhees PW. *Acta Mater* 2013;61:4237.
- [7] Sudbrack CK, Noebe RD, Seidman DN. *Acta Mater* 2007;55:119.
- [8] Andersson J-O, Ågren J. *J Appl Phys* 1992;72:1350.
- [9] Philippe T, Blavette D, Voorhees PW. *J Chem Phys* 2014;141:124306.
- [10] Kuehmann CJ, Voorhees PW. *Metall Mater Trans A* 1996;27:937.
- [11] Björklund S, Donaghey LF, Hillert M. *Acta Metall* 1972;20:867.
- [12] Slezov VV, Sagalovich VV. *Theory of Coalescence in Many-Component Many Phase Systems*, vol. 17. MEZHDUNARODNAYA KNIGA 39 DIMITROVA UL., 113095 MOSCOW, RUSSIA; 1975.
- [13] Umantsev A, Olson GB. *Scr Metall Mater* 1993;29:1135.
- [14] Morral JE, Purdy GR. *Scr Metall Mater* 1994;30:905.
- [15] Myhr OR, Grong Ø. *Acta Mater* 2000;48:1605.
- [16] Perez M, Dumont M, Acevedo-Reyes D. *Acta Mater* 2008;56:2119.
- [17] Serriere M, Gandin C-A, Gautier E, Archambault P, Dehmas M. *Mater Sci Forum* 2002;396-402:747.
- [18] Maugis P, Gouné M. *Acta Mater* 2005;53:3359.
- [19] Robson JD. *Acta Mater* 2004;52:4669.
- [20] Robson JD, Prangnell PB. *Acta Mater* 2001;49:599.
- [21] Sundman B, Ågren J. *J Phys Chem Solids* 1981;42:297.
- [22] Booth-Morrison C, Zhou Y, Noebe RD, Seidman DN. *Philos Mag* 2010;90:219.
- [23] Booth-Morrison C, Weninger J, Sudbrack CK, Mao Z, Noebe RD, Seidman DN. *Acta Mater* 2008;56:3422.
- [24] Rougier L, Jacot A, Gandin C-A, Napoli PD, Théry P-Y, Ponsen D, Jaquet V. *Acta Mater* 2013;61:6396.
- [25] Saunders N. *ROLLS ROYCE PLC-Rep-PNR* 1996.

Chapitre 4 : Flux de germination dans la théorie classique de la germination

Les premiers stades de précipitation, i.e. la germination, sont le plus souvent décrits par la théorie classique de la germination (CNT : Classical Nucleation Theory). Dans les modèles de classes type PSD (Particle Size Distribution), comme celui décrit dans le chapitre 3, qui traitent simultanément de la germination, de la croissance ou de la coalescence que ce soit dans les alliages binaires [1–4] ou dans les multicomposants [5,6], le flux classique de germination est régulièrement utilisé. Il s'exprime :

$$J(t) = J_{st} \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad (4-1)$$

avec J_{st} le flux stationnaire ($\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) (décrit ci-après), t le temps (s) et τ le temps d'incubation (s) qui rend compte des possibles effets de régression.

Dans les solutions solides, les tests expérimentaux de la CNT sont quasiment impossibles. En effet, les germes ayant la taille critique sont très petits donc difficiles voire impossibles à observer. Les diverses quantités physiques apparaissant dans la CNT sont soit impossibles, soit très difficiles à mesurer. Enfin les conditions expérimentales à atteindre pour être dans les mêmes hypothèses que la CNT sont complexes. Il ne doit pas y avoir de précipitation en cours de trempe pour ne pas initier le phénomène de précipitation avant d'avoir atteint la température désirée. La concentration de lacunes, hors équilibre après la trempe, est également une quantité que l'on ne sait pas évaluer mais qui peut accélérer le phénomène de précipitation.

Soisson et Martin [7] ont développé un modèle Monte Carlo (MC) atomique où la diffusion opère par sauts des lacunes pour évaluer les limites de la CNT. Ils se sont en particulier attachés à comparer les résultats des théories classiques et de leurs simulations à propos du temps d'incubation et de la germination. Dans ce but ils ont relié les quantités microscopiques, paramètres des simulations MC, aux quantités macroscopiques, thermodynamiques, apparaissant dans la CNT. Ils ont conclu à un bon accord entre leurs simulations et les résultats de la CNT dans le cas de solutions solides faiblement sursaturées et quand la diffusion a lieu uniquement par

sauts de monomères. Le flux de germination et le temps d'incubation évoluent de la même manière dans les simulations et dans la théorie avec cependant une décroissance du temps d'incubation plus importante que dans la théorie pour les fortes sursaturations.

Dans ce chapitre, nous revenons sur le concept de flux de germination dans la CNT. En particulier, les différentes hypothèses nécessaires à l'écriture du flux de germination seront discutées et testées (quand cela est possible). Nous aborderons ensuite ses limites.

I- Flux de germination homogène

La CNT a en premier lieu été développée pour la condensation sous la forme de gouttes liquides dans les phases vapeurs [8–10]. Becker adapta en premier cette théorie aux solides [11]. Malgré la taille des germes à ce stade de la cinétique, ce sont des grandeurs macroscopiques qui sont utilisées pour décrire la phase considérée.

Dans la CNT, la probabilité de germination est proportionnelle à $\exp(-\Delta G^*/k_B T)$ [12], avec ΔG^* le travail minimal à fournir pour rendre le système instable et former un germe de la nouvelle phase. Gibbs [13] a identifié ΔG^* comme étant la barrière de germination. Un germe est alors instable quand l'énergie associée à sa formation est maximale (Figure 4-1). Ce germe a une probabilité identique de croître ou de se re-dissoudre dans la matrice. Le terme $\exp(-\Delta G^*/k_B T)$ est en fait la probabilité de passer la barrière de germination par fluctuations d'hétérophases. Frenkel [14] a écrit une théorie sur les fluctuations d'hétérophase. Il a démontré que dans la matière condensée, la distribution d'équilibre des fluctuations d'hétérophases (densité de germes) peut s'écrire :

$$C_n^0 = N \exp(-\Delta G_n^0/k_B T) \quad (4-2)$$

avec N le nombre de sites de germination et ΔG_n^0 la variation d'enthalpie libre associée à la formation d'un germe de taille n . L'exposant 0 dénote l'équilibre. La Figure 4-1 représente l'énergie liée à la formation d'un germe de taille n . Le germe critique de taille n^* est instable.

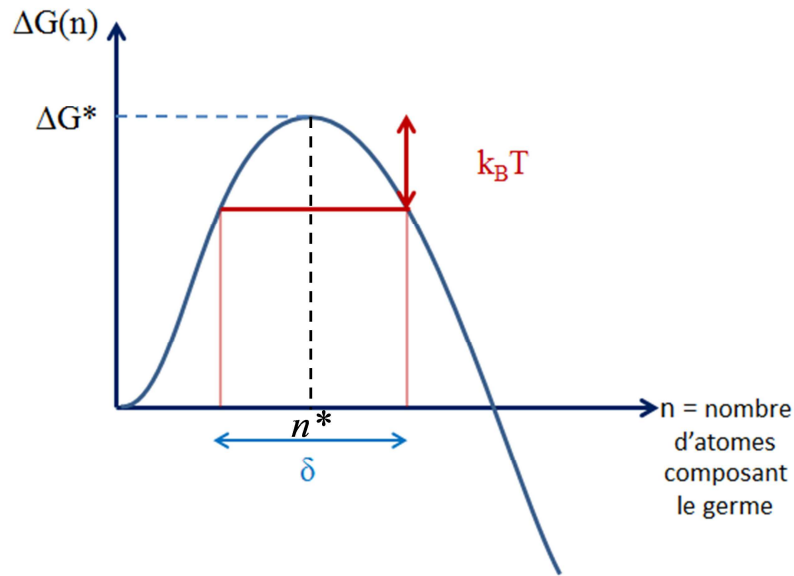


Figure 4-1: Energie liée à la formation d'un germe de taille n . Le germe critique de taille n^* est instable. ΔG^* est la barrière de germination

La première expression du flux de germination a été donnée par Zeldovich [15] lors de ses études du phénomène de cavitation dans les liquides. Turnbull et Fisher [16] ont exprimé le flux de germination stationnaire dans les solides. Turnbull [17] a introduit le concept de temps d'incubation, τ , qui est le temps nécessaire pour atteindre le flux de germination stationnaire. τ est également le temps nécessaire pour qu'un germe entre en croissance. En effet, dans la théorie de Zeldovich, un germe qui a atteint la taille critique peut se re-dissoudre dans la matrice par des effets de régression. En raison des fluctuations thermiques autour de la barrière de germination, un germe ayant le rayon critique de germination r^* n'entre en croissance que quand il a atteint la taille $r^* + \delta/2$ avec $\delta = 2/(\sqrt{\pi}Z)$ la largeur de Zeldovich (Figure 4-1).

En plus de l'expression du flux donnée dans l'équation (4-1), ce dernier est parfois également exprimé, sans démonstration explicite :

$$J(t) = J_{st} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (4-3)$$

Le flux de germination stationnaire s'écrit :

$$J_{st} = NZ\beta^* \exp(-\Delta G^*/k_B T) \quad (4-4)$$

avec Z le facteur de Zeldovich et β^* le taux d'attachement d'un atome de soluté sur un précipité de taille critique (la démonstration de leur expression est donnée dans la partie III de ce chapitre).

Feder *et al.* [18], et Russel [19,20] ont énoncé des expressions pour le temps d'incubation qui sont assez proches. Nous utilisons dans nos travaux, l'expression suivante :

$$\tau = \frac{2}{\pi\beta^* Z^2} \quad (4-5)$$

Comparaison des deux expressions du flux

Si on compare les expressions (Eq. (4-1) et Eq. (4-3)) pour le flux de germination, on remarque qu'elles sont proches. Pour $t = \tau$, $J(t)$ est égal à $\sim 0,34J_{st}$ avec l'équation (4-3) et est égal à $\sim 0,63J_{st}$ avec l'équation (4-1). L'ordre de grandeur du flux après le temps d'incubation est le même dans les deux cas. Une fois le temps d'incubation, τ , atteint, $J(t)$ est presque égal à J_{st} .

Aussi, prenons par exemple, une solution solide régulière binaire dont les paramètres sont résumés dans le tableau 1. La Figure 4-2 donne l'allure de ces deux flux normalisés par rapport à J_{st} en fonction du temps pour une sursaturation constante. La forme des deux flux est très similaire. Il existe seulement un décalage en temps.

Tableau 1: Paramètres utilisés pour modéliser la solution régulière binaire.

\bar{X}_i sont les compositions d'équilibre dans les phases $i = \alpha, \beta$, T_c est la température critique, n_0 est la densité volumique de sites de germination, σ_0 est l'énergie interfaciale et V_m est le volume molaire.

\bar{X}_α	\bar{X}_β	T_c (K)	T (K)	n_0 (m ⁻³)	σ_0 (mJ.m ⁻²)	V_m (m ³ .mol ⁻¹)
0.2	0.8	1000	865.6	8.46×10^{28}	50	7×10^{-6}

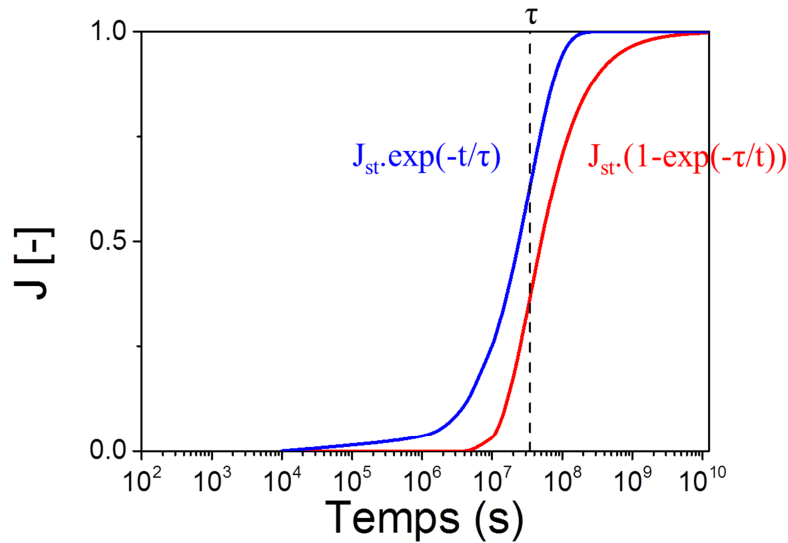


Figure 4-2: Flux de germination normalisé par rapport au flux stationnaire en fonction du temps dans une solution régulière dont la sursaturation est constante ($X_0=0,225$)

Les équations (4-1) et (4-3) sont très utilisées dans les modèles de simulation numérique des cinétiques de précipitation que ce soit dans les alliages binaires ou dans les multicomposants. C'est d'ailleurs cette théorie que nous avons utilisé dans le chapitre 3 pour développer le modèle PSD traitant de la précipitation dans les superalliages NiCrAl.

II- Signification du temps d'incubation dans les simulations PSD dans NiCrAl

Revenons sur les simulations présentées dans le chapitre 3 et plus particulièrement revenons sur le temps d'incubation initial et son évolution au cours du temps. La Figure 4-3 donne l'évolution temporelle du flux de germination pour deux des alliages étudiés : Ni-5,2%at.Al-14,2%at.Cr et Ni-5,2%at.Al-14,2%at.Cr. Notons que dans ces simulations, le flux stationnaire n'est jamais atteint. Le temps d'incubation initial τ_0 est représenté. Le temps d'incubation τ augmente en fait au cours de la cinétique car la sursaturation diminue. Nous appelons t_{\max} le temps correspondant au maximum du flux de germination. t_{\max} pour les deux nuances étudiées (i.e. sursaturations différentes) est inférieur de deux ordres de grandeurs par rapport à τ_0 . Ceci indique que τ_0 n'a plus du tout son sens théorique, qui le désignait comme le temps nécessaire à l'établissement du

flux stationnaire, ou le temps lié aux effets de régression. Comme on peut le voir sur la Figure 4-3, la germination cesse bien avant d'atteindre τ_0 .

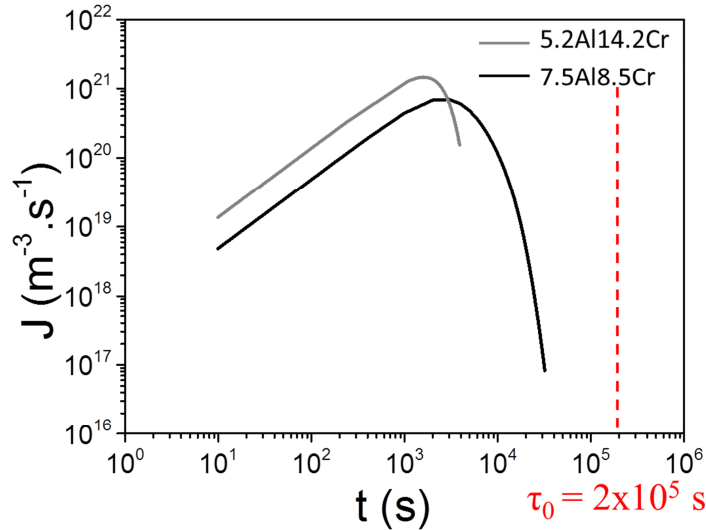


Figure 4-3: Flux de germination en fonction du temps pour deux compositions nominales dans l'alliage NiCrAl : Ni-5,2%atAl-14,2%at.Cr (courbe grise) et Ni-7,5%at.Al-8,5%at.Cr (courbe noir). La droite verticale rouge en pointillés représente le temps d'incubation initial.

Il existe donc un paradoxe entre la théorie et les résultats de simulations. Pour comprendre d'où vient cette divergence, il est nécessaire de reprendre la démonstration du flux de germination stationnaire et d'en étudier les hypothèses.

