



HAL
open science

Modélisation de la croissance des structures de Widmanstätten par la méthode des champs de phase

Hocine Lebbad

► **To cite this version:**

Hocine Lebbad. Modélisation de la croissance des structures de Widmanstätten par la méthode des champs de phase. Sciences de l'ingénieur [physics]. SORBONNE UNIVERSITE, 2018. Français. NNT: . tel-02291113

HAL Id: tel-02291113

<https://hal.science/tel-02291113>

Submitted on 18 Sep 2019

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

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



THÈSE DE DOCTORAT

Pour l'obtention du grade de

Docteur de Sorbonne Université

École doctorale 397 : Physique et chimie des matériaux

Modélisation de la croissance des structures de Widmanstätten par la méthode des champs de phase

Hocine LEBBAD

Directeur de thèse : **Alphonse FINEL**

Co-encadrants de thèse : **Benoît APPOLAIRE, Yann LE BOUAR**

Thèse soutenue le 11 décembre 2018 devant un jury composé de :

Sabine DENIS	Professeure des Universités, IJL, Nancy	Présidente
Mathis PLAPP	Directeur de Recherche CNRS, PMC, Palaiseau	Rapporteur
Muriel VÉRON	Professeure des Universités, SIMaP, Grenoble	Rapportrice
Benoît APPOLAIRE	Professeur des Universités, IJL, Nancy	Examineur
Sabine BOTTIN-ROUSSEAU	Maître de Conférences, INSP, Paris	Examinatrice
Alphonse FINEL	Directeur de Recherche ONERA, LEM, Châtillon	Examineur
Ludovic THUINET	Maître de Conférences, UMET, Lille	Examineur

Remerciements

Les thèses, comme toutes les bonnes choses, ont une fin. Et c'est donc avec nostalgie et une pointe de tristesse que j'écris ces quelques lignes.

Tout d'abord, j'aimerais exprimer ma gratitude envers ceux qui ont contribué directement à ce travail de thèse.

Je remercie les membres du jury : Muriel Véron et Mathis Plapp pour avoir accepté d'être rapporteurs, Sabine Denis pour avoir présidé le jury, Sabine Bottin-Rousseau et Ludovic Thuinet pour leurs rôles d'examineurs. Je vous remercie de l'intérêt que vous avez porté à mon travail en acceptant de siéger dans ce jury.

Je remercie mes formidables chefs : Benoît Appolaire, Yann Le Bouar et Alphonse Finel. Je vous remercie tous les trois pour tout le temps que vous m'avez consacré, pour votre considération et pour votre encadrement toujours bienveillant. Ces trois dernières années, je me suis levé tous les matins en étant heureux d'aller au travail et c'est principalement à vous que je le dois. Benoît, je te remercie pour m'avoir fait confiance depuis mon studio au Canada, pour ton humour, pour les heures d'échanges de mail, pour les discussions dans ton bureau, dans le tram ou le métro, et surtout pour m'avoir sensibilisé au vrai **et** au beau. Yann, je te remercie pour ta gentillesse, ta patience et ton extraordinaire tolérance. Je retiendrai que ta porte était toujours ouverte et que j'en suis toujours sorti plus serein qu'en y entrant. Alphonse, merci pour ton inépuisable énergie, ta joie de vivre et ton inspirante passion. Je te remercie pour les longues réunions scientifiques, les répétitions, ton investissement dans ce travail (même quand il s'agissait de m'expliquer les développements basse température, depuis le Japon, à 3 heures du matin). Parce que nos futurs échanges (que j'espère riches) prendront nécessairement une autre forme, je sais d'avance que vous me manquerez beaucoup.

Je remercie aussi Jean-Seb, le chaman de la compilation pour l'installation des 12000 librairies et pour avoir ressuscité mon ordinateur à plusieurs reprises. Je remercie Armelle pour m'avoir donné l'opportunité d'exercer -temporairement pour l'instant- le métier d'enseignant. Je remercie Viviane, Fadoua et Guillaume pour s'être occupés de mes ordres de mission et autres soucis administratifs. Je remercie Mathieu et Fred pour la manip au synchrotron, qui a été une très agréable pause pendant la rédaction du manuscrit. Fred, un

merci particulier pour le touchant discours prononcé pendant la soutenance. Je remercie tous mes co-bureaux au LEM : Amandine, Gader et Juba pour avoir rendu mes journées aussi agréables. Je remercie plus généralement tous les émérites, chercheurs, doctorants, post-doctorants, stagiaires pour les discussions et les milliers d'heures de pause à l'emblématique cafet du LEM. À Matthieu, Juba et Alice, un merci particulier pour votre présence quotidienne pendant ma rédaction de thèse - on aura bien ri. À tous, je vous suis reconnaissant de vous être accommodés de mes défauts - et en particulier mes excès quand il s'agit de chose publique.

Tous ces remerciements illustrent que cette réussite -comme toutes les réussites- n'est pas individuelle. C'est pourquoi je me sens aujourd'hui plus chanceux que fier d'être docteur. Je me sais chanceux d'être né au *bon* endroit, au *bon* moment et du côté de la barrière socio-économique où la vie est plus simple. Je me sais chanceux d'avoir pu bénéficier d'un service public de qualité, d'une insuline gratuite et d'une excellente éducation. J'en profite ici pour rendre hommage tous les enseignants dont j'ai croisé la route : ce travail de thèse est aussi le vôtre. Un merci particulier à Mme Lacavé (5^{ème}D), Mme Castang (2^{nde}12), Mme Barthès (T^{ale}S₂) et M. Cuvellier (MPSI1) pour avoir, à des moments différents de ma vie, dépassé leur rôle de prof. Aux hasards de la naissance et au rôle clé qu'a pu jouer la société, je reconnais aussi la chance que j'ai eu de disposer de l'amour de mes amis et de ma famille.

Je tiens alors à remercier ici mes amis les plus proches. D'abord, ceux qui m'ont accompagné sans discontinuer depuis le lycée Cuvier à Montbéliard. Je pense à la formidable Aurel', à la solaire Justine, à Pitou, Félix, Laurent, Vincent, Kevin, Antoine T., Marie. Mais aussi ceux que je connais depuis moins longtemps : Antoine G., Charles, Léo, Mathilde, Indiana.

Je remercie ma meuf, Zélie, pour ces 5 premières années ensemble. Merci pour ta très grande sensibilité, ton courage et pour les milliers de moments de bonheur partagés entre Paris et Grenoble, Darmstadt et Hamilton, Dublin et Thoune et bientôt : Vancouver.

Enfin, je remercie ma soeur Kattya pour ses qualités de coeur et sa générosité et mes parents pour tous les efforts investis en nous, pour tous les sacrifices faits pour nous, pour nous avoir inlassablement poussé à faire des études et pour votre éducation progressiste, tolérante et ouverte.

Hocine – Paris, 10 janvier 2019

Table des matières

Remerciements	iii
Introduction générale	1
1 Introduction	3
1.1 Historique – Définition	4
1.2 Widmanstätten et propriétés mécaniques	5
1.3 Problème de sélection et sources d’anisotropie	6
1.4 Widmanstätten et études expérimentales de morphologie et croissance	8
1.5 Effet de l’anisotropie de l’énergie d’interface sur la croissance des structures de Widmanstätten	11
1.6 Effet de l’anisotropie de l’énergie élastique sur la croissance des structures de Widmanstätten	11
1.7 Widmanstätten, observations microscopiques et modèles de marches	15
1.8 Conclusion	17
2 Outils de modélisation champ de phase	19
2.1 Formalisme champ de phase	20
2.2 Modèles classiques avec un champ : Allen-Cahn et Cahn-Hilliard	21
2.3 Modèle couplant diffusion et élasticité	22
2.4 Modèle couplant diffusion et élasticité avec anisotropie de l’énergie d’interface	24
2.5 Modèle couplant diffusion et élasticité avec défauts d’interface	25
2.6 Modèle couplant diffusion et élasticité avec viscoplasticité	26
2.7 Allen-Cahn et Cahn-Hilliard avec fluctuations	27
3 Étude à l’échelle mésoscopique de la croissance des structures de Widmanstätten	29
3.1 Rôle de l’élasticité sur la croissance	30
3.2 Application à quelques alliages	51
3.3 Rôle de la plasticité sur la croissance	60
3.4 Conclusion	73