III- Démonstration du flux de germination stationnaire

Dans la théorie de la germination classique, les germes ne sont définis que par leur taille (i.e. le nombre d'atomes qu'ils contiennent). Les germes n'interagissent pas les uns avec les autres. Le flux de germes passant de la taille n à la taille $n+1$ s'écrit :

$$J_n = \beta_n C_n + \alpha_{n+1} C_{n+1} \quad (4-6)$$

avec C_i le nombre de germes de taille i par unité de volume, β_n le coefficient d'absorption (s^{-1}), c'est-à-dire la fréquence d'attachement des atomes de solutés sur un germe de taille n , et α_{n+1} le coefficient d'émission (s^{-1}), c'est-à-dire la fréquence à laquelle un germe de taille $n+1$ perd un

atome. Pour pouvoir exprimer α_{n+1} en fonction de β_n , il faut résoudre le problème stationnaire, c'est-à-dire quand le flux est nul, $J_n = 0$ ($\alpha_{n+1} = -\beta_n C_n^0 / C_{n+1}^0$). En faisant l'hypothèse du principe de réversibilité microscopique, qui indique que les germes évoluent de la même manière qu'ils décroissent ou qu'ils grossissent, on peut écrire que les processus sont les mêmes qu'à l'équilibre. Il est aussi considéré que α_{n+1} ne varie pas avec la configuration du système (i.e. α_{n+1} ne dépend pas de C_n qui n'est pas nécessairement la distribution d'équilibre). Enfin α_{n+1} est le même que l'on soit à l'équilibre ou pas. L'équation (4-6) peut alors être réécrite :

$$J_n = -\beta_n C_n^0 \frac{\partial(C_n / C_n^0)}{\partial n} \quad (4-7)$$

En appliquant l'équation de continuité, on retrouve l'équation de Zeldovich :

$$\frac{\partial C_n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} \left(\beta_n C_n^0 \frac{\partial(C_n / C_n^0)}{\partial n} \right) \quad (4-8)$$

L'équation (4-8) ne peut être résolue qu'en étudiant le problème stationnaire, qui nous donnera alors le flux de germination stationnaire. Quand on résout le problème $\partial C_n / \partial t = 0$, on considère en fait que la phase mère n'est pas affectée par la germination. Sa concentration n'évolue pas au cours du temps, et la distribution de germes de taille n est constante au cours du temps. $\partial C_n / \partial t = 0$ donne :

$$\int_1^{\infty} \frac{dn}{\beta_n C_n^0} = -\frac{1}{J_{st}} \int_1^0 d(C_n / C_n^0) \quad (4-9)$$

Les limites de l'intégrale du terme de gauche dans l'équation (4-9) correspondent aux valeurs pouvant être prises par n qui varie de 1 à l'infini dans un système infini. Quand $n \rightarrow 1$, on ne touche pas à la concentration de monomères dans le système qui est égale à celle d'équilibre. Ainsi, $C_n / C_n^0 \rightarrow 1$ pour $n \rightarrow 1$. Quand $n \rightarrow \infty$, $C_n^0 \rightarrow \infty$ tandis que C_n reste fini. Ainsi

$C_n/C_n^0 \rightarrow 0$. La Figure 4-4 représente la distribution C_n^0 d'équilibre aidant à comprendre les valeurs des bornes de l'intégrale.

Pour résoudre ensuite l'équation (4-9), il faut faire l'hypothèse que la plupart des valeurs prises par $1/\beta_n C_n^0$ sont autour de C_n^0 qui est minimal, c'est-à-dire autour de ΔG_n^0 maximal, ie. autour de ΔG^* (Figure 4-4). On peut alors faire un développement limité de ΔG_n^0 (apparaissant dans C_n^0 , (4-2)) autour de ΔG^* . On considère également pour résoudre l'intégrale de gauche que $\beta_n = \beta^*$: la taille du germe n'influence pas la valeur du coefficient d'absorption. La résolution de l'équation donne :

$$J_{st} = NZ\beta^* \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (4-10)$$

avec $Z = \sqrt{\left. \frac{\partial^2 \Delta G_n^0}{\partial n^2} \right|_{n^*}} \frac{1}{2\pi k_B T}$, le facteur de Zeldovich.

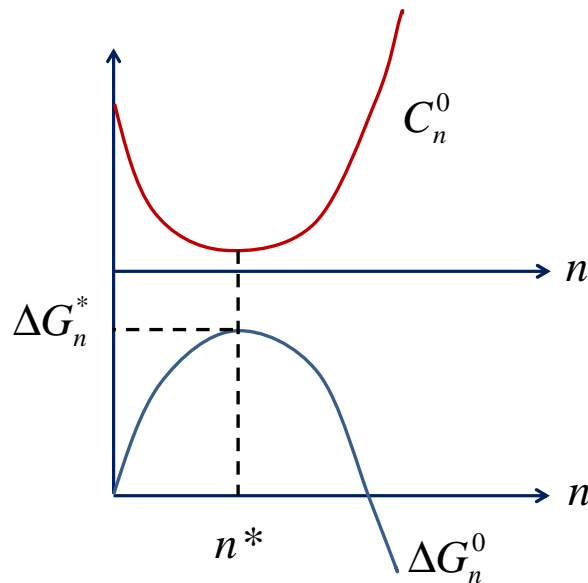


Figure 4-4: Energie liée à la formation d'un germe de taille n (courbe bleu) – Distribution de germes de taille n correspondante (courbe rouge)

Dans le flux de germination dépendant du temps (Eq. (4-1) $J(t) = J_{st} \exp(-\tau/t)$), τ peut s'exprimer avec l'équation d'Einstein pour les mouvements browniens :

$$\tau = \frac{\delta^2}{2\beta^*} \quad (4-10)$$

Il est assez simple d'exprimer la largeur de Zeldovich δ en fonction de Z . Il faut pour cela développer l'expression $\Delta G_n^0(n = n^* \pm \delta/2) - \Delta G_n^0(n = n^*) = -k_B T$. On trouve alors :

$$\delta = \frac{2}{\sqrt{\pi Z}} \quad (4-10)$$

Ainsi on retrouve l'expression donnée Eq. (4-5).

Maintenant que les hypothèses utilisées dans l'écriture du flux de germination dans la théorie classique de la germination sont connues, il convient d'étudier leur validité en fonction de la sursaturation.

IV-Influence de la sursaturation sur la validité de l'expression du flux de germination dans la théorie classique.

Dans le cas d'un système fortement sursaturé, comme la barrière de germination est faible, on s'attend à avoir un flux de germination stationnaire très élevé. C'est pourquoi, comme c'est le cas dans nos simulations du chapitre 3, la concentration de monomères au sein du système ne peut plus être considérée comme constante, elle évolue de façon significative au cours du temps. Rappelons que, la conservation de matière est prise en compte dans un modèle de classes.

Pour illustrer l'effet de la sursaturation sur un système plus simple qu'au chapitre 3, nous avons modélisé une cinétique de précipitation avec un modèle PSD pour une solution solide régulière binaire. Les paramètres de la solution solide sont donnés dans le tableau 1. La sursaturation évolue à chaque pas de temps de la simulation en raison de la germination et de la croissance des différentes populations de précipités.

Validité du développement limité de ΔG_n^0

Nous avons testé la validité du développement limité de ΔG_n^0 autour de ΔG^* en chaque limite de la zone de Zeldovich pour une sursaturation élevée, $X_0 = 0,28$. On trouve que $\Delta G(r^* + \delta/2) = 2,53.10^{-19}$ J avec le développement limité et $\Delta G(r^* + \delta/2) = 2,56.10^{-19}$ J quand calculé de manière exacte. Cette approximation est très bonne même pour les sursaturations élevées (1% d'erreur).

La Figure 4-5 représente l'évolution temporelle dans un système faiblement sursaturé ($X_0=0,22$) de la densité volumique de précipités. L'établissement du flux de germination stationnaire (partie linéaire en rouge sur le graphe $N_v(t)$) est observé pour un temps supérieur à τ_0 , en accord avec la théorie classique.

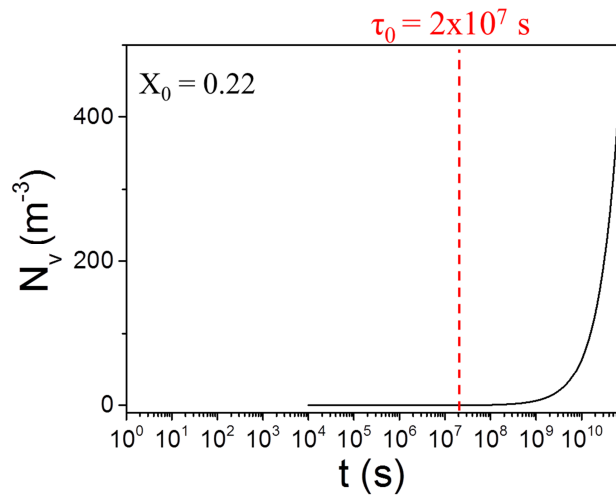
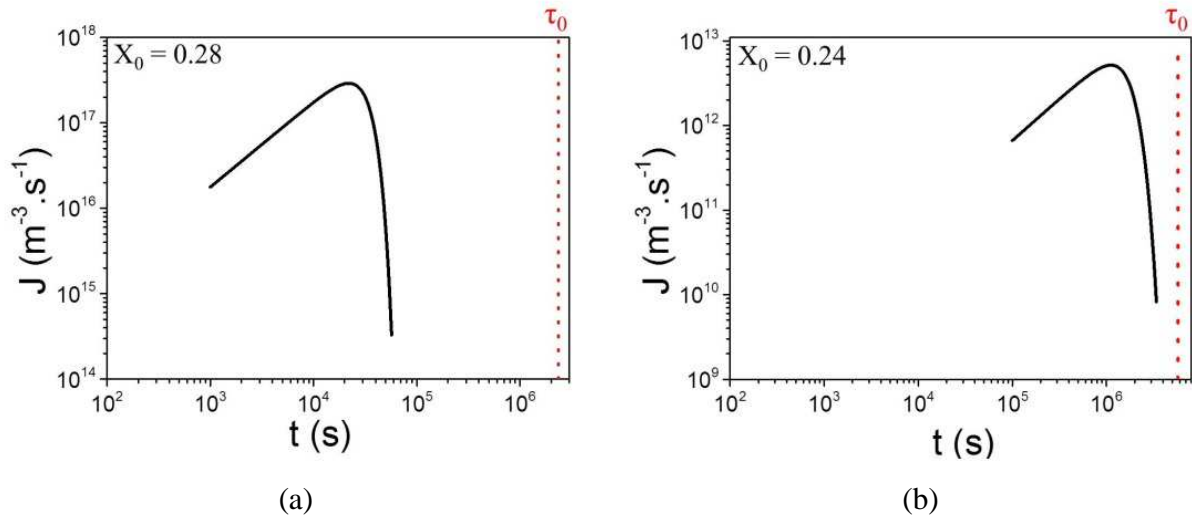


Figure 4-5: Evolution de la densité volumique de précipités créés au cours du temps dans un système faiblement sursaturé ($X_0=0,22$).

La Figure 4-6 représente l'évolution temporelle du flux de germination pour une sursaturation S élevée (a) et pour une sursaturation moyenne (b) ($X_0=0,28$ et $X_0=0,24$ respectivement). Nous

comparons t_{\max} et τ_0 . τ_0 est plus grand quand S diminue. Dans les deux cas, t_{\max} est trouvé bien plus petit que τ_0 .



**Figure 4-6: Flux de germination en fonction du temps pour une solution binaire : (a) fortement sursaturée ($X_0=0,28$) – (b) moyennement sursaturée ($X_0=0,24$)
La verticale en pointillés rouges représente le temps d'incubation initial**

La Figure 4-7 représente les valeurs prises par t_{\max} et τ_0 en fonction de la fraction atomique de soluté initiale. Plus la sursaturation initiale S_0 est grande, plus la différence entre τ_0 et t_{\max} l'est aussi (avec τ_0 plus grand que t_{\max}). Cependant, on peut remarquer que τ_0 évolue beaucoup moins vite avec S que t_{\max} . En effet, τ_0 augmente d'environ un ordre de grandeur quand S_0 varie de 0,23 à 0,29 tandis que t_{\max} varie lui de plus de trois ordres de grandeurs. t_{\max} est très sensible aux variations de sursaturation. Plus S varie au cours du temps (i.e. S_0 est grand), moins t_{\max} est proche de τ_0 . Quand S_0 est grand, le flux stationnaire J_{st} est également très grand. Ainsi $J(t)$ est lui aussi très élevé alors que $t \ll \tau_0$. L'état stationnaire du flux n'est jamais atteint. Ceci résulte en la création de précipités dès les petits temps. En conséquence, la composition dans la matrice est tout de suite affectée : la sursaturation baisse avec le temps de manière sensible. Comme J_{st} dépend de la sursaturation, celui-ci diminue alors dès le début de la cinétique. Dans

les systèmes hautement sursaturés, les deux termes de $J(t)$: J_{st} et $\exp(-\tau/t)$ n'évolue pas sur les mêmes échelles de temps. Tandis que $\exp(-\tau/t)$ est continu en temps pendant tout le stade de germination, J_{st} est redéfini à chaque fois que la sursaturation évolue (i.e. à chaque pas de temps) comme si un nouveau système était considéré. L'« histoire » du système est oubliée. Bien que J_{st} soit défini comme une constante dans la CNT, il évolue en fait beaucoup et dès les premiers temps pour les sursaturations élevées, et ce bien avant τ_0 .

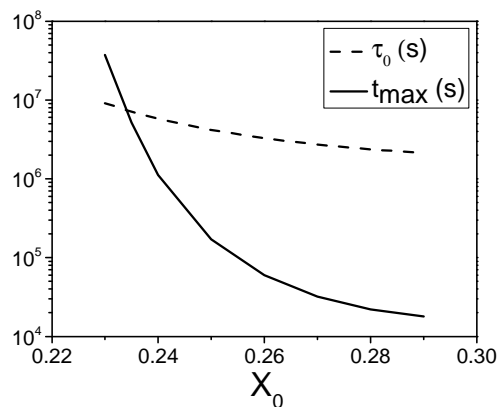


Figure 4-7: Evolution du temps d'incubation initiale (courbe en pointillés) et du temps pour lequel le flux de germination est maximal (courbe en trait plein) en fonction de la sursaturation initiale dans une solution régulière dans un modèle de classes.

V- Conclusion et validité de la CNT dans un modèle PSD.

Les simulations PSD dans un alliage binaire sont en bon accord avec la CNT quand la sursaturation est faible (jusque 10% dans le système étudié ici). Dans ce cas, la composition de la phase mère reste invariante pendant l'établissement du flux stationnaire.

Quand la sursaturation augmente, la germination rapide des précipités dès le début de la cinétique affecte la composition de la matrice. La composition de la matrice varie alors pour des temps très inférieurs au temps d'incubation. C'est le fait de considérer que les fluctuations d'hétérophases, à la base de CNT, ne sont pas dépendantes du temps qui n'est plus valide. Comme la conservation de la matière n'est pas incluse dans la CNT, cette théorie n'est pas capable de prédire la germination dans les systèmes fortement sursaturés.

La CNT a été utilisée dans le chapitre 3 de cette thèse. Il a été remarqué que t_{\max} et τ_0 étaient décorrélés. La CNT n'est en fait plus valide dans de nombreux cas. Toutefois elle permet toujours de donner une tendance. C'est pourquoi la CNT incluse dans le modèle de classes permet de décrire de façon convenable une cinétique de précipitation. Notons enfin que les valeurs de l'énergie interfaciale ajustées dans le modèle de classes sont proches des valeurs réelles puisque le régime de coalescence est très bien reproduit dans les simulations du chapitre 3. Une autre discussion que celle concernant le flux de germination communément utilisé dans les théories classiques pourrait être abordée. En effet, la validité de la loi de croissance classique, obtenue à partir du champ invariant, pourrait être examinée également en fonction de la sursaturation.

Bibliographie

- [1] R. Kampmann, R. Wagner, Decomposition of alloys: the early stages, (1984) 91.
- [2] O.R. Myhr, Ø. Grong, Modelling of non-isothermal transformations in alloys containing a particle distribution, *Acta Mater.* 48 (2000) 1605–1615. doi:10.1016/S1359-6454(99)00435-8.
- [3] J.D. Robson, Modelling the overlap of nucleation, growth and coarsening during precipitation, *Acta Mater.* 52 (2004) 4669–4676. doi:10.1016/j.actamat.2004.06.024.
- [4] J.D. Robson, P.B. Prangnell, Dispersoid precipitation and process modelling in zirconium containing commercial aluminium alloys, *Acta Mater.* 49 (2001) 599–613. doi:10.1016/S1359-6454(00)00351-7.
- [5] M. Serriere, C.-A. Gandin, E. Gautier, P. Archambault, M. Dehmas, Modeling of Precipitation Coupled with Thermodynamic Calculations, *Mater. Sci. Forum.* 396-402 (2002) 747–752. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.396-402.747.
- [6] P. Maugis, M. Gouné, Kinetics of vanadium carbonitride precipitation in steel: A computer model, *Acta Mater.* 53 (2005) 3359–3367. doi:10.1016/j.actamat.2005.03.036.
- [7] F. Soisson, G. Martin, Monte Carlo simulations of the decomposition of metastable solid solutions: Transient and steady-state nucleation kinetics, *Phys. Rev. B.* 62 (2000) 203–214. doi:10.1103/PhysRevB.62.203.
- [8] M. Volmer, A. Weber, Keimbildung in übersättigten Gebilden, *Z Phys Chem.* (1926).
- [9] L. Farkas, Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten Dämpfen, *Z Phys Chem.* 125 (1927) 236–242.
- [10] R. Becker, W. Döring, Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen, *Ann. Phys.* 416 (1935) 719–752. doi:10.1002/andp.19354160806.
- [11] R. Becker, Die Keimbildung bei der Ausscheidung in metallischen Mischkristallen, *Ann. Phys.* 424 (1938) 128–140. doi:10.1002/andp.19384240115.
- [12] M. v. Smoluchowski, Molekular-kinetische Theorie der Opaleszenz von Gasen im kritischen Zustande, sowie einiger verwandter Erscheinungen, *Ann. Phys.* 330 (1908) 205–226. doi:10.1002/andp.19083300203.
- [13] J.W. Gibbs, *The scientific papers of J. Willard Gibbs*, Longmans, Green and Company, 1906.
- [14] J. Frenkel, A General Theory of Heterophase Fluctuations and Pretransition Phenomena, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 538–547. doi:10.1063/1.1750484.
- [15] J. Zeldovich, On the distribution of pressure and velocity in the products of a detonation explosion, specifically in the case of spherical propagation of the detonation ..., *J Exp Theor Phys USSR.* (1942) 525.
- [16] D. Turnbull, J.C. Fisher, Rate of Nucleation in Condensed Systems, *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 71–73. doi:10.1063/1.1747055.
- [17] D. Turnbull, Transient Nucleation, *Met. Technol.* Vol: 15, No. 4 (1948).
- [18] J. Feder, K.C. Russell, J. Lothe, G.M. Pound, Homogeneous nucleation and growth of droplets in vapours, *Adv. Phys.* 15 (1966) 111–178. doi:10.1080/00018736600101264.
- [19] K.C. Russell, Linked flux analysis of nucleation in condensed phases, *Acta Metall.* 16 (1968) 761–769. doi:10.1016/0001-6160(68)90148-X.
- [20] K.C. Russell, Nucleation in solids: The induction and steady state effects, *Adv. Colloid Interface Sci.* 13 (1980) 205–318. doi:10.1016/0001-8686(80)80003-0.

Chapitre 5 : Etude des mécanismes de précipitation dans un alliage CuAg

Dans le but de confronter notre modèle relatif à l'effet de la taille sur la stabilité thermodynamique de nano-précipités cohérents (chapitre 2), nous avons entrepris l'étude d'un système cohérent. L'alliage CuAg a été choisi car devant produire des précipités d'Ag cohérents avec la matrice de Cu. Dans un premier temps, le recuit thermique le plus approprié à l'obtention d'un système démixé composé d'une fine dispersion de petits précipités riches en Ag au sein d'une matrice riche en Cu a été recherché. Les échantillons correspondants ont été observés par microscopie électronique en transmission. Une fois le traitement thermique désiré obtenu, l'analyse des nano-précipités riches en Ag par sonde atomique tomographique permettrait de corréler leur composition à leur taille.

Dans ce chapitre, nous présentons brièvement l'alliage CuAg étudié puis nous décrivons les différents modes de précipitation observés.

I- Le système CuAg

Le système CuAg est un système à fort désaccord paramétrique puisque les deux phases pures en Ag et pure en Cu ont un écart à la cohérence de 12,5%. Le diagramme de phase de l'alliage CuAg est simple, c'est celui d'un eutectique sans formation de phase intermétallique (Figure 5-1). Les phases riches en Ag et riche en Cu obtenues après précipitation sont de même structure cristallographique : cubique à faces centrées. Ce système correspond donc bien aux hypothèses du modèle développé dans le chapitre 2. L'écart à la cohérence important devrait permettre de rendre compte de l'effet de l'énergie élastique. L'alliage étudié ici contient 5%pdsAg. Plusieurs travaux dans la littérature rapportent l'étude des mécanismes de précipitation dans CuAg pour différentes teneurs en Ag. Il est souvent mentionné que deux modes de précipitation (hors spinodale) prennent part dans ce système : la précipitation homogène (ou hétérogène) dans la matrice et la précipitation discontinue aux joints de grains. Ce processus particulier sera explicité plus en détails dans la partie II de ce chapitre. Nous ne nous intéressons pas ici à la

décomposition spinodale qui pour notre composition (Cu-5%pdsAg) ne pourrait être observée que pour un recuit à une température inférieure à 100°C (Figure 5-1).

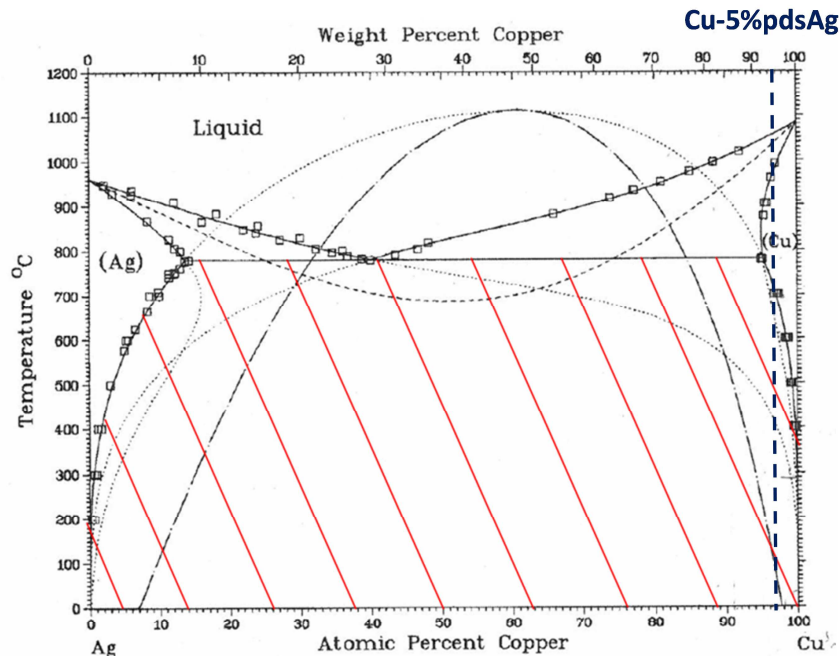


Fig. 1 — Calculated stable and metastable equilibria and experimental phase diagram data for the Ag-Cu system. The solid lines are the stable equilibria, and the dotted lines are the metastable extensions of the phase boundaries. The dashed line is the T_g curve, and the dot-dashed line is the chemical spinodal.

Figure 5-1: Diagramme de phase de l'alliage CuAg

La ligne bleue en pointillés donne la composition de l'alliage étudié dans ces travaux.

Avant d'entreprendre les observations microstructurales de l'alliage Cu-5%pdsAg et en particulier celles d'une microstructure après précipitation, il convenait de trouver le traitement thermique le plus approprié. Au vue du diagramme de phase de l'alliage, il faut, pour être dans la lacune de miscibilité avec Cu-5%pdsAg, effectuer un vieillissement thermique à moins de 700°C. Comme ce sont les premiers stades de la cinétique qui sont visés, et comme le coefficient de diffusion de l'Ag dans le Cu est d'environ $5.10^{-20} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à 400°C, il a été choisi d'effectuer un traitement thermique de 2h à 400°C (soit une longueur effective de diffusion égale à 50 nm). Toutes les microstructures présentées dans ce chapitre sont des micrographies de microscopie électronique en transmission (MET). Certaines images sont issues d'analyse en MET conventionnelle tandis que d'autres sont issues de MET analytique (STEM BF: Scanning Transmission Electron Microscopy Bright Field et STEM HAADF: Scanning Transmission Electron Microscopy High angle annular dark field). L'annexe 3 présente les conditions

expérimentales de préparation d'échantillons ainsi que les protocoles expérimentaux d'étude en MET.

II- La précipitation discontinue

Le premier traitement de précipitation choisi, 2h à 400°C, a révélé une transformation selon un mode de précipitation discontinue dans une grande partie du matériau. La Figure 5-2 présente une micrographie STEM HAADF d'une zone transformée par précipitation discontinue. Etant donné que les micrographies STEM HAADF donnent un contraste résultant des interactions inélastiques, on parle souvent de contraste lié au numéro atomique Z, i.e. ce sont les éléments les plus lourds qui diffusent le plus. Les zones les plus claires sont les zones enrichies en Ag (élément le plus « lourd »). De plus, une cartographie EDS (Energy dispersive spectroscopy) de ce genre de zones confirme l'enrichissement en Ag (Figure 5-3). Dans cette partie, nous revenons sur ce qu'est la précipitation discontinue et illustrons ce phénomène avec des micrographies obtenues dans notre matériau.

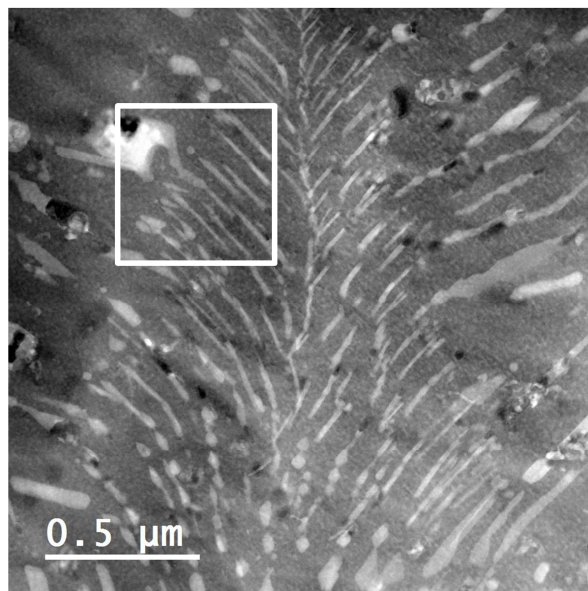
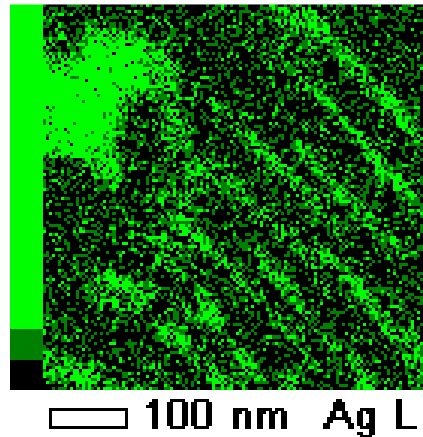


Figure 5-2: STEM HAADF d'une zone de l'échantillon transformée par précipitation discontinue où l'on observe la ramification de la structure Cu-5%Ag vieilli 2h à 400°C



**Figure 5-3: Cartographie EDS de l'Ag dans la zone indiquée par le carré blanc Figure 5-2
Cu-5%Ag vieilli 2h à 400°C**

Le phénomène de précipitation discontinue [1] est une réaction de précipitation hétérogène sur un joint de grain. Il fait partie des réactions dites discontinues. Elles sont une sous-catégorie des réactions impliquant la migration d'un joint et sont caractérisées par des changements discontinus dans l'orientation et la composition des phases. La coalescence discontinue, la dissolution discontinue ou encore la « Diffusion induced grain boundary migration » (DGIM) sont d'autres réactions discontinues. La Figure 5-4 représente schématiquement la morphologie en deux dimensions d'un alliage après précipitation discontinue. La phase α_0 est la phase mère. Suite à la décomposition de la solution solide sursaturée, une colonie bi-phasée est formée via un joint en mouvement. La structure après réaction, est constituée des deux phases α et β . L'interface en mouvement entre la solution solide sursaturée et la structure cellulaire formée est appelée front de réaction ou front de transformation (FR).

La précipitation discontinue est un phénomène dont l'existence est connue depuis longtemps. Sa première occurrence dans la littérature est celle de Ageew dans les années 1930 [2]. Cette transformation est parfois appelée précipitation cellulaire, précipitation aux joints de grains ou encore précipitation autocatalytique. C'est une transformation de phase qui a de nombreuses conséquences sur les propriétés et les performances des matériaux en raison des modifications de la microstructure, des compositions et de la stabilité des phases. C'est un phénomène observé assez fréquemment dont la littérature recense de nombreux exemples que ce soit dans des alliages binaires (CoW, FeZn,...[1]) ou dans des multicomposants (AlAgCu, CuCrTi,...[1]).

La morphologie de la structure obtenue après passage du front de transformation est souvent lamellaire mais peut aussi être colonnaire ou parfois globulaire. La Figure 5-2 indique que dans notre cas la structure est colonnaire. En effet, dans le cas de lamelles, la fraction surfacique de précipités est directement reliée à la fraction volumique. Ici, la fraction surfacique apparente est bien plus grande que 5%. Au vue du diagramme de phase de l'alliage CuAg (voir Figure 5-1), il apparaît alors impossible que nous soyons en présence de lamelles : la fraction volumique d'équilibre attendue étant plus faible (~1% à 400°C).