4 Étude de la dynamique des marches	75
4.1 Introduction	76
4.2 Présentation du bruit	77
4.3 Avancée latérale d'une marche (2D)	79
4.4 Dissolution d'un précipité sphérique (2D)	87
4.5 Croissance d'un précipité sphérique (2D)	90
4.6 Conclusion	95
Conclusion & Perspectives	95
A Relations paramètres champ de phase - paramètres physiques	101
B Résolution numérique des équations de champ de phases	103
C Résolution numérique : modèle avec anisotropie de l'énergie d'interface	113
D Allen-Cahn à moyenne du champ constant	115
E Résolution du problème de diffusion autour d'une pointe parabolique	119
F Relier la mobilité à l'amplitude du bruit	125
G Prise en compte de la loi de Vegard : détermination du tenseur de déformation libre	127
H Calculs analytiques : dissolution et croissance d'un précipité	129
Bibliographie	132

Introduction générale

Les alliages métalliques développés pour les applications structurales sont souvent multiphasés. L'arrangement complexe de ces phases constitue la microstructure de l'alliage. Celle-ci joue un rôle essentiel sur ses propriétés mécaniques. Pour les optimiser, il est indispensable de comprendre comment la microstructure apparaît et évolue. Nous nous intéressons dans ce manuscrit à une microstructure en particulier : les structures de Widmanstätten. Ces structures sont observées sur un grand nombre d'alliages métalliques (aciers, laitons, alliages de titane, d'aluminium ...). Elles se caractérisent par leur morphologie aciculaire et leur croissance est pilotée par la diffusion des éléments d'alliage. Malgré un important effort de recherche, les mécanismes de croissance de ces structures restent mal compris. C'est ce qui justifie cette étude. À l'aide de la méthode des champs de phase, nous proposons tout d'abord de simuler la croissance de ces structures à l'échelle mésoscopique. Puis, à une échelle plus fine, nous nous intéressons à la nucléation et la croissance latérale de marches.

Cette thèse a été préparée au Laboratoire d'Étude des Microstructures (LEM), unité mixte de recherches ONERA-CNRS située à Châtillon. Elle a été encadrée par Benoît APPOLAIRE, Alphonse FINEL et Yann LE BOUAR. Elle s'inscrit dans la thématique "Microstructure : morphologie, plasticité, transport" du laboratoire. Les recherches autour de cette thématique ont pour objectif d'étudier l'évolution des microstructures et leur influence sur les propriétés physiques à l'échelle macroscopique¹. Plus précisément, les travaux présentés dans cette thèse prolongent ceux de Maeva COTTURA qui avait développé un modèle permettant d'étudier l'effet du couplage entre diffusion et élasticité (puis diffusion, élasticité et plasticité) sur la dynamique de croissance des structures de Widmanstätten.

Ce manuscrit est composé de 4 chapitres et de 8 annexes.

Dans le chapitre 1, nous proposons une synthèse de l'état de l'art sur les structures de Widmanstätten, leur effet sur les propriétés mécaniques et les mécanismes à l'origine de leur croissance. Nous évoquons ce qui est compris au sujet de ces structures comme leur effet sur les propriétés mécaniques, les relations d'orientations entre les phases, ou encore la cinétique de croissance singulière, linéaire en temps en conditions isothermes. Nous identifions

1. Voir lem.onera.cnrs.fr/

aussi les questions qui font encore l'objet de débats aujourd'hui. La description usuelle de la croissance de ces structures qui s'appuie sur la résolution du problème de diffusion autour d'une pointe parabolique pilotée par la diffusion des éléments d'alliage ne permet pas de prédire à la fois le rayon de courbure de la pointe et sa vitesse. Elle ne permet pas non plus d'identifier l'ingrédient physique à l'origine de l'anisotropie de ces structures. Enfin, elle ne nous renseigne pas sur l'importance de la dynamique de l'interface sur la cinétique globale. Ces problèmes seront alors traités dans les chapitres suivants.

Dans le chapitre 2, nous présentons les modèles champ de phase que nous avons développés et utilisés afin de comprendre ces mécanismes de croissance encore mal compris. Les modèles utilisés dans le chapitre 3 permettent le couplage entre diffusion et mécanique (élasticité et plasticité). Le modèle utilisé dans le chapitre 4 admet une composante stochastique indispensable pour simuler le déplacement des atomes à une échelle plus fine.

Dans le chapitre 3, nous travaillons à l'échelle mésoscopique. Tout d'abord, nous présentons une analyse qualitative dans le but d'appréhender l'importance relative de l'anisotropie de l'énergie élastique, de l'anisotropie de l'énergie d'interface et de la loi de Vegard sur la morphologie et la croissance des structures de Widmanstätten. Puis, nous menons une étude plus quantitative pour un alliage de titane en exploitant les paramètres de maille et les constantes élastiques obtenus expérimentalement. Enfin, puisque les observations expérimentales illustrent que l'interface est incohérente et que de la déformation par relaxation plastique a lieu dans la matrice au cours de la transformation de phase, nous modélisons la présence de dislocations d'accommodation et cette activité plastique dans la matrice. Cependant, l'étude à cette échelle ne peut pas apporter de réponse sur le rôle propre joué par l'interface sur la dynamique globale de croissance. Ce qui justifie une étude à l'échelle plus fine, menée dans le chapitre suivant.

Dans le chapitre 4, pour étudier l'effet de la dynamique propre à l'interface sur la dynamique globale de croissance, nous avons développé un formalisme permettant d'étudier la nucléation et la croissance de marches. L'idée principale consiste à simuler le déplacement des atomes sur un réseau cristallin en exploitant numériquement le frottement sur le réseau de la grille qui apparaît en champ de phase lorsque les interfaces sont abruptes.

Dans les Annexes, sont concentrés les détails techniques sur la méthode des champs de phase et sur la résolution numérique des différents modèles utilisés. Plusieurs descriptions analytiques utilisées dans le manuscrit y sont également présentées.

Introduction

Sommaire

1.1 Historique – Définition	4
1.2 Widmanstätten et propriétés mécaniques	5
1.3 Problème de sélection et sources d’anisotropie	6
1.4 Widmanstätten et études expérimentales de morphologie et croissance	8
1.5 Effet de l’anisotropie de l’énergie d’interface sur la croissance des structures de Widmanstätten	11
1.6 Effet de l’anisotropie de l’énergie élastique sur la croissance des structures de Widmanstätten	11
1.6.1 Un seul précipité	11
1.6.2 Interaction entre les précipités	14
1.7 Widmanstätten, observations microscopiques et modèles de marches	15
1.8 Conclusion	17

1.1 Historique – Définition

De nombreux matériaux présentent plusieurs formes allotropiques (ou cristalline) suivant la température ou la pression auxquelles on les soumet. Le passage d'une forme cristalline à une autre, appelé changement de phase, s'accompagne dans les alliages de la diffusion des espèces chimiques pour peu que la température soit suffisamment élevée. Ces transformations commencent généralement par l'apparition de germes ou précipités délimités par des interfaces qui requièrent qu'on dépasse l'équilibre. Les précipités vont croître sous l'action d'une force motrice associée à la diminution de l'énergie libre¹. Lorsque l'énergie associée aux interfaces est isotrope et que le changement de structure cristalline s'accompagne de déformations élastiques négligeables, les précipités sont sphériques. En revanche, la présence d'une source d'anisotropie, qu'elle soit d'origine interfaciale ou élastique, conduit à l'émergence d'une autre morphologie. Lorsqu'une direction est défavorisée par ces différentes sources possibles d'anisotropie, les précipités croissent sous forme de plaquettes. Deux directions défavorables conduisent généralement à l'apparition d'aiguilles.

Parmi les différentes microstructures générées lors de transformations de phase diffusives, les structures de Widmanstätten sont celles qui présentent les anisotropies morphologiques les plus marquées. Par ailleurs, leur cinétique de croissance est particulière puisqu'elles s'allongent à vitesse constante en conditions isothermes [Simonen, 1972].

Ces structures ont été observées pour la première fois indépendamment par W. Thomson et A. Von Widmanstätten. Ces observations ont été faites sur des fragments de météorites. W. Thomson, minéralogiste, a fait apparaître ses structures en polissant à l'acide nitrique un échantillon de météorite Krasnoïarsk. Ces observations ont été publiées dans la revue Bibliothèque Britannique en 1804 (figure 1.1) [Thomson, 1804]. Von Widmanstätten, collectionneur autrichien, a réalisé le même polissage sur un échantillon de la météorite Hraschina (nickel-fer). La publication des travaux de ce dernier par le directeur de l'institut d'histoire naturelle de Vienne en 1820 trouva un plus large écho. Cette structure prend alors le nom de structure de Widmanstätten. Près de 40 ans plus tard, en 1863, Henry Clifton Sorby, pionnier de la métallographie, observe pour la première fois, sur un échantillon de fonte, une structure de Widmanstätten issue d'un alliage conçu par l'homme [Simonen, 1972].