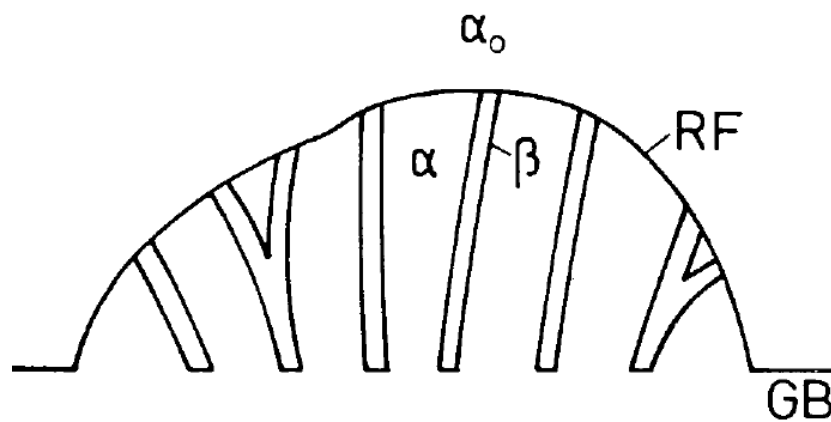
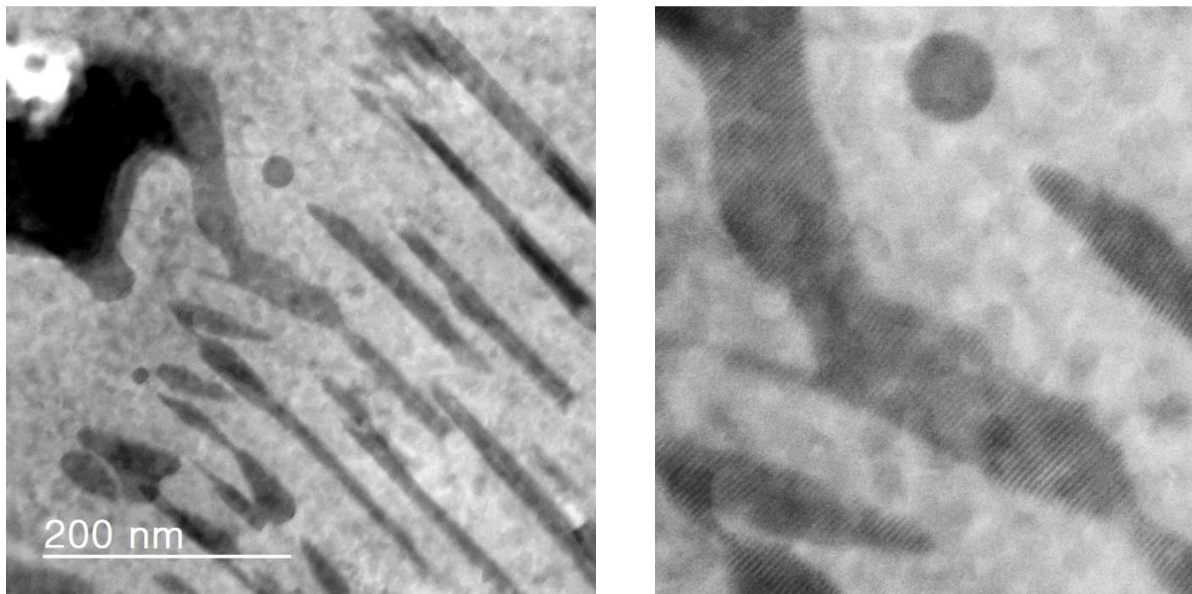


Figure 5-4: Schéma d'une structure transformée par précipitation discontinue [1]
RF : reaction front (front de réaction) – GB : grain boundarie (joint de grains)

Le front de transformation est une interface incohérente. Il est important de noter qu'il n'y a pas de changement dans la cristallographie des phases pendant la précipitation discontinue. Les interfaces entre la matrice dans le grain transformé et les précipités sont, elles, cohérentes comme on peut le voir sur la Figure 5-5 (b). Cette dernière est une micrographie obtenue en STEM BF. Les contrastes dans ces micrographies sont inverses à celles obtenues en STEM HAADF, ainsi l'Ag apparaît foncé et le Cu clair. On remarque un contraste particulier sous forme de franges : ces franges sont appelées franges de moirés. L'alternance de franges sombres et claires résulte de l'interférence entre le réseau cristallographique du Cu et celui de l'Ag. Ce type de contraste est une preuve de la précipitation cohérente ou semi-cohérente qui a lieu dans le matériau. On peut d'ailleurs remonter au désaccord paramétrique entre les deux phases grâce à l'espacement entre

franges. En effet, ce dernier s'exprime en fonction des distances réticulaires d_{Ag} et d_{Cu} des deux réseaux cristallographiques en présence :

$$d = \frac{d_{Ag} d_{Cu}}{d_{Ag} - d_{Cu}} \quad (5-1)$$



(a)

(b)

Figure 5-5: STEM BF : Zone transformée par précipitation discontinue (a)– Zoom qui montre la présence de franges de moirés dans les précipités discontinus (b) Cu-5%pdsAg vieilli 2h à 400°C

Le mécanisme de précipitation discontinue est assez complexe car il combine la germination hétérogène sur le joint de grains couplée à sa migration. Il est généralement accepté que la transformation opère via un phénomène de diffusion dans le joint de grains depuis la solution solide sursaturée jusque la cellule transformée. Le front de transformation agit en fait comme un court-circuit de diffusion. On remarque d'ailleurs sur la Figure 5-6 qui est une micrographie STEM HAADF d'une cellule de précipitation discontinue que le joint de grains, agissant comme le front de transformation, est enrichi en Ag. En effet, l'intensité du signal en HAADF est directement liée au pourcentage d'Ag. Si on trace un profil d'intensité perpendiculairement au joint de grains en mouvement (i.e. au front de réaction (FR)) (Figure 5-6 (b)), on discerne un pic

d'intensité au niveau du joint de grains. Aussi la concentration en Ag est plus importante dans le grain qui n'est pas encore transformé.

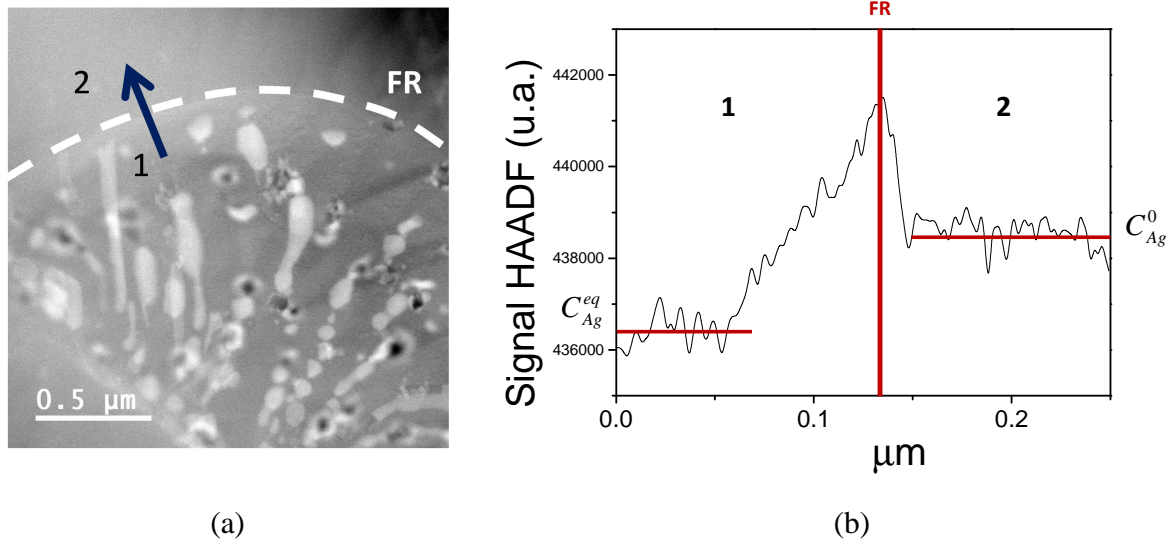


Figure 5-6: STEM HAADF : Cellule transformée par précipitation discontinue (a) – profil d'intensité au travers du front de transformation selon la flèche bleue (b)

FR : Front de réaction
Cu-5%pdsAg vieilli 2h à 400°C

Beaucoup de théories et de modèles ont été développés à propos du phénomène de précipitation discontinue notamment au sujet de son déclenchement et des mécanismes de croissance des précipités associés. Cependant, il n'existe actuellement pas de théorie générale sur la précipitation discontinue. Notamment, aucun critère concernant les conditions dans lesquelles la précipitation discontinue se manifeste n'existe. Dans la suite, nous énoncerons néanmoins quels sont les critères les plus favorables. Bien que la précipitation discontinue ait été recensée dans beaucoup d'alliages, seuls des modèles non globaux avec des hypothèses qui ne fonctionnent que pour des cas particuliers ont été développés.

Deux mécanismes principaux ont été proposés concernant le déclenchement du phénomène de précipitation discontinue.

Mécanismes

- « Pucker mechanism » - Tu et Turnbull [3]

Dans leur description du phénomène, Tu et Turnbull font l'hypothèse que le joint de grains est immobile avant que le processus de germination hétérogène n'y prenne part. La Figure 5-7 est une représentation schématique du phénomène tel que défini par Tu et Turnbull. Le germe est formé d'un côté du joint de grains de telle sorte qu'il ait une interface cohérente (ou semi-cohérente) d'un côté du joint de grains (coté α_1 sur la Figure 5-7) et une interface incohérente très mobile de l'autre (coté α_2 sur la Figure 5-7). Une fois le germe créé, l'orientation du joint varie dans le but de maintenir la relation d'orientation entre la matrice et le précipité et aussi pour minimiser l'énergie interfaciale. Pour ce faire, le joint de grains migre le long de l'interface incohérente de grande énergie. Dans cette description, c'est la création d'un précipité au joint de grains qui entraîne sa migration.

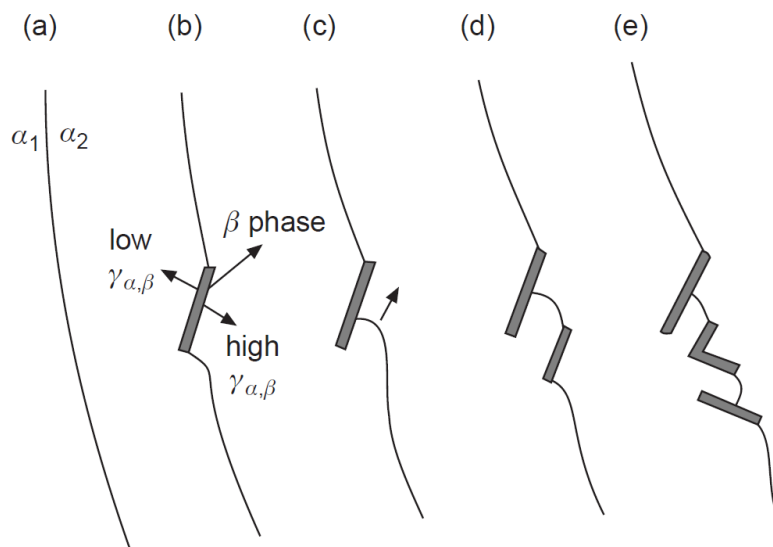


Figure 5-7: Mécanisme de précipitation discontinue selon Tu et Turnbull [3]

- Fournelle et Clark [4]

Dans leur vision du phénomène de précipitation discontinue, Fournelle et Clark considèrent que le joint de grains migre déjà avant que la précipitation hétérogène n'ait lieu. Ceci n'est possible que si le mouvement du joint de grains est thermiquement activé. Pendant sa migration, celui-ci

récolte les atomes de solutés. Dans cette description, il n'y a pas d'hypothèse concernant les relations d'orientation entre la matrice et les précipités et la précipitation est une conséquence de la migration du joint de grains. Elle semble donc plus générale mais elle amène des interrogations concernant les mécanismes de migration du joint de grains (voir paragraphe suivant). Ce modèle moins restrictif sur ses hypothèses est plus général.

DIGM [5-7]

La DIGM ou « Diffusion induced grain boundary migration » est un phénomène qui entraîne le mouvement du joint de grains. C'est la diffusion des atomes dans le joint de grains qui conduit à un changement de sa composition. Ce phénomène est parfois comparé à l'effet Kirkendall mais dans les joints de grains. Hillert et Purdy [5] ont observé ce phénomène dans le système Fe-Zn. Dans leurs expériences, ils ont montré que la diffusion dans le joint de grains mobile était de quatre ordres de grandeur plus grande que dans les joints de grains statiques. Le phénomène de DIGM est d'autant plus prononcé que la diffusion au joint de grains est différente suivant la nature chimique des atomes constituant le système. De nombreuses manifestations de la DIGM ont été répertoriées dans des études sur la précipitation discontinue. L'étude de la courbure du joint de grains prouve que celui-ci migre et laisse derrière lui les précipités comme on l'a vu dans la Figure 5-6.

Force motrice pour la réaction de précipitation discontinue et critère de déclenchement

Dans le cas d'un phénomène de précipitation discontinue, plusieurs forces motrices peuvent être à l'origine de la transformation. Comme la solution solide est sursaturée, il est évident qu'il existe une force motrice chimique. Cependant, une force motrice liée à l'énergie de déformation stockée, et à la réduction de la densité d'énergie interfaciale peuvent exister.

De nombreuses suggestions ont été faites concernant les critères de déclenchement de la précipitation discontinue, qui rappelons-le, n'est pas observée dans toutes les solutions solides sursaturées. Il a tout d'abord été pensé qu'un écart à la cohérence minimal entre les deux phases produites par la réaction était requis. Néanmoins, des systèmes avec un faible désaccord

paramétrique sont aussi le siège de précipitation discontinue. Meyrick [8] a lui proposé un critère lié à l'énergie du joint de grains. Les atomes de solutés ségréant aux joints de grains, l'énergie de celui-ci diminue et lui permet de se mouvoir plus facilement et d'« attraper » d'autres atomes de soluté. La mobilité des joints de grains a un rôle important dans la précipitation discontinue (DIGM). C'est pourquoi sa structure a elle aussi une influence sur le déclenchement du phénomène. Toutefois le lien entre structure, énergie, mobilité et diffusion au sein du joint de grains est difficile à établir. Il n'existe de fait aucune certitude sur le lien entre la structure du joint et la germination. Il est habituellement admis que la précipitation discontinue a lieu plus probablement sur les joints de forte désorientation. De plus, la précipitation hétérogène le long de ces joints de grains est aussi liée aux relations d'orientation des précipités avec les joints de grains.

Morphologie (direction de croissance + espacement lamellaire)

Dans le mécanisme de Fournelle et Clark (voir ci avant [4]), c'est la migration préalable du joint de grains qui entraîne le phénomène de précipitation discontinue. Le joint de grains « balaie » la solution solide sursaturée en récoltant les atomes de solutés. Dans ce type de description, la croissance de la structure lamellaire ne peut avoir lieu que dans une seule direction. Les précipités croissent sur les joints courbés. Cette morphologie est appelée « single-seam morphology ». Elle nécessite une température suffisante, on considère habituellement $T > 0,5T_s$ avec T_s la température du solvus, pour que la migration du joint soit thermiquement activée. Notons que c'est le cas dans notre étude puisque ici $T_s \sim 1000$ K et $T \sim 700$ K.

Cependant, il a été montré expérimentalement que d'autres morphologies pouvaient être observées, notamment celles issues du « S-mechanism » (Figure 5-8), consécutivement au « Pucker mechanism » de Tu et Turnbull. La morphologie est appelée « double-seam ». Ces structures sont généralement obtenues quand la température est plus faible et quand il est impossible que la migration du joint de grains soit thermiquement activée.

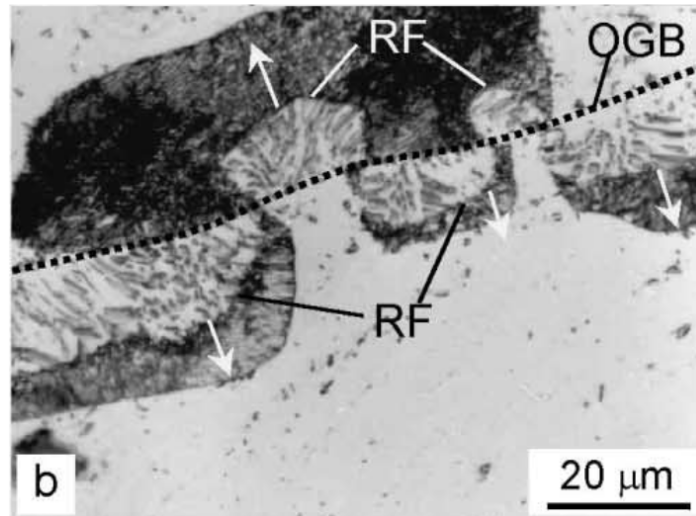


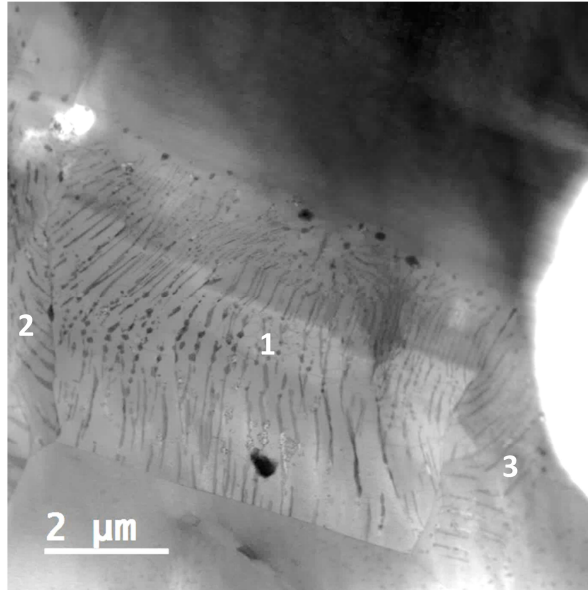
Figure 5-8: Précipitation discontinue des deux côtés d'un joint de grain menant à la formation de la morphologie « double seam »

Cu-12%at.In vieilli 4h à 573K [1]

RF : reaction front (front de transformation) – OGB : original grain boundary (joint de grains initial)

La plupart des observations expérimentales de la précipitation discontinue révèlent des structures lamellaires ou colonnaires non parfaites. L'espacement lamellaire (ou colonnaire) n'est pas constant, il existe des ramifications, de la globulisation... La Figure 5-2 présente d'ailleurs une structure ramifiée que nous avons observée dans l'alliage Cu-5% pdsAg vieilli 2h à 400°C. Ceci peut en partie être expliqué par le fait que les différents joints de grains présents dans le système ne présentent pas nécessairement la même structure. Ainsi, quand les fronts de transformation se rejoignent, les précipités de différentes orientations dans la structure s'interceptent. Le front de transformation courbé entraîne aussi alors la ramification de la structure. Il a également été suggéré que l'espacement interlamellaire est lié à la sursaturation. Cette idée n'est pas évidente à valider avec nos différentes micrographies. En effet, la distance entre précipités n'est pas facilement mesurable car nos clichés correspondent en fait à des projections en 2D des colonnes d'Ag. Comme on peut le constater sur la Figure 5-2, la Figure 5-5 et la Figure 5-9, la distance entre les colonnes de précipités ainsi que leur épaisseur varient selon le joint de grains siège de la réaction de précipitation discontinue. Aussi la distance entre colonnes apparente (du fait de la projection 2D), dépend de l'orientation du grain (i.e. l'angle d'observation) ainsi que des variations d'épaisseur de l'échantillon.

La Figure 5-9 montre une zone de l'échantillon analysée en STEM BF où plusieurs cellules de précipitation discontinue se sont rejointes. La cellule centrale (zone 1 sur la Figure 5-9) croît vers le bas (on voit le joint de grains). Il est vraisemblable que les cellules de gauche (zone 2 sur la Figure 5-9) et de droite (zone 3 sur la Figure 5-9) proviennent de la droite et de la gauche et ont intercepté la cellule centrale.

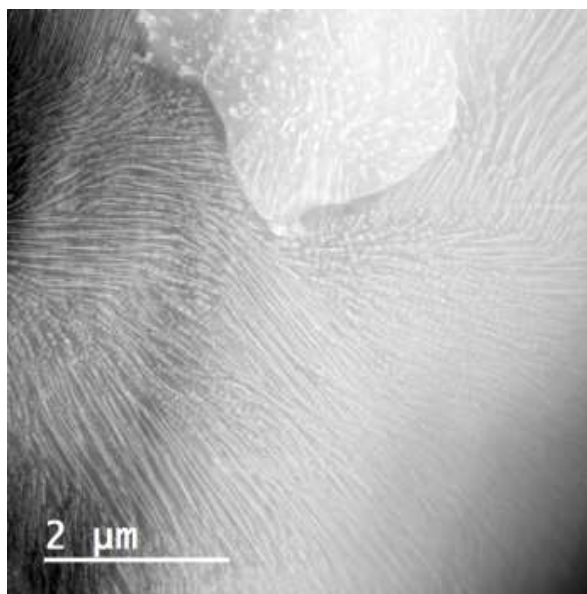


**Figure 5-9: STEM BF : Cellule de précipitation discontinue migrant vers le bas (zone 1). Les joints de grains sur la gauche (zone 2) et sur la droite (zone 3) de la structure sont d'autres cellules de précipitation discontinue ayant interceptées la cellule centrale.
Cu-5%pdsAg vieilli 2h à 400°C**

Effet d'une déformation

Hamana et Choutri [9] ont montré qu'une déformation préalable du matériau pouvait réduire considérablement le phénomène de précipitation discontinue. En effet, cette déformation induit des défauts (dislocations) dans le matériau qui deviennent alors des sites potentiels de germination hétérogène. Dans ce contexte, nous avons déformé notre matériau par laminage à froid (déformation à 63%) préalablement au vieillissement thermique de 30' à 430°C.

La Figure 5-10 présente une image caractéristique de la microstructure obtenue (STEM HAADF). Contrairement à ce qui était attendu, le matériau est complètement transformé par précipitation discontinue.



**Figure 5-10: STEM HAADF : matériau complètement transformé par précipitation discontinue
Cu-5%Ag vieilli 30' à 430°C à la suite d'un laminage à froid**

La déformation appliquée au matériau préalablement à son vieillissement thermique semble avoir favorisé le mouvement des joints de grains. A la force motrice chimique de transformation, s'ajoute une force motrice de recristallisation due à la trop grande déformation appliquée. Le phénomène de recristallisation dynamique dans notre cas se traduit par le passage du front de transformation discontinue.

D'autres traitements thermiques ont été testés pour favoriser la précipitation homogène de l'Ag.

III- La précipitation continue

Dans cette partie, nous montrons dans quelles conditions la précipitation continue est observée qu'il s'agisse de précipitation homogène ou hétérogène. Le résumé des observations microstructurales est donné en partie IV.

1) Précipitation hétérogène

L'échantillon vieilli 30' à 430°C présente de la précipitation sur les dislocations (micrographie STEM HAADF, Figure 5-11). Ces dislocations semblent également enrichies en Ag. La Figure 5-12 présente, elle, une image en MET conventionnelle avec des particules d'Ag le long d'un joint de grains. Les particules d'Ag sont beaucoup plus grosses que celles dans la matrice. Les particules le long du joint de grains ont une taille voisine de 30 nm tandis que celles dans la matrice ont un diamètre de 5 nm ou moins.

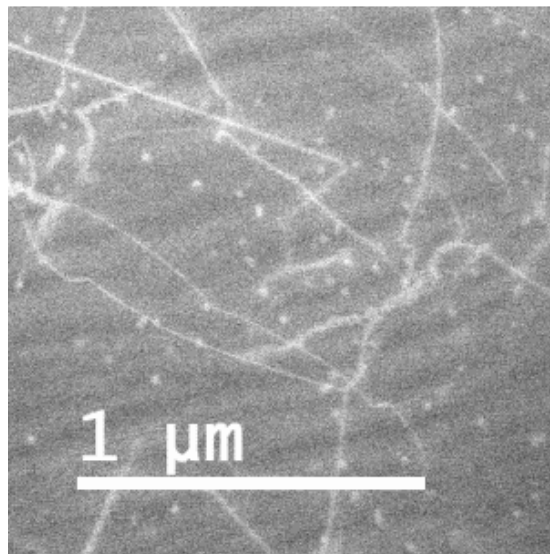


Figure 5-11: STEM HAADF : réseau de dislocations – précipitation de l'Ag sur certaines des dislocations Cu-5%Ag vieilli 30' à 430°C

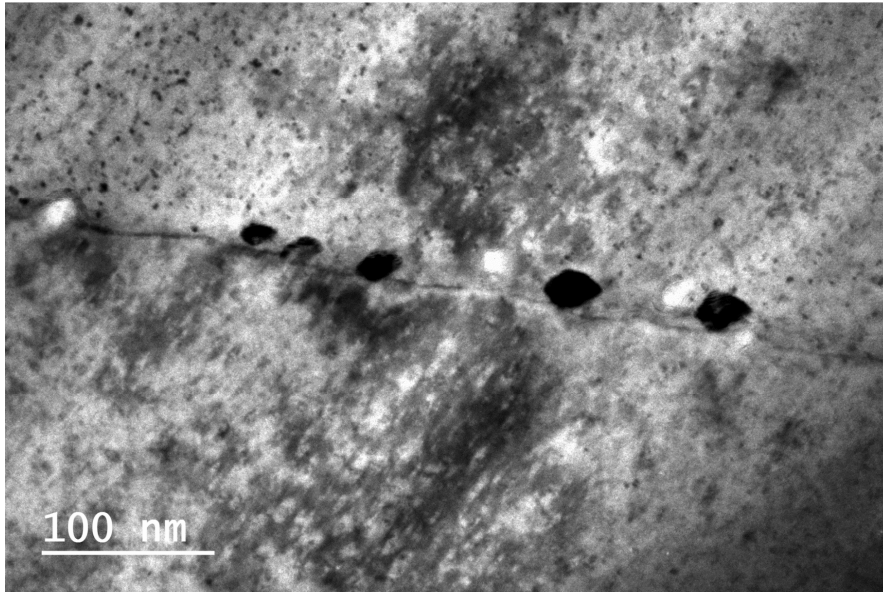


Figure 5-12: MET conventionnelle – Particules d'Ag le long d'un joint de grains. Cu-5%_{pds}Ag vieilli 30' à 430°C

2) Précipitation homogène cohérente

En fonction du vieillissement thermique appliqué, des précipités homogènes et cohérents avec la matrice ont pu être produits.

Dans les micrographies présentées dans cette partie, les zones observées enrichies en Ag correspondent à des précipités cohérents comme l'attestent les clichés de diffraction. Le cliché de diffraction (Figure 5-13 (a)) relatif à la zone présentée sur la Figure 5-13 (b) révèle la présence de doubles tâches. Les tâches les plus proches du centre du cliché correspondent à l'Ag dont le paramètre de maille ($a_{Ag}=0,406$ nm) est plus grand que celui du Cu ($a_{Cu}=0,361$ nm). Il est d'ailleurs possible de retrouver l'écart paramétrique entre les deux phases en calculant la différence entre les distances des tâches correspondant au Cu et celles correspondant à l'Ag. Grâce à la Figure 5-13 (a), on retrouve :

$$\frac{d_{220}(Cu) - d_{220}(Ag)}{d_{220}(Cu)} = 0,16 \pm 0,03 \quad (5-2)$$

On retrouve le bon désaccord à la cohérence.

La Figure 5-13 (b) représente une micrographie obtenue en MET HR d'un précipité cohérent. On discerne les contrastes en moirés sur les précipités. Il est même possible de discerner les plans atomiques dans chaque frange de moirés.

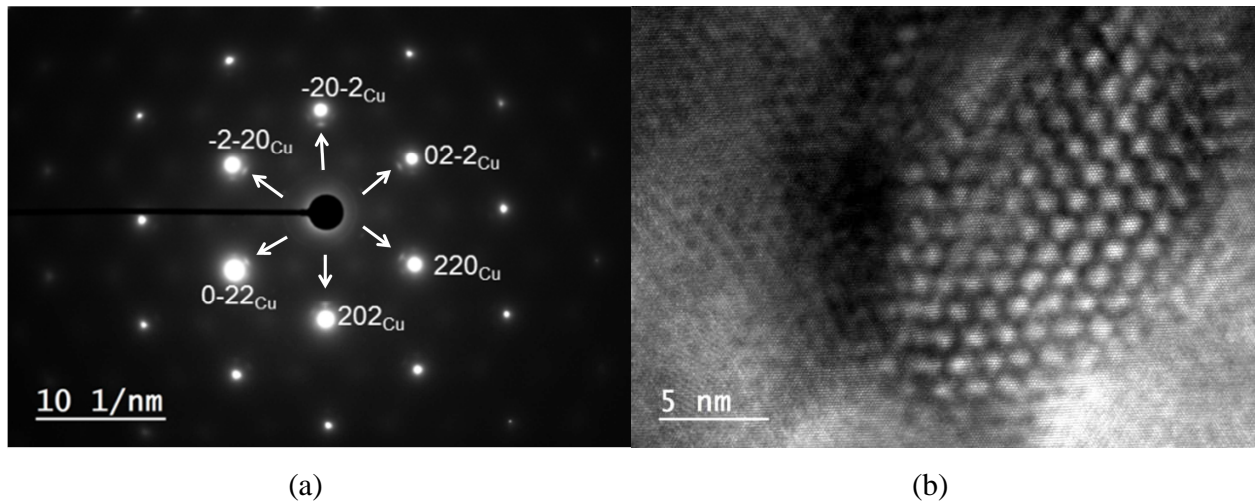


Figure 5-13: (a) Cliché de diffraction $\mathbf{B} = [\bar{1} 1 1]$, les flèches blanches pointent les taches liées à l'Ag- (b) MET HR, franges de moirés Cu-5%pdsAg vieilli 30' à 430°C

En fonction de la température et du temps du traitement thermique réalisé, des précipités plus ou moins gros et en plus ou moins grand nombre ont été observés.

i) « Gros » précipités

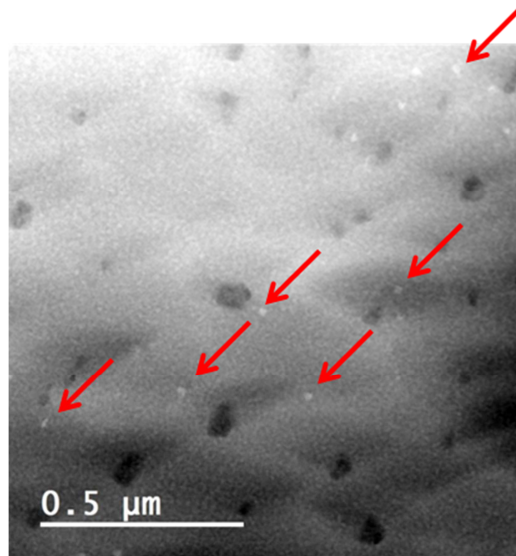
Les précipités les plus gros ont été obtenus pour deux traitements thermiques : 2h à 400°C et 30' à 430°C.

Etat 1 : 2h à 400 °C

Des précipités formés de manière continue ont pu être identifiés dans certains grains (Figure 5-14, STEM HAADF) alors que d'autres grains révèlent une transformation discontinue. Les particules qui nous intéressent ici sont claires et pointées par des flèches rouges. Les autres objets

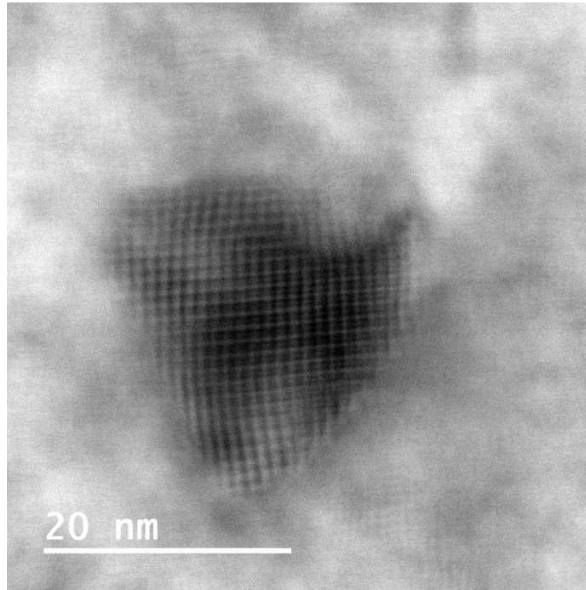
de contraste sombre et plus gros sont probablement des particules créées par la préparation d'échantillon, possiblement des oxydes.

Les plus petites particules sont riches en Ag au vue du contraste des micrographies (claires). Elles ne sont pas très nombreuses et présentent un rayon compris entre 10 et 15 nm. Grâce à leur nombre et en extrapolant l'épaisseur de l'échantillon, on peut estimer que leur densité volumique dans ce grain vaut environ $10^{20} \pm 5.10^{20}$ précipités.m⁻³.



**Figure 5-14: STEM HAADF : Précipités riches en Ag (pointés par les flèches rouges)
Cu-5%PdAg vieilli 2h à 400°C**

La Figure 5-15 présente une micrographie STEM BF de l'une de ces particules.