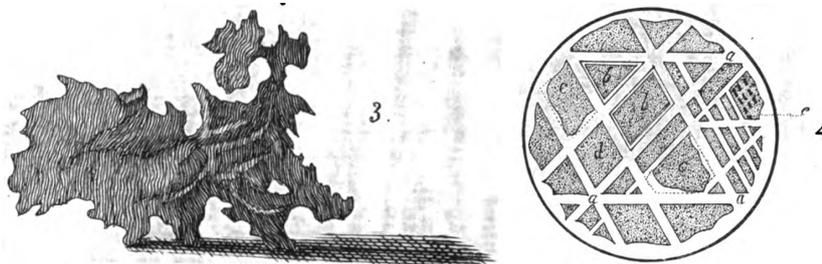


FIGURE 1.1 – Premières illustrations de structures de Widmanstätten [Thomson, 1804]

1. dans des conditions de température et de pression données, ou de tout autre potentiel thermodynamique dépendant des conditions imposées au système.

Historiquement, les structures de Widmanstätten ont donc d'abord suscité un intérêt pour leur beauté et leur caractère extraterrestre. Le développement du progrès technique qu'a permis la Révolution Industrielle et le développement des outils de caractérisation, en particulier la microscopie et les rayons X, ont aidé les métallurgistes à mieux comprendre le lien entre la structure et les propriétés de l'alliage. La volonté d'optimiser les propriétés des alliages métalliques explique alors le regain d'intérêt pour ces structures tout au long du XX^{ème} et en ce début de XXI^{ème} siècle.

1.2 Widmanstätten et propriétés mécaniques

Il est aujourd'hui admis que les traitements thermiques et thermo-mécaniques qu'on fait subir à un alliage façonnent l'arrangement spatial des phases qui le constituent. Cet arrangement, appelé microstructure, affecte les propriétés mécaniques de cet alliage.

C'est en particulier le cas pour les structures de Widmanstätten qui sont l'objet de cette étude. Le lien entre ces structures et les propriétés mécaniques a été principalement documenté sur deux catégories d'alliages : les aciers [Huang et Yao, 1989; Bodnar et Hansen, 1994; Otterberg *et al.*, 1980; Lu *et al.*, 2010] et les alliages de titane [Yoder *et al.*, 1979; Ravichandran, 1991; Evans, 1998; Lütjering, 1998; Filip *et al.*, 2003; Smith *et al.*, 2016].

Il apparait que la compréhension de l'impact des structures de Widmanstätten sur les propriétés mécaniques est limité par la difficulté à caractériser correctement ces structures. Malgré un effort de rationalisation [Tiley *et al.*, 2004], il n'existe pas d'indicateur simple permettant de caractériser des structures. En effet, la fraction volumique de cette microstructure aciculaire, la longueur des plaquettes, l'enchevêtrement de celles-ci, la taille de la colonie de plaquettes, la distance entre chaque plaquette d'une colonie sont autant de caractéristiques difficiles à quantifier et pouvant influencer sur les propriétés mécaniques. Il est en outre difficile d'analyser l'effet d'une de ces caractéristiques sur les propriétés mécaniques en fixant toutes les autres. En particulier, le moyen utilisé pour observer différentes longueurs de plaquettes consiste à modifier le temps de traitement thermique, ce qui a pour conséquence de modifier également la taille des grains. Il est alors impossible de savoir si les modifications en terme de propriétés mécaniques sont dûes à la taille des aiguilles ou des grains.

Dans les aciers, les procédés favorisant une fraction volumique importante de structures de Widmanstätten dans des grains de petites tailles donnent lieu à des alliages avec une meilleure limite d'élasticité, avec une meilleure résistance à la traction (sans doute causée par la taille de grains) mais au détriment de leur ductilité et de leur ténacité à basse température [Lu *et al.*, 2010]. L'observation de faciès de rupture au microscope électronique à balayage a permis de mettre en évidence que la ténacité est d'autant plus faible que l'arrangement microstructural des plaquettes est parallèle. Les colonies de plaquettes parallèles sembleraient favoriser certaines directions de propagation des fissures [Huang et Yao, 1989].

Dans les alliages de titane, les alliages présentant des colonies de Widmanstätten ont

une ténacité faible, d'autant plus réduite que la taille des colonies est grande [Ravichandran, 1991; Filip *et al.*, 2003]. Des simulations permettent de reproduire ces observations et suggèrent en outre de "texturer" l'alliage dans une direction orthogonale à la direction de sollicitation afin d'améliorer les propriétés de résistance en fatigue de l'alliage [Smith *et al.*, 2016].

Le lien entre structures de Widmanstätten et propriétés mécaniques n'est pas solidement établi. Néanmoins, il apparaît qu'en se développant sous forme de colonies, ces structures attribuent à la microstructure globale une ou plusieurs directions particulières qui altèrent les propriétés de résistance en fatigue du matériau.

1.3 Problème de sélection et sources d'anisotropie

Les effets délétères des structures de Widmanstätten sur les propriétés mécaniques ont été à l'origine d'une importante activité de recherche sur les mécanismes de croissance de ces structures. Ces recherches s'inscrivent également dans le contexte plus large de la morphogenèse des microstructures dans les matériaux, et on peut remonter au moins jusqu'aux travaux d'Ivantsov sur les dendrites de solidification comme point de départ d'une réflexion sur le mécanisme de formation de ce type de structure. En effet, l'analogie d'un point de vue cinétique entre structures de Widmanstätten et dendrites a été exploitée très tôt [Zackay, 1962] : sous-jacente dans les travaux pionniers de Zener [Zener, 1945] et Hillert [Hillert, 1957], cette analogie est clairement annoncée dans les travaux de Trivedi [Trivedi et Pound, 1967; Trivedi, 1970]. La majorité des travaux précurseurs s'appuie donc sur la solution qu'Ivantsov proposa en 1947 [Ivantsov, 1947] pour décrire la croissance d'une pointe de dendrite en condition isotherme. Il décrit cette croissance comme celle d'une parabole pilotée par la surfusion du liquide dans un repère mobile. Pour cela, il résout le problème de diffusion thermique autour d'une pointe en faisant l'hypothèse que la température est constante à l'interface, égale à la température de fusion.

Horvay et Cahn [Horvay et Cahn, 1961] ont appliqué ce formalisme à la croissance de structures aciculaires pilotées par la diffusion des éléments d'alliage. Ils font l'hypothèse que la concentration est constante à l'interface et résolvent le problème de diffusion autour de trois géométries : une pointe parabolique (plaquette), un paraboloïde de révolution (aiguille) et d'un paraboloïde elliptique. Pour chaque géométrie, on peut trouver une relation entre le produit de la vitesse de croissance V et du rayon de courbure de la pointe R , le coefficient de diffusion du soluté dans la matrice D et la sursaturation dans la matrice Ω . Cette description a fait l'objet de nombreux débats car elle soulève plusieurs questions.

- La première question concerne son caractère incomplet. En effet, la sursaturation ne permet pas de déterminer à la fois le rayon de la pointe R et la vitesse de croissance V mais renseigne uniquement sur le produit RV . Or, après un état transitoire, les observations expérimentales montrent que le rayon de courbure de la pointe est constant au cours de la croissance. Cela suggère qu'il manque un mécanisme physique à ce formalisme permet-

tant de discriminer un couple de solutions (R,V) parmi l'infinité des couples solutions du problème de diffusion.

Plusieurs modifications de cette description ont été apportées pour répondre à cette question. Zener [Zener, 1945] a le premier compris que l'énergie d'interface pouvait lever l'indétermination : en tenant compte de manière approchée de l'effet Gibbs-Thomson, il fit apparaître d'une part qu'il existe un rayon de courbure en dessous duquel la croissance n'est pas possible, et d'autre part que la dépendance de la vitesse de croissance en fonction du rayon de courbure présente un maximum. Il suggère que la croissance va aussi vite que la diffusion le permet et propose le critère dit de vitesse maximum. Une dizaine d'années plus tard, Hillert [Hillert, 1957] raffine le calcul du champ de diffusion autour de l'extrémité d'une plaquette semi-infinie. La solution qu'il propose est proche de celle de Zener, hormis aux fortes sursaturations. Par la suite, Trivedi proposera de reprendre la solution d'Ivantsov pour prédire la croissance des structures de Widmanstätten [Trivedi, 1970]. Reprenant la démarche initiée par Zener et Hillert, il introduisit de manière approchée l'effet Gibbs-Thomson, mais également une mobilité finie de l'interface, de telle sorte à lever l'indétermination du problème de diffusion. La vitesse maximale prédite, à sursaturation donnée, diffère de celle de Zener et Hillert.