**Figure 5-15: STEM BF Précipité riche en Ag : les moirés sont témoins de la précipitation cohérente ou semi-cohérente
Cu-5%Ag vieilli 2h à 400°C**

Comme dans les précipités discontinus, on retrouve des franges de moirés dans les précipités cohérents, témoins de la différence de paramètre de maille entre la matrice et les précipités. Bien évidemment, la distance interfranges dépend de l'orientation cristallographique du matériau. Si le matériau est orienté selon un axe de zone [001], les distances réticulaires entre les plans (220) du Cu et de l'Ag respectivement sont égales à 0,13 et 0,14 nm ce qui donne une distance interfrange de 1,2 nm. Nous avons pu mesurer grâce à la Figure 5-15 une distance interfranges valant $1,1 \pm 0,1$ nm.

Les précipités n'ont pas une forme sphérique révélant une anisotropie élastique ou d'interface. Piyawit *et al.* [10] ont observé par MET dans l'alliage Cu-7%Ag-0,05%Zr que les précipités riches en Ag étaient facettés selon les plans d'habitat {111}. Ils seraient donc de forme tétraédrique. Pendant la croissance des précipités, des dislocations s'arrangent le long de l'interface pour accommoder les deux réseaux cristallins (nous en avons également observé, voir paragraphe suivant). Il semblerait que les précipités dans nos échantillons ne soient pas sphériques mais également tétraédriques avec les faces orientées selon les plans {111}.

Etat 2 : 30' à 430 °C

La Figure 5-16 présente une micrographie de l'échantillon vieilli 30' à 430°C en MET orienté selon l'axe de zone [001]. Le cliché de microscopie montre de nombreux contrastes complexes à interpréter, notamment des objets orientés suivant les directions $\langle 110 \rangle$ (flèches blanches sur la Figure 5-16). Une analyse en STEM HR n'a pas pu révéler la présence de zones GP (Guinier-Preston). On ne peut donc pas assimiler les contrastes à des zones du matériau enrichies en Ag. Il pourrait donc s'agir de dégâts liés à la préparation de l'échantillon (amincissement ionique). Néanmoins, dans le cas où les particules seraient très petites, la densité électronique récoltée pour l'Ag est peut-être trop faible par rapport à l'épaisseur de l'échantillon. Des particules enrichies en Ag sont peut-être quand même présentes dans l'échantillon.

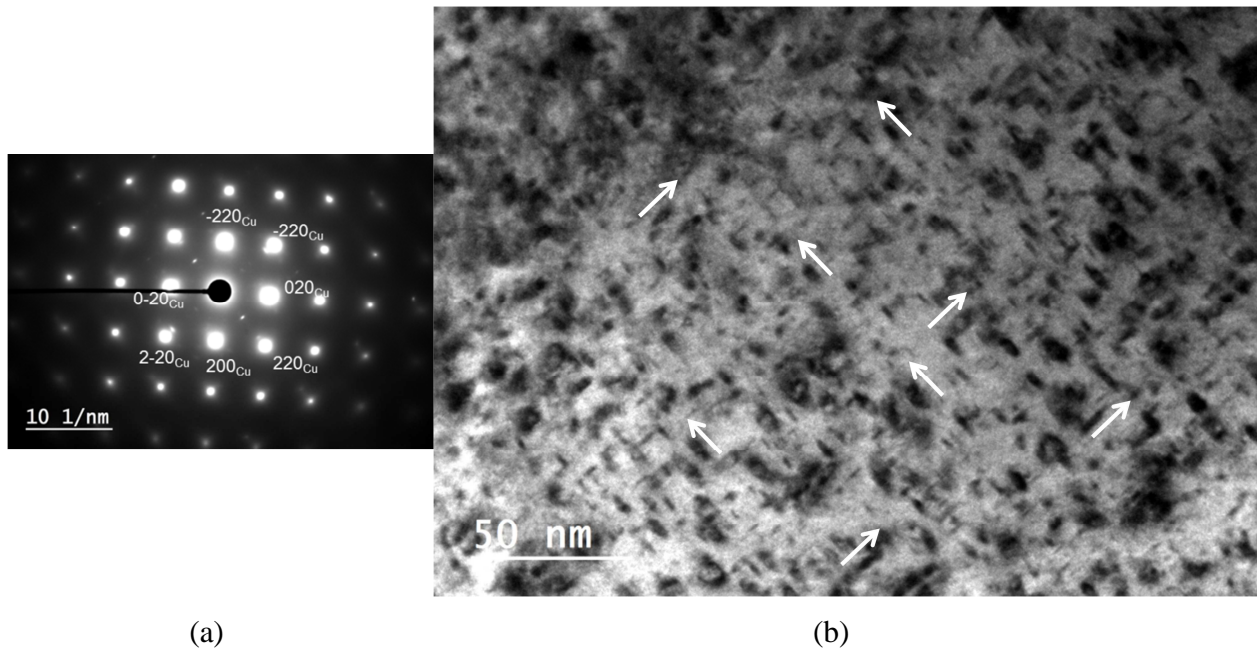
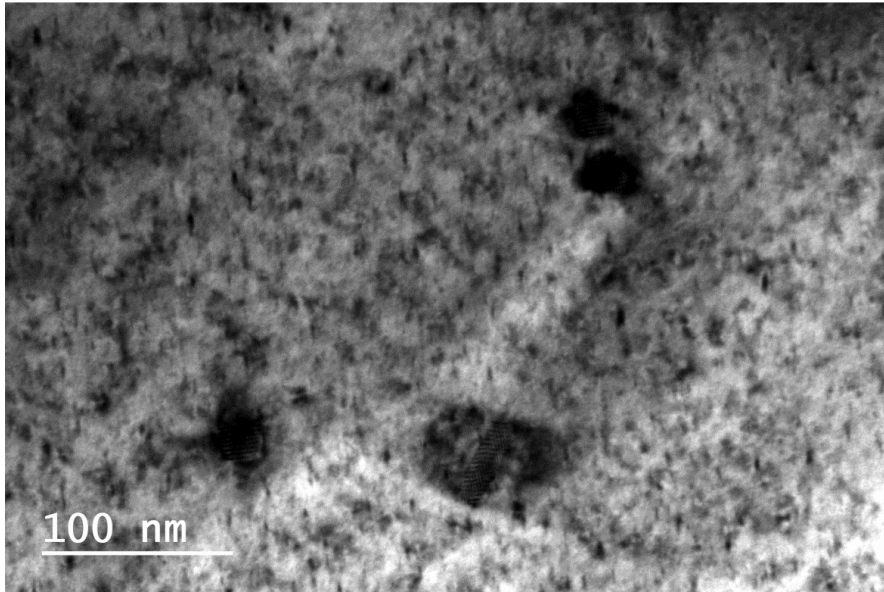


Figure 5-16: Cliché de diffraction – B=[001] (a) – MET conventionnel (b)
Cu-5%pdAg vieilli 30' à 430°C

La Figure 5-17 présente une micrographie en MET conventionnelle d'une autre zone de l'échantillon où l'on discerne des précipités semi-cohérents présentant des franges de Moirés. Ces précipités sont plus gros.



**Figure 5-17: MET conventionnel révélant des précipités présentant des franges de Moirés
Cu-5%Ag vieilli 30' à 430°C**

Un traitement de l'image permet de révéler la présence de dislocations d'accommodation le long de la surface de ces précipités (Figure 5-18). Il y a donc une relaxation de l'énergie élastique via ces dislocations. Plusieurs formes de précipités ont été détectées dans l'échantillon qui peuvent correspondre à des projections 2D de tétraèdres (Figure 5-19 (a)). Cependant des précipités sous forme de plaquettes ont également été observés (Figure 5-19 (b)). Encore une fois, il semble que les précipités riches en Ag s'orientent selon des directions préférentielles.

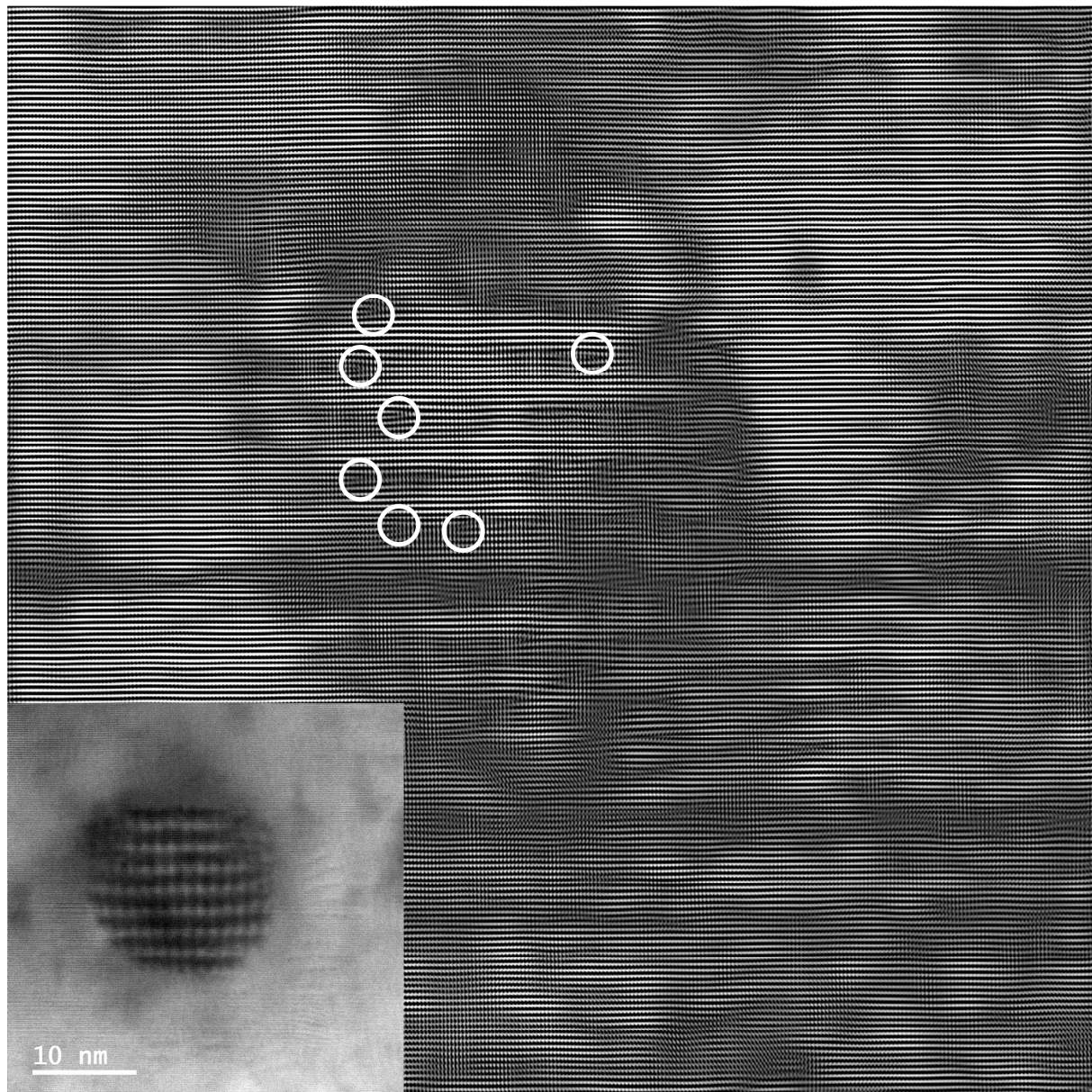
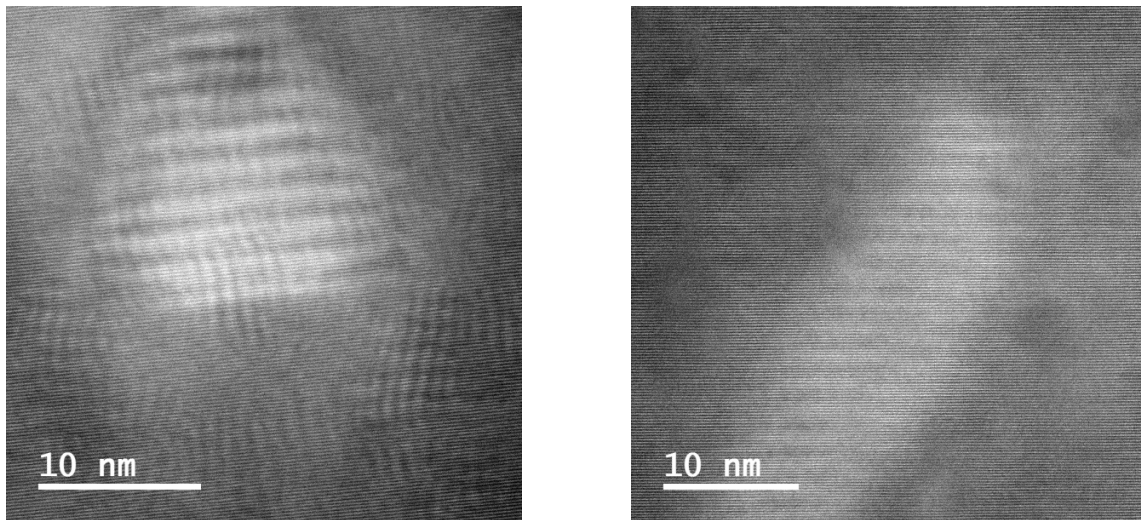


Figure 5-18: Filtrage d'une image STEM BF (insert en bas à gauche) révélant la présence de dislocations d'accommodation autour d'un précipité. Les cercles blancs entourent quelque unes de ces dislocations. Cu-5%pdsAg vieilli 30' à 430°C



(a)

(b)

**Figure 5-19: STEM HAADF : Précipité riches en Ag
Cu-5%PdAg vieilli 30' à 430°C**

Nous avons pu évaluer la densité volumique de précipités : $N_v \sim 10^{20} \text{ m}^{-3} \pm 5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$.
L'incertitude vient du fait que l'épaisseur de l'échantillon soit mal connue.

Des observations en FIM 3D (Field Ion Microscopy) ont été réalisées sur cet échantillon (vieilli 30' à 430°C) mais n'ont pas révélés la présence de précipités quels que soient les gaz utilisés ou les températures d'analyse. Il peut y avoir deux explications à ce résultat :

- il n'y avait pas de précipité dans l'échantillon analysé (densité volumique de précipités trop faible)
- la différence de champ d'évaporation entre l'Ag et le Cu est trop faible ce qui entraîne un très faible contraste à l'image entre l'Ag et le Cu.

Nous avons également réalisé des analyses en SAT (Sonde Atomique Tomographique) sur ce même échantillon. Elles n'ont toutefois révélé aucun précipité sphérique. Ceci est peut-être lié à la faible densité volumique de précipités dans l'échantillon.

Dans le but de pouvoir analyser des précipités plus petits par SAT, et donc en densité volumique supérieure, un autre vieillissement thermique à 430°C pour une durée plus courte (15') a été étudié.

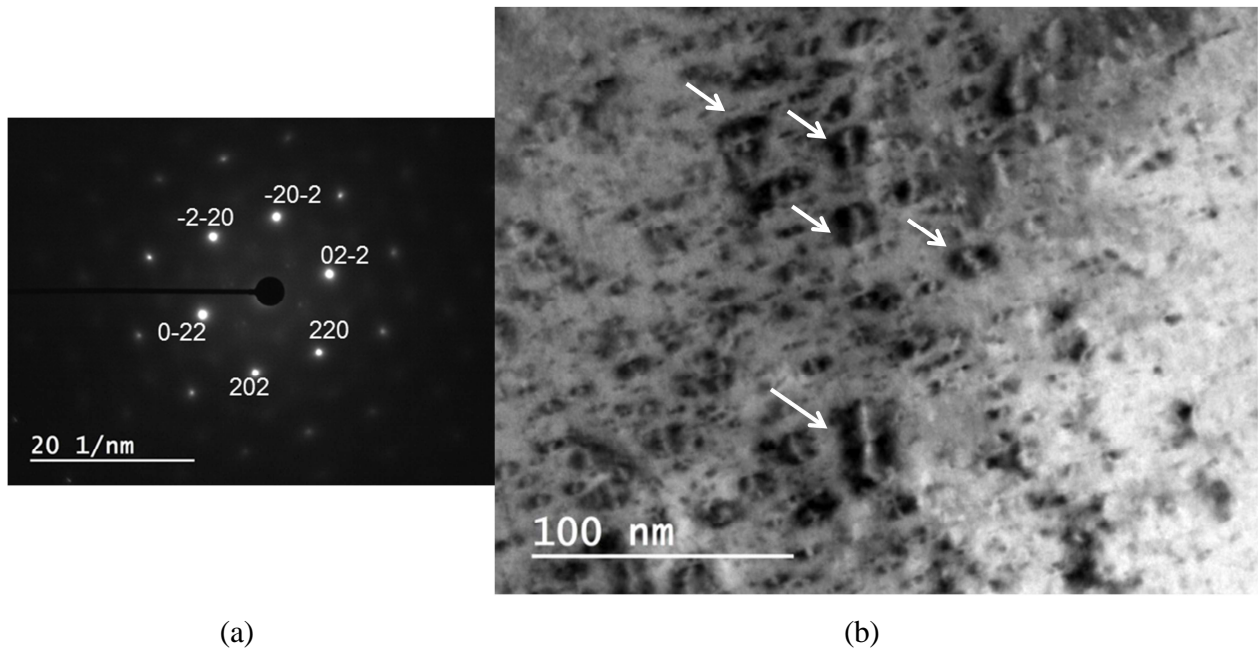
ii) « Petits » précipités

Etat 3 : 15' à 430 °C

Quelques zones transformées par précipitation discontinue ont été observées pour cet état. Cependant, la précipitation homogène est majoritaire.

La Figure 5-20 (b) présente un cliché de microscopie conventionnelle de l'échantillon vieilli 15' à 430°C. On remarque des contrastes avec la forme typique en « grain de café », témoin d'un précipité cohérent ou semi-cohérent. La zone sombre représente la zone où cela diffracte et la ligne plus claire au milieu est la zone de non diffraction. Ceci est lié à la distorsion du réseau cristallin en raison de la différence de paramètre de maille.

La Figure 5-21 présente un cliché STEM HAADF. De nombreuses particules (sombres en champ clair et claires en champ sombre) sont visibles. Elles correspondent à des précipités semi-cohérents d'Ag au sein de la matrice de Cu (Figure 5-22). Encore une fois, on distingue la présence de Moirés. La densité volumique de précipités peut être évaluée à $\sim 10^{21} \text{ m}^{-3}$. Cette densité volumique est encore bien faible pour garantir qu'un précipité soit intercepté lors d'une analyse en SAT. Les analyses effectuées avec cette technique n'ont en effet pas révélé la présence de précipités.



(a) (b)

Figure 5-20: (a) Cliché de diffraction – $\mathbf{B} = [\bar{1}11]$ – (b) MET conventionnel, les plus gros précipités sont pointés par une flèche blanche. Cu-5%PdAg vieilli 15' à 430°C

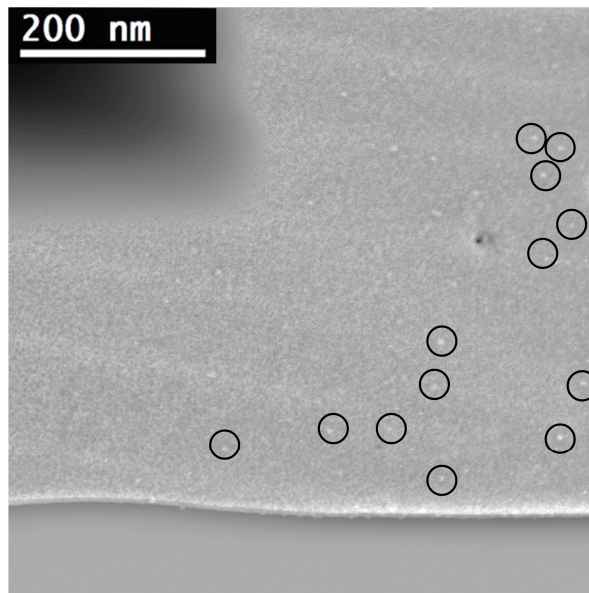


Figure 5-21: STEM HAADF : les cercles noirs entourent certains des précipités présents Cu-5%PdAg vieilli 15' à 430°C

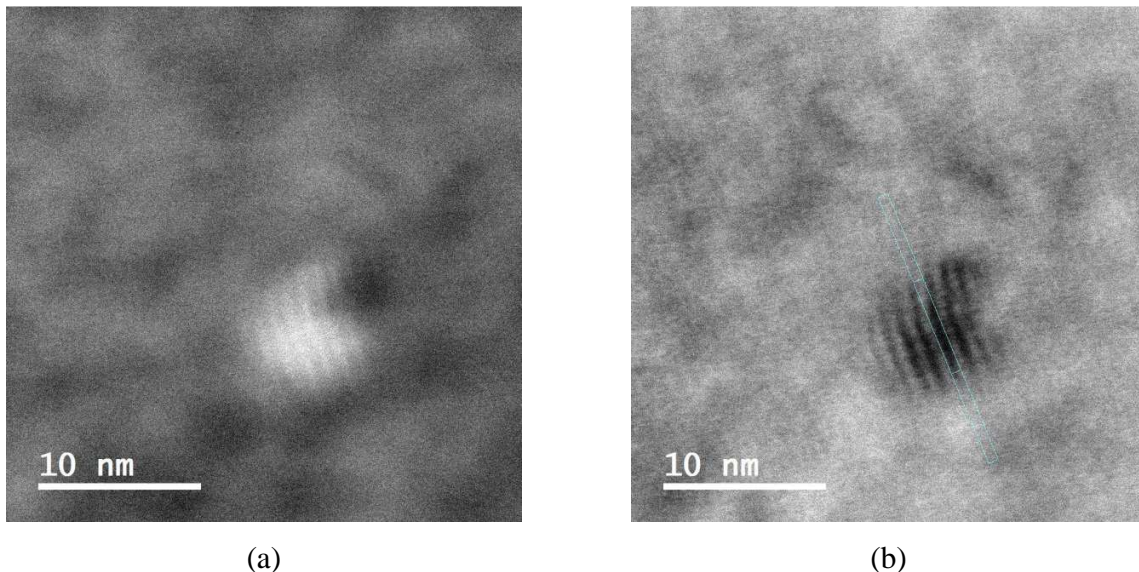


Figure 5-22: STEM BF (a) et HAADF (b) : précipités riche en Ag Cu-5%PdAg vieilli 15' à 430°C

IV-Conclusion sur la compétition entre précipitation homogène et précipitation discontinue dans l'alliage Cu-5%PdAg

Le but de ce chapitre était d'identifier le vieillissement thermique conduisant à la précipitation continue de particules finement dispersées. Une densité volumique assez élevée de particules ($\geq 10^{22} \text{ m}^{-3}$) était une condition nécessaire à l'étude en sonde atomique tomographique. Les observations microstructurales des différents états par microscopie électronique en transmission résumées dans le tableau 1, révèlent qu'aucun traitement thermique n'est optimal. Plus de détails sont donnés ci-après.

Tableau 1 : Récapitulatif des observations microstructurales concernant la précipitation homogène et discontinue dans l'alliage Cu-5%pdsAg

Etat	1 : 2h à 400°C	2 : 30' à 430°C	3 : 15' à 430°C	4 : Laminage à froid + 30' à 430°C
Précipitation homogène				
Rayon des précipités (nm)	10-15	10-15	3-5	
Densité volumique de précipités (m-3)	$\sim 10^{20}$	$\sim 10^{20}$	$\sim 10^{21}$	
Précipitation discontinue (% transformé)	30% < % < 80%	< 30 %	< 20 %	100%

La précipitation cohérente après 2h à 400°C n'a été que très peu observée dans cet échantillon en comparaison de la précipitation discontinue. Il semblerait que la force motrice chimique disponible à la réaction de précipitation homogène ne soit pas suffisante en comparaison du coût énergétique de la formation de germes. De nombreux travaux reportés dans la littérature traitent de la précipitation homogène et discontinue dans CuAg. Dans les alliages Cu-6%pdsAg, à 450°C [11] ou encore Cu-7%pdsAg à 400°C [12] aux températures étudiées, la précipitation discontinue est presque toujours présente. Les alliages plus sursaturés en Ag apparaissent eux moins propices à la précipitation discontinue. La barrière de germination étant plus faible dans un alliage fortement sursaturé, la création de germes homogènes est plus facile. Comme dans notre cas, il nous est impossible de changer la composition de l'alliage, nous avons décidé d'effectuer des recuits à d'autres températures. Nous avons alors décidé d'effectuer des vieillissements thermiques moins long mais à plus haute température pour permettre une diffusion en volume de l'Ag plus importante.

La température de 430°C pour le vieillissement thermique semble plus propice a de la précipitation homogène que celui à 400°C. Néanmoins la densité volumique de précipités présents dans le matériau est faible et la taille des précipités est assez importante suggérant

qu'après 30' le système ait déjà atteint le stade de coalescence. En étudiant des temps plus courts, on peut alors s'attendre à analyser des précipités plus petits et en plus grand nombre. Nous avons donc décidé d'effectuer un nouveau traitement thermique à la même température mais sur une durée plus courte (15') pour atteindre un stade antérieur de la cinétique.

Des précipités plus petits et en plus grand nombre sont présents dans le matériau pour un recuit de 15' à 430°C. Ceci confirme que pour 30' de vieillissement, le matériau est déjà au stade de coalescence. D'ailleurs si on estime sa fraction volumique de précipités, elle est autour de 1%. Néanmoins, la densité de précipités par unité de volume est encore assez faible pour une étude chimique en sonde atomique tomographique.

Dans le but de supprimer la précipitation discontinue, des éléments sont parfois ajoutés à l'alliage (CuAgZr par exemple). En fonction de la température du vieillissement thermique, le phénomène peut aussi s'amoinrir. Néanmoins, il n'existe aucune règle établie et les mécanismes de précipitation discontinue sont à étudier au cas par cas pour les différents alliages. Les analyses effectuées ici couplées aux données de la littérature prouvent que les précipités d'Ag obtenus par précipitation continue ont tendance à se facetter. Pour être en présence de précipités sphériques, il serait nécessaire d'être dans les tous premiers stades de la cinétique de précipitation. Malheureusement, les conditions expérimentales pour cela sont difficiles à identifier.

Bibliographie

- [1] Piyawit W, Xu WZ, Mathaudhu SN, Freudenberger J, Rigsbee JM, Zhu YT. *Mater Sci Eng A* 2014;610:85.
- [2] Manna I, Pabi SK, Gust W. *Int Mater Rev* 2001;46:53.
- [3] Ageew N, Hansen M, Sachs G. *Z Für Phys* 1930;66:350.
- [4] Tu KN, Turnbull D. *Acta Metall* 1967;15:369.
- [5] Fournelle RA, Clark JB. *Metall Trans* 1972;3:2757.
- [6] Hillert M, Purdy GR. *Acta Metall* 1978;26:333.
- [7] Cahn JW, Pan JD, Balluffi RW. *Scr Metall* 1979;13:503.
- [8] Tashiro K, Purdy GR. *Scr Metall* 1983;17:455.
- [9] Meyrick G. *Scr Metall* 1976;10:649.
- [10] Lin J, Meng L. *J Alloys Compd* 2008;454:150.
- [11] Hamana D, Hachouf M, Boumaza L, Biskri ZEA. *Mater Sci Appl* 2011;02:899.
- [12] Hamana D, Choutri H. *Scr Metall Mater* 1991;25:859.
- [13] Manna I, Pabi SK. *J Mater Sci Lett* 1990;9:1226.

Conclusions et perspectives

Cette thèse s'est focalisée sur la thermodynamique et la cinétique de précipitation dans les alliages binaires et multicomposants. Des modèles numériques ont été développés pour comprendre les résultats expérimentaux de la littérature et rendre compte des compositions dans les précipités mais aussi pour la compréhension des mécanismes physiques sous-jacents au phénomène de précipitation. Les limites de la théorie classique de la germination en fonction de la sursaturation ont été abordées. Une analyse microstructurale d'un système modèle, l'alliage Cu-5%pdsAg, a été menée.

La prise en compte de termes énergétiques supplémentaires, notamment relatifs aux interfaces, dans l'écriture de l'enthalpie libre totale d'un système bi-phasé, permet de rendre compte de l'effet de taille sur la concentration de nano-précipités cohérents avec la matrice. Avec une expression simple de l'enthalpie libre des phases en présence (modèle de solution régulière), en étudiant uniquement la stabilité thermodynamique du système considéré (pas de cinétique), on peut montrer que les termes d'énergie interfaciale (proportionnelle au carré du gradient de composition) et d'énergie élastique de cohérence ont une influence sensible sur les concentrations en atomes de solutés des précipités. Plus la constante d'énergie interfaciale est grande, plus les précipités s'appauvrissent en solutés dans les premiers stades de la cinétique. L'écart à la cohérence entre les deux phases pures influe lui sur la composition des précipités quelque soit leur taille : ils sont moins concentrés quand le désaccord paramétrique entre les deux constituants dans leur état pur augmente. Le modèle développé a été appliqué à l'alliage FeCr où la comparaison modèle/expérience montre un bon accord. Ce modèle est évidemment contraint par toutes ses hypothèses très simples. Entre autres, le modèle pourrait bien sûr être développé avec des modèles d'enthalpies libres allant bien au-delà de la solution régulière. L'expression de l'énergie élastique utilisée pourrait être moins simpliste et prendre en compte par exemple le fait que la particule est déformable, que l'énergie élastique est anisotrope... Le fait que le système soit considéré monodisperse est également une hypothèse forte de ce modèle. Néanmoins, en faisant le lien avec les théories non classiques de germination, ce modèle pourrait être appréhendé

comme un modèle traitant de la stabilité thermodynamique d'une unique particule entourée d'une matrice et prenant en compte la conservation de la matière. Un point essentiel dans la confirmation de la force de cette approche serait d'ailleurs l'établissement de ce lien et la validation des analogies entre ces approches. Enfin, le modèle pourrait être confronté à d'autres résultats expérimentaux comme ceux disponibles dans le système AlAg par exemple.

La modélisation de la cinétique de précipitation dans les multicomposants via un modèle de classes type Kampman-Wagner, tenant compte des couplages de flux et de la courbure des nappes d'énergie libre, apporte de nombreuses informations concernant les propriétés de la phase précipitée (densité volumique, fraction volumique, distribution de taille des précipités). La confrontation à l'expérience dans les superalliages modèles à base Ni est très convaincante. Les différents stades de la cinétique, germination, croissance et coalescence, peuvent être identifiés en analysant les informations délivrées par le modèle. Les phénomènes multiples et compétitifs ayant lieu dans les systèmes multicomposants entraînent une évolution temporelle atypique des compositions dans les précipités. L'allure des courbes d'enthalpie libre ainsi que la mobilité des espèces chimiques en présence déterminent les chemins cinétiques de précipitation notamment concernant la dynamique d'évolution de la composition dans les précipités. Ces dernières ne suivent pas les conodes d'équilibre. La majeure perspective liée à cette étude concerne l'approfondissement de la description des chemins cinétiques de compositions qui se révèlent complexes dans les multicomposants. L'énergie interfaciale a un impact très important sur la cinétique. Sa variation affecte particulièrement les stades de germination et de croissance pure. L'outil développé dans cette thèse s'avère très puissant pour simuler la cinétique de précipitation dans les alliages multicomposants faiblement sursaturés. Sa contrainte essentielle étant la disponibilité des bases de données thermodynamiques.