Malgré l'intérêt de ces travaux précurseurs, la prédiction de la vitesse de croissance des structures de Widmanstätten demeure approximative. Nous le verrons plus particulièrement à la section 1.4 où nous passerons en revue un certain nombre d'études expérimentales en regard des prédictions des travaux décrits ci-dessus.

- La deuxième question concerne l'importance relative des différents phénomènes physiques permettant d'expliquer l'anisotropie de la morphologie et de la croissance de ces structures. Pour Ivantsov (puis Trivedi), la forme parabolique de la pointe et la croissance à vitesse constante sont des hypothèses a priori, alors qu'elles doivent résulter d'une théorie proprement prédictive. Dans ce contexte, de nombreux auteurs ont étudié le rôle respectif de l'anisotropie de l'énergie d'interface et de l'énergie élastique sur la morphologie et la croissance des structures de Widmanstätten. Leurs travaux sont présentés dans les sections 1.5 et 1.6.

- La troisième question concerne la validité de ce type de description reposant sur une théorie continue quand la migration de l'interface implique des marches. En effet, dans certains systèmes, des observations en microscopie électronique à transmission montrent que sous certaines conditions, la migration des interfaces procède par la propagation latérale de marches à l'échelle atomique [Weatherly, 1971a]. Il est alors intéressant de se demander dans quelle mesure la dynamique de propagation de marches impacte la dynamique globale de croissance et si elle est compatible avec les descriptions mésoscopiques comparables à celle d'Ivantsov où le mouvement des marches n'est pas résolu. Les travaux s'intéressant à cette question sont décrits dans la section 1.7.

1.4 Widmanstätten et études expérimentales de morphologie et croissance

Plusieurs études expérimentales sur les structures de Widmanstätten ont été menées avec pour objectif d'identifier les relations d'orientation entre la matrice et le précipité ou le plan d'habitat du précipité [Watson et McDougall, 1973; Dahmen, 1982; Ameyama *et al.*, 1992; Furuhashi *et al.*, 1996; Banerjee *et al.*, 1997]. D'autres études encore s'intéressent au lien entre les structures aciculaires et les propriétés mécaniques de l'alliage comme nous avons pu le voir dans la section 1.2.

Dans cette partie, nous nous intéressons aux études portant sur l'analyse à l'échelle mésoscopique de la morphologie et de la cinétique de croissance des structures de Widmanstätten et leur comparaison avec les différentes théories de croissance décrites dans la section précédente. Ces études sont nombreuses et concernent une multitude de systèmes différents : aciers (bainite) [Speich et Cohen, 1960; Rao et Winchell, 1967], alliages de titane Ti-Cr [Aaronson *et al.*, 1960; Aaronson, 1962], alliages à base d'aluminium [Aaronson et Laird, 1968], laitons [Purdy et Malcolm, 1967; Purdy, 1971], aciers (ferrite) [Heckel et Paxton, 1960; Hall *et al.*, 1972; Simonen *et al.*, 1973; Stephens et Purdy, 1974; Guo et Sha, 2004], alliages Ag-Cd [Speich et Mack, 1953; Kostic *et al.*, 1976]. Plusieurs micrographies issues d'alliages différents sont présentées sur la figure 1.2.

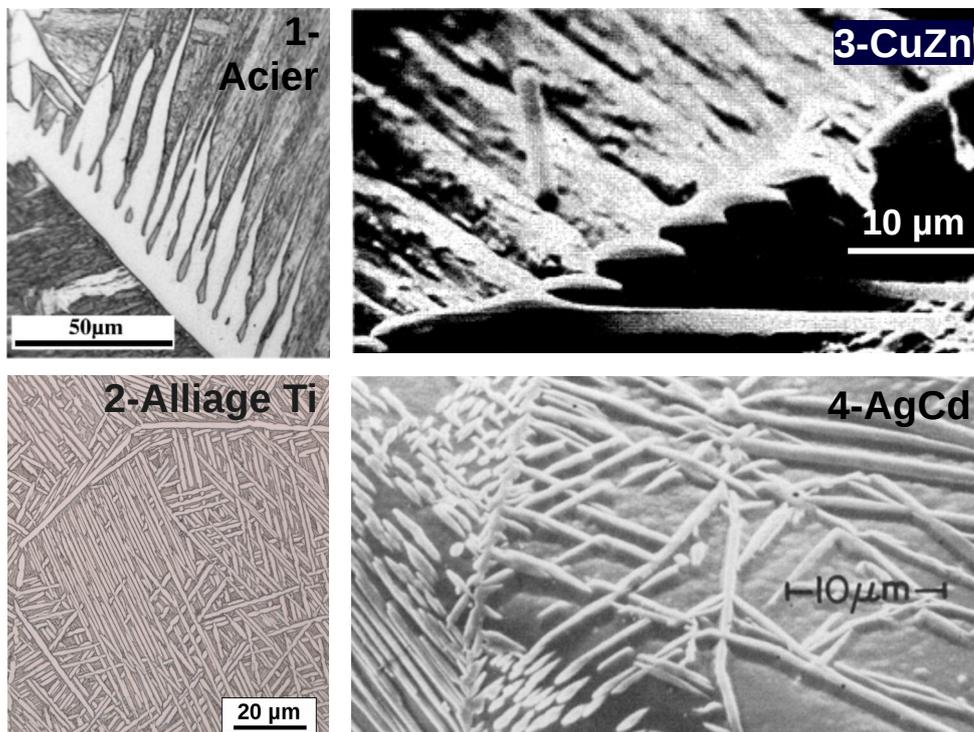


FIGURE 1.2 – Micrographies illustrant des structures de Widmanstätten :1) dans un acier [Cheng *et al.*, 2010] – 2) dans un alliage de Titane [Aeby-Gautier *et al.*] – 3) dans un laiton [Purdy, 1971] – 4) dans un alliage Ag-Cd [Kostic *et al.*, 1976]

La plupart de ces études renseigne sur l'allongement de la plaquette ou de l'aiguille. À chaque fois que l'allongement est mesuré, celui-ci est linéaire en temps, en conditions isothermes. C'est une caractéristique commune à toutes les structures de Widmanstätten. En revanche, les valeurs de la vitesse et de la taille (rayon de courbure de la pointe), et les informations sur la morphologie que l'on peut tirer de ces études posent plus de questions qu'elles n'apportent de réponses en regard des théories existantes.

Plutôt que de présenter de manière exhaustive tous les travaux faisant état de vitesse d'allongement et/ou de rayon de courbure de la pointe, nous proposons d'illustrer à l'aide de trois exemples bien documentés les difficultés expérimentales liées à ces mesures et leur accord avec la description d'Ivantsov. Nous choisissons de comparer les mesures expérimentales à la théorie de croissance d'Ivantsov car, comme nous avons pu le voir dans la section 1.3, les paramètres sur lesquels repose cette théorie sont facilement accessibles à partir des expériences. Les trois exemples étudiés ici concernent la croissance de plaquettes de ferrite dans de l'austénite [Simonen *et al.*, 1973], la croissance de plaquettes de Ag_2Al dans un alliage Al-15%mass Ag [Laird et Aaronson, 1969] et la croissance d'aiguilles de laiton de phase α (hcp) dans une matrice de phase β (cc) [Purdy, 1971].

La comparaison avec la description d'Ivantsov implique de connaître la géométrie au voisinage de la pointe (plaquette ou aiguille), la vitesse d'allongement, le rayon de courbure de la pointe, le coefficient de diffusion du soluté dans la matrice et enfin la sursaturation.

- Sur les 3 exemples étudiés ici, la vitesse d'allongement est mesurée directement. Elle est obtenue en mesurant, à partir d'images de microscopie électronique à balayage, la longueur de la plaquette la plus longue après différents temps de traitement thermique. La mesure de la plaquette la plus longue est nécessaire pour deux raisons : tout d'abord, la plaquette la plus longue correspond à celle dont la nucléation a eu lieu le plus tôt ; ensuite, parce qu'il s'agit d'observations en 2D de plaquettes évoluant en 3D. Mesurer une plaquette qui ne serait pas la plus longue ne permettrait pas d'exclure un artefact lié à la mesure de la taille d'un objet 3D à partir d'une de ses sections par un plan.

- Le rayon de courbure est mesuré directement à partir d'images de microscopie électronique à transmission pour l'exemple du laiton et de l'acier. Pour l'exemple de l'alliage d'aluminium, le rayon de courbure est obtenu de manière indirecte à partir de la vitesse d'allongement et d'épaississement et en supposant la forme parabolique. Au-delà de ces trois exemples, il existe très peu d'articles présentant à la fois la vitesse d'allongement et le rayon de courbure de la pointe car la description d'Ivantsov ayant été supposée exacte, le rayon a souvent été déduit de la vitesse.

- Le coefficient de diffusion varie rapidement avec la température et la composition. Pour le laiton, la valeur du coefficient de diffusion est indiquée dans l'article. Il est à noter que le coefficient de diffusion du zinc dans le cuivre est corrigé pour prendre en compte la non-idéalité de la solution solide. La valeur de cette correction, d'un facteur 4 [Simonen, 1972] ou 13 [Purdy, 1971] a fait l'objet d'une discussion. Pour l'alliage d'aluminium, le coefficient de diffusion est extrait de [Alexander et Slifkin, 1970]. Pour l'acier, des travaux d'Ågren [Ågren, 1986] quantifient le lien entre coefficient de diffusion du carbone dans le

fer et concentration en carbone. Le coefficient de diffusion utilisé pour la comparaison est extrait de ces travaux.

- La sursaturation est extraite directement de l'article pour l'acier et d'autres diagrammes de phase [ASM, 1990] pour l'alliage d'aluminium et le laiton. La valeur de la concentration à l'interface n'a jamais été estimée, il est donc impossible d'avoir des valeurs de la sursaturation réelle.

Il est difficile d'estimer l'erreur relative associée à chaque valeur expérimentale mesurée. En faisant l'hypothèse que la vitesse, le rayon de courbure, le coefficient de diffusion et la sursaturation sont obtenus avec une erreur de 20%, on obtient les points présentés en figure 1.3. L'erreur relative de 20% choisi est bien entendu contestable mais elle permet de mettre les données expérimentales en perspective.

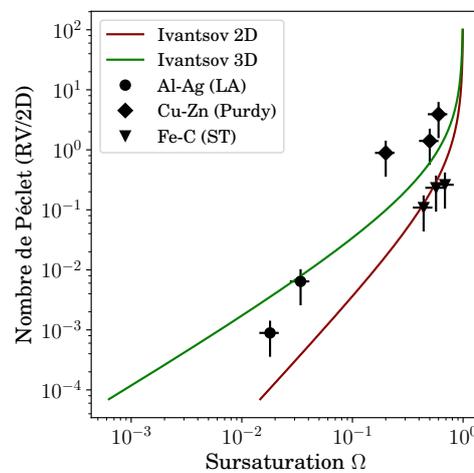


FIGURE 1.3 – Comparaison entre la description de croissance d'Ivantsov et les mesures expérimentales

La figure 1.3 présente le nombre de Péclet en fonction de la sursaturation. La relation entre ces deux grandeurs émerge de la description inspirée d'Ivantsov autour d'une plaquette (ligne rouge) et autour d'une aiguille (ligne verte) (voir E). L'accord entre les solutions d'Ivantsov et les mesures est loin d'être satisfaisant. On peut invoquer à la fois la difficulté de mesurer précisément les grandeurs nécessaires à cette comparaison, mais également la complexité de la morphologie réelle dont ne rend pas compte la théorie d'Ivantsov.

La difficulté de prédire finement les cinétiques et les tailles de croissance des structures de Widmanstätten à partir de descriptions simples et le développement des outils numériques à la fin du XX^{ème} siècle a constitué la principale motivation des études récentes utilisant les modèles et outils numériques pour simuler la croissance des structures de Widmanstätten. Ces études sont présentées dans les sections suivantes et nous renseignent sur l'importance relative de l'anisotropie de l'énergie d'interface (section 1.5) et de l'énergie élastique (section 1.6) sur la morphologie et la croissance anisotropes des structures de Widmanstätten.

1.5 Effet de l'anisotropie de l'énergie d'interface sur la croissance des structures de Widmanstätten

L'étude de l'effet de l'anisotropie de l'énergie d'interface sur la croissance de morphologie aciculaire a fait l'objet d'études récentes [Bhattacharya *et al.*, 2017; Yan *et al.*, 2014; Shi *et al.*, 2012; Loginova *et al.*, 2004]. L'étude la plus emblématique est celle de Loginova *et al.* [Loginova *et al.*, 2004]. Ces auteurs s'intéressent aux mécanismes de croissance des structures de Widmanstätten dans les aciers et se demandent en particulier si la croissance a lieu à partir d'une déstabilisation morphologique au joint de grain décoré de phase α ou bien si les plaquettes apparaissent via un processus de nucléation sympathique. À l'aide d'un modèle champ de phase, ils étudient la croissance de structures aciculaires à partir d'un joint de grain. Soient σ_{\max} et σ_{\min} respectivement la valeur maximale et minimale de l'énergie d'interface en fonction de l'orientation, les auteurs observent qu'il existe une valeur critique γ_{crit} de l'anisotropie définie comme $\sigma_{\max}/\sigma_{\min} = 1 + \gamma$ à partir de laquelle ces structures aciculaires se développent. Cette valeur critique dépend de l'épaisseur d'interface δ du modèle et varie de 10 pour $\delta = 10$ nm à 43 pour $\delta = 2$ nm. L'épaisseur d'interface des systèmes étudiés étant plutôt de l'ordre du nanomètre, cela suggère que les auteurs prédisent une anisotropie de l'énergie d'interface de l'ordre de 100 pour voir apparaître des structures de Widmanstätten. En dessous de cette valeur critique, la perturbation initiale de l'interface disparaît et l'interface devient plate. Avec une amplitude d'anisotropie de l'énergie d'interface plus raisonnable, de l'ordre de l'unité, Shi *et al.* [Shi *et al.*, 2012] observent en revanche que la morphologie du précipité n'est plus aciculaire mais elliptique. Il apparaît alors que la morphologie aciculaire n'est rendue possible que pour des valeurs très élevées de l'anisotropie de l'énergie d'interface. Cela suggère que l'origine des structures de Widmanstätten réside dans un autre ingrédient physique.

1.6 Effet de l'anisotropie de l'énergie élastique sur la croissance des structures de Widmanstätten

Comme l'a proposé récemment Cottura [Cottura, 2013; Cottura *et al.*, 2014], l'anisotropie de l'énergie élastique associée à la transformation semble plus à même d'expliquer la croissance anisotrope des structures de Widmanstätten. Dans un premier temps, nous nous intéressons aux études dont l'objectif est de comprendre la forme d'équilibre ou la dynamique de croissance d'un seul précipité [Shi *et al.*, 2012; Cottura *et al.*, 2014, 2015; Zhang *et al.*, 2015]. Puis, nous résumerons celles qui présentent les interactions entre plusieurs précipités [Shi *et Wang*, 2013; Balachandran *et al.*, 2016].

1.6.1 Un seul précipité

Formes d'équilibre

R. Shi et al. [Shi *et al.*, 2012] se sont intéressés à l'influence de l'état de cohérence à l'interface entre la matrice et le précipité sur les formes d'équilibre de structures de Widmanstätten dans les alliages de titane.

Pour comprendre cette influence, les auteurs ont utilisé un modèle champ de phase. Dans ce modèle, l'énergie libre est la somme d'une énergie élastique et une énergie d'interface. L'énergie élastique est écrite dans le formalisme des petites déformations et les constantes élastiques sont supposées homogènes. L'anisotropie de l'énergie élastique est générée par celle du tenseur de déformation libre. Ce tenseur est calculé à partir du gradient de transformation construit à partir des paramètres de maille des deux phases β (cc) et α (hcp) déduits de la littérature et du mécanisme de transformation $\beta \rightarrow \alpha$. Ce mécanisme, décrit par Burgers [Burgers, 1934], consiste en une déformation homogène de la maille β en maille α et en une rotation de corps solide de $5,26^\circ$ afin que les plans et les directions denses des deux phases soient alignés. La construction du tenseur ne prend pas en compte le petit déplacement d'atomes (*shuffle*) ayant lieu pendant la transformation. Avec un tel tenseur, la forme d'équilibre du précipité simulé admet un plan d'habitat éloigné de 8° par rapport à celui observé expérimentalement, c'est-à-dire le plan [-11,-13,11]. D'autres tenseurs de déformation libre sont ensuite construits pour tenir compte de la perte de cohérence à l'interface. Expérimentalement, 3 types de défauts sont observés aux interfaces : les dislocations de type a, les dislocations de type c et des marches. Le gradient de transformation F_0 sur lequel repose le tenseur de déformation libre est successivement remplacé par $F_C F_0$, $F_A F_C F_0$ puis $F_S F_A F_C F_0$ pour considérer respectivement les dislocations de type c, puis les dislocations de type a et de type c et enfin les 3 défauts d'interface. Le gradient de transformation F_C rend compte de la présence de dislocations de type c. Il en va de même pour F_A avec les dislocations de type a et F_S avec les marches.