Le premier stade d'une réaction de précipitation, la germination, est le stade le plus difficile à modéliser et à étudier expérimentalement. Les limites de validité de la théorie classique de la germination en fonction de la sursaturation ont été étudiées. Plus spécifiquement, le temps d'incubation, temps nécessaire à un germe pour sortir de la zone de Zeldovich ou encore temps

nécessaire à l'établissement de flux de germination stationnaire, a été examiné. Bien qu'apportant la bonne tendance, le flux de germination classique n'est plus valide pour les solutions solides trop sursaturées. Ce sont en fait les hypothèses trop restrictives de la théorie qui ne sont plus valables. Considérer que la sursaturation dans la matrice est constante n'est plus correct dans ces conditions. La conservation de la matière n'est en effet pas prise en compte. Or elle affecte largement la force motrice de germination. Une théorie prenant en compte la variation de la composition dans la matrice, par exemple pour les systèmes confinés, serait à développer.

Finalement, la caractérisation microstructurale d'un alliage Cu-5%pds Ag a été menée par microscopie électronique en transmission. Les différents traitements thermiques appliqués ont révélé deux modes de transformation par précipitation : continue et discontinue. L'importance de chacun des modes dépend du temps et de la température du traitement thermique. Bien que la sursaturation soit plus faible à plus haute température, et donc la force motrice plus faible, il semble que la précipitation continue soit favorisée, et ce pour un temps de traitement thermique donnant une longueur de diffusion plus faible. Les mécanismes complexes ayant lieu lors d'une transformation discontinue sont à étudier pour relier par exemple la température à la mobilité des joints de grains dans le système CuAg en particulier. Dans le but de corréler les observations expérimentales à la théorie, un modèle de simulation numérique couplant précipitation homogène et discontinue pourrait être développé.

Annexe 1: Effet Gibbs-Thomson - Détermination des compositions interfaciales dans un binaire

Dans le but de déterminer les compositions à l'interface d'un précipité de taille R , nous faisons l'hypothèse que l'interface matrice/précipités est à l'équilibre local. On peut alors écrire :

$$\mu_i^\alpha(X_B^\alpha, P^\alpha) = \mu_i^\beta(X_B^\beta, P^\beta) \quad (\text{A1-1})$$

avec $i = A, B$, $\mu_i^{\alpha,\beta}$ et $X_i^{\alpha,\beta}$ respectivement le potentiel chimique et la fraction atomique de i dans α, β , $P^{\alpha,\beta}$ la pression dans chacune des phases. P^α est la pression du diagramme de phase.

En faisant l'hypothèse de l'équilibre mécanique à l'interface, on a :

$$P^\beta = P^\alpha + \frac{2\gamma}{R} \quad (\text{A1-2})$$

avec γ l'énergie interfaciale.

En considérant que les concentrations de part et d'autre de l'interface sont proches de celles d'équilibre, on peut effectuer un développement limité au premier ordre des potentiels chimiques de (A1-1) autour des compositions d'équilibre $\bar{X}_B^{\alpha,\beta}$:

$$\mu_i^\alpha(X_B^\alpha, P^\alpha) = \mu_i^\alpha(\bar{X}_B^\alpha, P^\alpha) + \left. \frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial X_B^\alpha} \right|_{X_B^\alpha = \bar{X}_B^\alpha, P^\alpha} (X_B^\alpha - \bar{X}_B^\alpha) \quad (\text{A1-3})$$

et

$$\mu_i^\beta(X_B^\beta, P^\beta) = \mu_i^\beta(\bar{X}_B^\beta, P^\alpha) + \left. \frac{\partial \mu_i^\beta}{\partial X_B^\beta} \right|_{X_B^\beta = \bar{X}_B^\beta, P^\alpha} (X_B^\beta - \bar{X}_B^\beta) + \left. \frac{\partial \mu_i^\beta}{\partial P} \right|_{X_B^\beta = \bar{X}_B^\beta, P^\alpha} (P^\beta - P^\alpha) \quad (\text{A1-4})$$

Par définition :

$$\left. \frac{\partial \mu_i^\beta}{\partial P} \right|_{X_B^\beta = \bar{X}_B^\beta, P^\alpha} = \bar{V}_i^\beta \quad (\text{A1-5})$$

avec \bar{V}_i^β le volume molaire partiel de l'élément i.

De plus, par définition, l'équilibre local à une interface planaire se traduit par :

$$\mu_i^\alpha(\bar{X}_B^\alpha, P^\alpha) = \mu_i^\beta(\bar{X}_B^\beta, P^\alpha) \quad (\text{A1-6})$$

En utilisant les équations (A1-2-6), dans (A1-1), on a :

$$\left. \frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial X_B^\alpha} \right|_{X_B^\alpha = \bar{X}_B^\alpha, P^\alpha} (X_B^\alpha - \bar{X}_B^\alpha) = \left. \frac{\partial \mu_i^\beta}{\partial X_B^\beta} \right|_{X_B^\beta = \bar{X}_B^\beta, P^\alpha} (X_B^\beta - \bar{X}_B^\beta) + \frac{2\bar{\mathcal{W}}_i^\beta}{R} \quad (\text{A1-7})$$

On multiplie (A1-7) par \bar{X}_i^β et on somme sur les deux éléments du système :

$$\sum_{A,B} \bar{X}_i^\beta \left. \frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial X_B^\alpha} \right|_{X_B^\alpha = \bar{X}_B^\alpha, P^\alpha} (X_B^\alpha - \bar{X}_B^\alpha) = \sum_{A,B} \bar{X}_i^\beta \left. \frac{\partial \mu_i^\beta}{\partial X_B^\beta} \right|_{X_B^\beta = \bar{X}_B^\beta, P^\alpha} (X_B^\beta - \bar{X}_B^\beta) + \sum_{A,B} \bar{X}_i^\beta \frac{2\bar{\mathcal{W}}_i^\beta}{R} \quad (\text{A1-8})$$

La relation de Gibbs-Duhem nous donne :

$$\sum_{A,B} \bar{X}_i^\beta \left. \frac{\partial \mu_i^\beta}{\partial X_B^\beta} \right|_{X_B^\beta = \bar{X}_B^\beta, P^\alpha} = 0 \quad (\text{A1-9})$$

(A1-8) devient alors :

$$\sum_{A,B} \bar{X}_i^\beta \left. \frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial X_B^\alpha} \right|_{X_B^\alpha = \bar{X}_B^\alpha, P^\alpha} (X_B^\alpha - \bar{X}_B^\alpha) = \sum_{A,B} \bar{X}_i^\beta \frac{2\bar{\mathcal{W}}_i^\beta}{R} \quad (\text{A1-10})$$

De plus, la relation de Gibbs-Duhem donne également :

$$\sum_{A,B} \bar{X}_i^\alpha \left. \frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial X_B^\alpha} \right|_{X_B^\alpha = \bar{X}_B^\alpha, P^\alpha} = 0 \quad (\text{A1-11})$$

Ainsi en soustrayant (A1-11) à (A1-10), on a :

$$\sum_{A,B} (\bar{X}_i^\beta - \bar{X}_i^\alpha) \frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial X_B^\alpha} \Big|_{X_B^\alpha = \bar{X}_B^\alpha, P^\alpha} (X_B^\alpha - \bar{X}_B^\alpha) = \sum_{A,B} \bar{X}_i^\beta \frac{2\bar{\mathcal{W}}_i^\beta}{R} \quad (\text{A1-12})$$

Par définition (potentiels chimiques de diffusion [1]), les potentiels chimiques sont liés à l'enthalpie libre molaire par :

$$\mu_B^\alpha - \mu_A^\alpha = \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial X_B^\alpha} \quad (\text{A1-13})$$

donc :

$$\frac{\partial \mu_B^\alpha}{\partial X_B^\alpha} - \frac{\partial \mu_A^\alpha}{\partial X_B^\alpha} = \frac{\partial^2 G_m^\alpha}{\partial X_B^{\alpha 2}} \quad (\text{A1-14})$$

En remplaçant $\frac{\partial \mu_B^\alpha}{\partial X_B^\alpha}$ par $\frac{\partial^2 G_m^\alpha}{\partial X_B^{\alpha 2}} + \frac{\partial \mu_A^\alpha}{\partial X_B^\alpha}$ dans (A1-12) on peut écrire :

$$(\bar{X}_A^\beta - \bar{X}_A^\alpha) \frac{\partial \mu_A^\alpha}{\partial X_B^\alpha} \Big|_{X_B^\alpha = \bar{X}_B^\alpha, P^\alpha} (X_B^\alpha - \bar{X}_B^\alpha) + (\bar{X}_B^\beta - \bar{X}_B^\alpha) \left[\frac{\partial^2 G_m^\alpha}{\partial X_B^{\alpha 2}} + \frac{\partial \mu_A^\alpha}{\partial X_B^\alpha} \right] (X_B^\alpha - \bar{X}_B^\alpha) = \sum_{A,B} \bar{X}_i^\beta \frac{2\bar{\mathcal{W}}_i^\beta}{R} \quad (\text{A1-15})$$

En utilisant le fait que $\bar{X}_A^\beta = 1 - \bar{X}_B^\beta$ et que $\bar{X}_A^\alpha = 1 - \bar{X}_B^\alpha$, on a :

$$(\bar{X}_B^\alpha - \bar{X}_B^\beta) \frac{\partial \mu_A^\alpha}{\partial X_B^\alpha} \Big|_{X_B^\alpha = \bar{X}_B^\alpha, P^\alpha} (X_B^\alpha - \bar{X}_B^\alpha) + (\bar{X}_B^\beta - \bar{X}_B^\alpha) \left[\frac{\partial^2 G_m^\alpha}{\partial X_B^{\alpha 2}} + \frac{\partial \mu_A^\alpha}{\partial X_B^\alpha} \right] (X_B^\alpha - \bar{X}_B^\alpha) = \sum_{A,B} \bar{X}_i^\beta \frac{2\bar{\mathcal{W}}_i^\beta}{R} \quad (\text{A1-16})$$

Par définition :

$$\sum_{A,B} \bar{X}_i^\beta \bar{V}_i^\beta = \bar{V}_m^\beta \quad (\text{A1-17})$$

En simplifiant (A1-16) et en utilisant (A1-17), on peut exprimer la concentration en élément B dans la phase α en fonction des concentrations d'équilibre, de l'énergie interfaciale, du volume molaire de la phase β , du rayon du précipité et du hessien de l'enthalpie libre molaire :

$$X_B^\alpha = \bar{X}_B^\alpha + \frac{2\mathcal{W}_m^\beta}{R(\bar{X}_B^\beta - \bar{X}_B^\alpha) \left. \frac{\partial^2 G_m^\alpha}{\partial X_B^{\alpha 2}} \right|_{X_B^\alpha = \bar{X}_B^\alpha, P^\alpha}} \quad (\text{A1-18})$$

Bibliographie

- [1] Hillert M. Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations: Their Thermodynamic Basis. Cambridge University Press; 2007.

Annexe 2 : Effet Gibbs-Thomson - Détermination des compositions interfaciales dans un binaire dilué avec la phase β pure en B

Dans le but de déterminer les compositions à l'interface d'un précipité de taille r , nous faisons l'hypothèse que l'interface matrice/précipités est à l'équilibre local. On peut alors écrire :

$$\mu_i^\alpha(X_B^\alpha, P^\alpha) = \mu_i^\beta(X_B^\beta, P^\beta) \quad (\text{B1-1})$$

avec $i = A, B$, $\mu_i^{\alpha,\beta}$ et $X_i^{\alpha,\beta}$ respectivement le potentiel chimique et la fraction atomique de i dans α, β , $P^{\alpha,\beta}$ la pression dans chacune des phases. P^α est la pression du diagramme de phase.

En faisant l'hypothèse de l'équilibre mécanique à l'interface, on a :

$$P^\beta = P^\alpha + \frac{2\gamma}{r} \quad (\text{B1-2})$$

avec γ l'énergie interfaciale.

On considère ici que A est insoluble dans B et que B est très peu soluble dans A. Ainsi la solution solide considérée est diluée et la phase β est pure en B. Il n'y a pas de déviation de la composition des précipités par rapport à celle d'équilibre dans β dû à l'effet Gibbs-Thomson ($X_B^\beta = \bar{X}_B^\beta = 1$, avec \bar{X}_B^β la composition d'équilibre de B dans β). Ainsi, on peut écrire :

$$\mu_B^\beta(X_B^\beta, P^\beta) = \mu_B^\beta(X_B^\beta, P^\alpha) + \frac{2\gamma\mathcal{W}_m}{r} \quad (\text{B1-3})$$

Comme on considère une solution régulière, on a également :

$$\mu_B^\alpha(X_B^\alpha, P^\alpha) = G_B^\alpha + \Omega(1 - X_B^\alpha)^2 + RT \ln(X_B^\alpha) \quad (\text{B1-4})$$

et

$$\mu_B^\beta(X_B^\beta, P^\alpha) = G_B^\beta \quad (\text{B1-5})$$

où G_i (J.mol^{-1}) est l'enthalpie libre molaire du corps pur i . $\Omega = N_A Z \varepsilon$ (J.mol^{-1}) avec $\varepsilon = \varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2}$ l'énergie d'ordre (J). Les ε_{ij} sont les énergies d'interactions de paires entre atomes de nature i et j . N_A est le nombre d'Avogadro (mol^{-1}) et Z la coordinence du système. R est la constante des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T est la température (K).

En combinant les équations (B1-1-5) on obtient :

$$G_B^\alpha + \Omega(1 - X_B^\alpha)^2 + RT \ln(X_B^\alpha) = G_B^\beta + \frac{2\mathcal{W}_m}{r} \quad (\text{B1-6})$$

Soit :

$$G_B^\alpha - G_B^\beta - \frac{2\mathcal{W}_m}{r} = -\Omega(1 - X_B^\alpha)^2 - RT \ln(X_B^\alpha) \quad (\text{B1-7})$$

Comme on considère une solution diluée, $X_B^\alpha \ll 1$, on peut alors réécrire l'équation (B1-7) :

$$X_B^\alpha = \exp\left(-\frac{-\Omega + G_B^\alpha - G_B^\beta - 2\mathcal{W}_m/r}{RT}\right) \quad (\text{B1-8})$$

De la même façon que l'on a écrit X_B^α (Eq. (B1-9)), on peut aussi déterminer la composition d'équilibre dans la phase α \bar{X}_B^α en considérant une interface planeaire (pas de surpression) :

$$\bar{X}_B^\alpha = \exp\left(-\frac{-\Omega + G_B^\alpha - G_B^\beta}{RT}\right) \quad (\text{B1-9})$$

En combinant les équations (B1-8) et (B1-9), on peut écrire :

$$X_B^\alpha = \bar{X}_B^\alpha \exp\left(\frac{2\mathcal{W}_m}{rRT}\right) \quad (\text{B1-10})$$

Annexe 3 : Préparation des échantillons et conditions d'analyses pour la Microscopie Electronique en Transmission

Traitements thermiques

Les matériaux Cu-5% pdsAg (commerciaux) ont été homogénéisés à 800°C pendant 2h sous atmosphère d'Ag puis trempés à l'eau.

Les différents traitements thermiques de précipitation (2h à 400°C, 30' à 430°C et 15' à 430°C) ont été effectués sous atmosphère d'Ag et suivis d'une trempe à l'eau.

Echantillons pour la microscopie électronique en transmission (MET)

Les échantillons pour le MET ont été préparés à partir de disques carotés de 3mm de diamètre. Ils ont été polis mécaniquement jusqu'à une épaisseur de ~180µm. Puis deux étapes successives ont suivis afin d'affiner encore le matériau :

- amincissement électrolytique avec le Tenupol-5 de Struers (arrêt avant la formation du trou)

Electrolyte : 2/3 méthanol (CH₄O)+ 1/3 acide nitrique (HNO₃)

Condition : V=12 V, T=-30°C

- usinage ionique pour percer l'échantillon avec le PIPS (Precision Ion Polishing System) de Gatan

Température ambiante

3 tours par minute

Angle d'attaque : de 5° à 2° par série de 30 à 15 minutes

Energie du faisceau : de 5 keV à 3 keV par série de 30 à 15 minutes

Les échantillons ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission conventionnelle avec un microscope JEOL ARM 200F et par microscopie électronique en

transmission à balayage analytique (STEM) avec le même microscope fonctionnant avec une tension d'accélération de 200kV.