Cette description de la perte de cohérence de l'interface met en évidence à la fois une forte diminution de l'énergie élastique en présence de défauts et une meilleure prédiction du plan d'habitat. En effet, la forme d'équilibre du précipité présentant les 3 types de défauts d'interface se trouve dans un plan d'habitat éloigné de moins d'un degré du plan d'habitat expérimental [-11,-13,11].

Cette étude illustre donc l'importance de l'anisotropie de l'énergie élastique et de l'état de cohérence de l'interface sur la sélection du plan d'habitat d'un précipité. Elle montre en outre qu'une partie significative de l'énergie élastique est relaxé en présence de défauts à l'interface. Selon les auteurs, cette approche couplée à des mesures précises de la structure d'interface permettrait à terme de déduire la taille critique à partir de laquelle le précipité subsiste. Il est à noter que cette étude ne présente aucune taille (rayon de courbure de la pointe, épaisseur du précipité ...) et n'aborde pas l'effet de l'élasticité sur la dynamique de croissance.

Dynamique de croissance

Plusieurs autres études traitant de l'effet de l'élasticité sur la dynamique de croissance ont cependant été menées [Fleck *et al.*, 2010; Pilipenko *et al.*, 2008]. Cottura *et al.* [Cottura *et al.*, 2014] ont développé un modèle champ de phase permettant de coupler diffusion et élasticité. Dans ce modèle, l'énergie d'interface est isotrope et les constantes élastiques sont supposées homogènes et isotropes. L'anisotropie est entièrement portée par le tenseur de déformation libre.

Dans un premier temps, les auteurs ont choisi d'étudier l'effet d'un tenseur générique qui favorise la croissance dans une unique direction. Les simulations montrent que l'allongement a lieu linéairement en temps, ce qui est caractéristique de la croissance des structures de Widmanstätten. Par ailleurs, une mesure des rayons de courbure de la pointe pour plusieurs conditions initiales différentes révèle que le rayon est nettement plus sensible aux variations de l'amplitude du tenseur de déformation libre qu'à celles de la sursaturation dans la matrice. Par ailleurs, l'analyse des champs de concentration au voisinage de la pointe met en évidence que l'interface est à l'équilibre local.

Dans un deuxième temps, les auteurs ont étudié d'autres tenseurs de déformation libre. Ils traduisent le changement de structure cristallographique observé dans des aciers et des alliages de titane. Ils sont déduits des mécanismes de transformation et des paramètres de maille des différentes phases. Pour chacun de ces tenseurs, l'énergie élastique d'une plaquette infiniment fine en fonction de l'orientation permet de distinguer les directions où la croissance est énergétiquement la plus favorable. Ces directions sont proches de celles observées expérimentalement.

Ce modèle a été réutilisé avec pour objectif de prédire la vitesse de croissance d'une pointe de ferrite qui croît dans de l'austénite dans un alliage binaire Fe-C [Zhang *et al.*, 2015]. Le choix des paramètres physiques comme les constantes élastiques, le coefficient de diffusion du carbone dans le fer et les paramètres de maille correspondent au système étudié. L'énergie libre chimique choisie pour ce modèle consiste en l'interpolation de deux énergies de Gibbs de l'austénite et de la ferrite déduites expérimentalement via Calphad. Les simulations rendent compte de la morphologie aciculaire et le rapport d'aspect des plaquettes simulés (environ 15) est plus proche du rapport d'aspect expérimental (entre 10 et 100) qu'avec une anisotropie portée sur l'énergie d'interface (le rapport d'aspect est alors d'environ 2). La vitesse de croissance simulée est dix fois plus grande que celle observée expérimentalement, contrairement à ce qu'affirment les auteurs. Cependant, certains choix de paramètres sont discutables au regard de l'ambition affichée par les auteurs d'appliquer le modèle de Cottura à un système réel : l'énergie d'interface est fixée à 1 J/m^2 , les boîtes de simulation sont de très petites tailles (200 noeuds sur 100) et les vitesses d'allongement et d'épaississement ne sont pas cohérents avec la forme parabolique des pointes simulées.

Un des arguments utilisés dans la littérature pour négliger l'élasticité comme principale source d'anisotropie est l'annihilation supposée de cette anisotropie par la plasticité. En effet, au voisinage de la pointe, les contraintes sont élevées ce qui suggère une relaxation

par déformation plastique. À l'aide d'un modèle permettant de coupler diffusion, élasticité et plasticité isotrope, Cottura et al. [Cottura *et al.*, 2015] ont étudié l'effet d'une activité plastique dans la matrice sur la dynamique de croissance. L'énergie d'interface est supposée isotrope et l'anisotropie est de nouveau portée par le tenseur de déformation libre, choisi générique. Trois simulations sont alors comparées : sans plasticité, avec plasticité en introduisant une longueur caractéristique intrinsèque à la plasticité et avec plasticité en supposant cette longueur nulle. Dans les trois cas présentés, l'avancée de la pointe procède linéairement en temps après un régime transitoire. L'intégration de la plasticité au modèle ne modifie pas qualitativement la morphologie et la croissance de la pointe. Dans le détail, en présence de plasticité, les pointes sont plus larges et avancent plus lentement. Ce travail souligne indirectement l'importance de l'anisotropie de l'énergie élastique sur la dynamique de croissance.

1.6.2 Interaction entre les précipités

Les structures de Widmanstätten étant très anisotropes, l'étude d'un seul précipité permet a priori d'identifier, pour l'essentiel, l'importance relative des ingrédients physiques permettant d'expliquer la croissance de ces structures.

Une fois ces ingrédients identifiés, il est possible d'étudier l'interaction entre les précipités. En particulier, dans les alliages de titane, l'arrangement spatial des plaquettes de Widmanstätten de phase α modifient les propriétés de résistance en fatigue de l'alliage (section 1.2). Plusieurs auteurs se sont donc intéressés à l'interaction entre les précipités de phase α dans les alliages de titane.

Dans ces alliages, il existe 12 variants cristallographiques différents pour les précipités de phase α . Un modèle champ de phase a été développé pour étudier l'effet de la précontrainte et la pré-existence de lamelles α sur la sélection de variants dans un alliage TA6V [Shi et Wang, 2013]. Ce modèle repose sur 15 paramètres d'ordre, dont 12 pour chacun des variants de la phase α , un champ correspondant à la matrice et deux champs de concentration correspondants chacun à un élément d'alliage (aluminium et vanadium). Dans la première phase de la transformation, la nucléation est modélisée à l'aide d'un bruit de Langevin sur les lois d'évolution, le précipité est supposé cohérent avec la matrice et l'énergie d'interface isotrope. Dans les phases de croissance et de coalescence, la précipité est supposé incohérent et l'énergie d'interface anisotrope. L'incohérence à l'interface entre le précipité et la matrice se traduit dans l'écriture du modèle par un tenseur de déformation libre différent.

Les simulations montrent que certains variants cristallographiques subsistent alors que d'autres disparaissent en fonction de la déformation appliquée au système (direction et amplitude de sollicitation). Cela s'explique par le fait que l'orientation de la déformation appliquée favorise énergétiquement certains variants par rapport à d'autres. Les auteurs calculent l'énergie d'interaction entre un variant et la déformation appliquée. Pour certaines orientations de la déformation appliquée, cette énergie change de signe avec la cohérence du précipité et est modifiée par la pré-existence d'une plaquette α . Cela rend difficile la

prédiction de la sélection de variant par un calcul analytique a priori. Les auteurs concluent que la pré-existence d'une plaquette α favorise la nucléation sur certains sites de précipités α secondaires, modifiant alors la texture de l'alliage. Cette nucléation favoriserait la croissance de deux autres variants, faisant ainsi apparaître des microstructures en forme de triangles observées expérimentalement. L'élasticité permet donc d'expliquer ces microstructures en forme de triangles [Balachandran *et al.*, 2016; Settefrati, 2012]. Par ailleurs, il existe une étude montrant que la structure de défauts aux joints de grains modifie la sélection de variants cristallographiques [Qiu *et al.*, 2016].

Les études présentées dans les sections 1.5 et 1.6 ont montré l'effet de l'anisotropie de l'énergie d'origine interfaciale et élastique sur la morphologie et la croissance des structures de Widmanstätten. Cependant, les études menées à cette échelle ne permettent pas d'appréhender le rôle joué par la nucléation et la croissance de marches sur la dynamique globale de croissance. Ces travaux sont présentés dans la section suivante.

1.7 Widmanstätten, observations microscopiques et modèles de marches

L'importance relative de la dynamique de propagation de marches à l'interface sur la dynamique globale de croissance est encore une question ouverte aujourd'hui.

Lorsque la force motrice associée à la transformation est suffisamment importante, la croissance s'effectue orthogonalement à la direction de croissance. En dessous d'une certaine valeur, la croissance s'effectue latéralement via la propagation de marches. La valeur de cette force motrice critique a été calculée par Cahn [Cahn, 1960]. Des observations expérimentales vont dans le sens de cette description. Des échantillons de laiton γ/β ont été obtenus après des traitements thermiques à deux températures différentes (390 °C et 400 °C) [Stephens *et al.*, 1988]. Des observations en microscopie électronique à transmission ont mis en évidence les deux mécanismes de croissance des précipités de phase γ : alors que la croissance est normale dans l'alliage maintenu à 400 °C (forte sursaturation), elle met en jeu la propagation latérale de marches à 390 °C (sursaturation plus faible).

Dans le cas des structures de Widmanstätten, la présence de marches a été observée en particulier à l'interface entre des plaquettes de phases γ et γ' et la matrice dans des alliages Al-15%mass Ag [Laird et Aaronson, 1969] et Al-4%mass Cu [Weatherly, 1971b] ainsi qu'entre des plaquettes de ferrite et l'austénite dans des aciers à 0,11 et 0,41% en masse de carbone [Kinsman *et al.*, 1975]. Du point de vue de la cinétique, l'allongement est toujours linéaire en temps [Laird et Aaronson, 1969] et une mesure fine permet d'identifier le passage de chacune des marches. Pour la morphologie, les images au microscope électronique à transmission montrent que les plaquettes possèdent une interface facetée (figure 1.4) témoignant de l'importance de la nucléation, de la croissance et du regroupement de marches.

Ces observations ont suscité une interrogation sur la validité des descriptions précé-

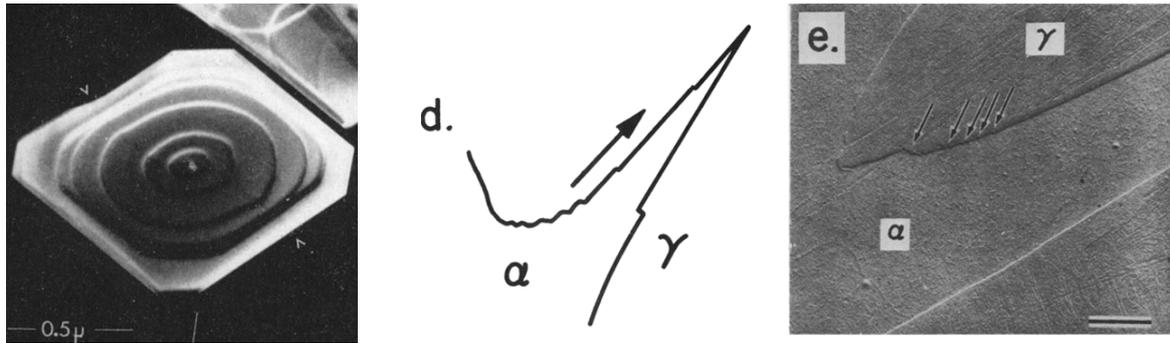


FIGURE 1.4 – Gauche : Illustrations de marches en cours de dissolution sur une plaquette θ' dans un alliage Al-4%mass Cu [Weatherly, 1971a] – Centre : Illustration du mécanisme de croissance d'une structure de Widmanstätten via la présence de marches [Kinsman *et al.*, 1975] – Droite : Image de microscopie à transmission d'un acier Fe-15%mass C illustrant ce même mécanisme [Kinsman *et al.*, 1975]

dentes de la croissance des structures de Widmanstätten (section 1.3), au moins pour les systèmes où des marches sont systématiquement observées. En effet, une hypothèse des approches d'Ivantsov ou d'Horvay et Cahn est que la concentration est constante à l'interface. La correction de Trivedi fait l'hypothèse d'une concentration inhomogène à l'interface, pour prendre en compte la courbure de l'interface et la cinétique propre à l'interface. Mais ces approches ignorent la géométrie particulière d'une marche qui, en modifiant localement le flux de soluté, modifie la cinétique de croissance.

De nouvelles descriptions ont alors émergé pour prendre en compte la présence de marches. Le premier modèle développé est d'autant plus valable que les valeurs du nombre de Péclet sont faibles. Afin de simplifier le traitement analytique, Jones et Trivedi [Jones et Trivedi, 1971] relient la sursaturation dans la matrice au produit de la vitesse de propagation de l'interface et de la hauteur d'une marche. Pour cela, ils expriment la vitesse de propagation d'une marche en faisant un bilan de soluté d'une part et en supposant cette vitesse proportionnelle à la différence entre la concentration à la base de la marche et la concentration d'équilibre en soluté. Ces deux expressions sont alors combinées pour ne plus dépendre de la concentration à la base de la marche. L'expression nouvellement obtenue dépend d'un gradient de concentration, dont la valeur est obtenue en résolvant le problème de diffusion autour d'une marche dans un repère mobile. Le modèle permet alors de prédire une vitesse de croissance, en supposant la hauteur de marche et la sursaturation connue. Les auteurs constatent un bon accord entre des mesures de vitesse [Laird et Aaronson, 1969] et leur modèle. Le rapport entre les vitesses mesurées et prédites sont de l'ordre de 2. Cependant, il faut noter que la vitesse calculée dépend d'un certain nombre de paramètres qui ne sont pas discutés pour la comparaison avec les mesures expérimentales.

Atkinson [Atkinson, 1981] s'affranchit de l'hypothèse des petits nombres de Péclet en résolvant le problème de diffusion à l'aide de transformées de Fourier.

Plus récemment, Hoyt a repris les idées à la base du modèle d'Atkinson pour le résoudre numériquement en reformulant le problème sous forme intégro-différentielle [Hoyt, 2013].

Si la comparaison de la cinétique de croissance prédite ainsi s'avère satisfaisante pour un alliage Al-Ag, il n'en est pas de même pour un acier. Une des raisons invoquées pour expliquer ce mauvais accord est le fait que l'interaction élastique entre les différentes marches n'est pas prise en compte.

Lorsque l'interface est cohérente, le désaccord entre le paramètre de maille de la matrice et du précipité peut être représenté par une répartition uniforme de dislocations coin dont le vecteur de Burgers est colinéaire au plan de la terrasse [Brown *et al.*, 1991; Dryden *et al.*, 1991]. Cette description permet de calculer une force d'interaction élastique qui rend possible une diffusion locale de soluté [Bréchet *et al.*, 1989], qui est de nature à faciliter la nucléation de marches et la création de *superledges*, des marches dont la hauteur est supérieure à une distance interatomique. Des simulations numériques [Enomoto et Hirth, 1996] ont permis d'identifier les conditions pour lesquelles les marches avancent à vitesse constante et les conditions d'apparition de *superledges*. Ces conditions sont complexes et dépendent du champ de concentration au voisinage des marches qui est impacté par les champs élastiques.

1.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons proposé une synthèse de l'état de l'art sur les structures de Widmanstätten. Après avoir décrit ces structures, les conditions de leur découverte et leur effet sur les propriétés mécaniques des alliages, nous avons mis en évidence que les mécanismes de croissance de ces structures étaient mal compris. En particulier, la description usuelle de ses structures ne permet pas de prédire à la fois le rayon de courbure de la pointe et la vitesse de croissance. Elle ne prend pas non plus en compte les champs élastiques qui résultent de la coexistence de plusieurs structures cristallographiques entre elles. Par ailleurs, les rôles respectifs joués par l'anisotropie de l'énergie d'origine élastique et interfaciale font encore l'objet de débats aujourd'hui. Enfin, à une échelle plus fine, l'effet sur la croissance globale de la nucléation et la croissance de marches, souvent observées expérimentalement pendant la croissance des structures de Widmanstätten, reste incertain.

Pour tenter de répondre à toutes ces questions, nous avons développé et utilisé des modèles champ de phase qui seront présentés dans le chapitre suivant. Puis, nous présenterons nos travaux à l'échelle mésoscopique d'une part, et à une échelle plus fine d'autre part.

Outils de modélisation champ de phase

Sommaire

2.1 Formalisme champ de phase	20
2.2 Modèles classiques avec un champ : Allen-Cahn et Cahn-Hilliard	21
2.3 Modèle couplant diffusion et élasticité	22
2.4 Modèle couplant diffusion et élasticité avec anisotropie de l'énergie d'interface	24
2.5 Modèle couplant diffusion et élasticité avec défauts d'interface	25
2.6 Modèle couplant diffusion et élasticité avec viscoplasticité	26
2.7 Allen-Cahn et Cahn-Hilliard avec fluctuations	27
2.7.1 Dynamique non-conservative	27
2.7.2 Dynamique conservative	27

L'objectif de ce chapitre est de présenter l'ensemble des outils utilisés dans les chapitres 3 et 4. Après une courte présentation du formalisme champ de phase, nous présenterons les modèles classiques de dynamique dissipative d'un champ. Puis, nous présenterons les modèles développés permettant de coupler diffusion et élasticité avec ou sans modes de relaxation par déformation plastique. La dernière section sera enfin consacrée à la description de modèles stochastiques. Le modèle avec un champ non conservé a été utilisé pour étudier la propagation de marches à une échelle plus fine dans le dernier chapitre.

2.1 Formalisme champ de phase

Les alliages métalliques sont souvent multiphasés. L'arrangement complexe de ces phases, c'est-à-dire leur fraction volumique, leur distribution de taille, leur morphologie, leur position relative constitue la microstructure de l'alliage. Les hétérogénéités structurelles et de composition qui constituent la microstructure évoluent lors de l'élaboration de l'alliage. Elles conditionnent les propriétés de cet alliage et s'avèrent difficiles à contrôler. Cela justifie l'émergence d'une forte activité de recherche pour simuler l'évolution de ces microstructures. Puisque l'échelle caractéristique de ces structures est l'échelle mésoscopique, de nombreux modèles à cette échelle ont été développés.

Une première approche consiste à utiliser des modèles aux interfaces abruptes. Les phases sont séparés par une interface dont la vitesse est calculée à chaque instant comme la condition limite d'un problème. Cela implique de connaître à chaque temps la position de l'interface. Cela est coûteux numériquement, en particulier lorsque les interfaces sont nombreuses ou pour faire des simulations en 3 dimensions.

Pour pallier entre autres à cette difficulté, le formalisme champ de phases s'est développé ces 30 dernières années. De nombreux articles de revue existent à ce sujet [Qin et Bhadeshia, 2010; Singer-Loginova et Singer, 2008; Emmerich, 2008; Chen, 2002; Steinbach, 2009; Thornton *et al.*, 2003; Moelans *et al.*, 2008; Finel *et al.*, 2010; Asta *et al.*, 2009]. Le champ de phase est une approche aux interfaces diffuses. Dans ce contexte, la microstructure est décrite à l'aide de variables qui sont des fonctions continues de l'espace et du temps. L'interface n'est plus une singularité, mais se caractérise par une variation importante mais continue des champs. Les variables décrivant la microstructure peuvent être conservées (c'est le cas de la composition) ou non-conservées (c'est le cas des variables relatives à la structure locale de la microstructure).

Le cadre thermodynamique sur lequel repose cette approche est versatile et permet d'effectuer facilement des couplages multiphysiques. L'énergie libre mésoscopique du système est une fonction des champs qui constituent la microstructure. Cette énergie dépend des ingrédients pris en compte par le modèle et peut être par exemple de nature chimique, élastique, d'interface, électrostatique, magnétique.

Enfin, les champs évoluent de manière à minimiser l'énergie libre du système. Cette évolution est décrite par l'équation d'Allen-Cahn (équation 2.2) pour les champs non-conservés [Allen et Cahn, 1979] et Cahn-Hilliard (équation 2.3) pour les champs conservés [Cahn et

Hilliard, 1958].

Les modèles champ de phase ont été utilisés en science des matériaux dans des contextes très variés. À titre d'exemples, ils ont été utilisés en solidification, pour étudier des transformations de phase à l'état solide, la croissance de grains, les transformations de phase dans les films minces, la propagation des fissures ou encore l'électromigration.

Le champ de phases présente néanmoins certaines limites. Les simulations permettent de reproduire des microstructures complexes ou de mettre en évidence l'importance de certains mécanismes sur l'évolution microstructurale, mais il existe peu de comparaisons quantitatives fines avec les observations expérimentales, en particulier sur les cinétiques de croissance. Malgré le développement des machines de calculs, les calculs en 3 dimensions restent limités à environ 500^3 noeuds avec un nombre de champs limités. Enfin, l'épaisseur d'interface des simulations est souvent bien supérieure à celle des systèmes réels, ce qui peut donner lieu à des interactions non-physiques. Une méthode permettant de faire du champ de phase avec des interfaces abruptes (et donc une épaisseur d'interface plus proche des systèmes réels) a récemment été développée [Finel *et al.*, 2018].

2.2 Modèles classiques avec un champ : Allen-Cahn et Cahn-Hilliard

La construction d'un modèle champ de phase repose sur la définition d'un ou plusieurs champs qui permettent de définir la microstructure, d'un cadre thermodynamique associé à ces champs et de lois permettant à ces champs d'évoluer dans le temps, dans l'optique de réduire l'énergie libre du système. L'étude d'un système biphasé implique l'introduction d'au moins un champ $\Psi(\mathbf{x}, t)$. La fonctionnelle d'énergie libre la plus simple rendant possible la présence d'une interface avec une épaisseur et une énergie fixe donnée est définie par :

$$F[\Psi] = \int_V f(\Psi) + \frac{\lambda}{2} |\nabla\Psi|^2 dV \quad (2.1)$$

Le lien entre les paramètres W et λ de cette fonctionnelle et les paramètres physiques de l'interface (énergie et épaisseur) est présenté dans l'annexe A. Par la suite, on appellera f la fonction définie par $f(\Psi) = W \Psi^2 (1 - \Psi)^2$.

Du point de vue de la dynamique de Ψ , la description d'une transformation de phase implique des quantités qui ne sont pas conservées lors de la transformation car elles ne sont pas soumises à une loi de conservation. Par exemple, dans le cas de la précipitation, le champ associé à la présence de chacune des phases n'est pas conservé car la fraction de phase de chacune des phases n'est pas conservée. La dynamique dissipative la plus simple d'un tel champ est décrite par l'équation d'Allen-Cahn [Allen et Cahn, 1979] :

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -L \frac{\delta F}{\delta\Psi} \quad (2.2)$$

Dans cette équation, $\frac{\delta F}{\delta \Psi}$ est la force motrice associée à cette transformation et L est une mobilité reliée à un temps caractéristique d'évolution du champ Ψ .

La description d'une transformation de phase implique également des quantités soumises à une loi de conservation. C'est le cas par exemple de la concentration en soluté. La dynamique dissipative d'un tel champ est décrite par l'équation de Cahn-Hilliard [Cahn et Hilliard, 1958] :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \nabla \cdot \left(M(\Psi) \nabla \frac{\delta F}{\delta \Psi} \right) \quad (2.3)$$

La variation de Ψ est ici pilotée par le flux proportionnel au gradient de $\frac{\delta F}{\delta \Psi}$. Dans le cas général, la mobilité M est dépendante du champ Ψ [Bronchart *et al.*, 2008].

2.3 Modèle couplant diffusion et élasticité

Le modèle présenté ici permet d'introduire un couplage entre la diffusion et l'élasticité. Dans cette étude, nous ne considérons que deux phases que nous appelons matrice et précipité. La microstructure est décrite par des champs continus $\varphi(\mathbf{x}, t)$, $c(\mathbf{x}, t)$ et $u(\mathbf{x}, t)$. Le paramètre d'ordre non-conservé $\varphi(\mathbf{x}, t)$ permet de discriminer la matrice (où $\varphi(\mathbf{x}, t) = 0$), du précipité (où $\varphi(\mathbf{x}, t) = 1$), de l'interface (où $0 < \varphi < 1$). Le champ de concentration $c(\mathbf{x}, t)$ traduit la présence de soluté, c'est donc un champ conservé. Enfin, le champ $u(\mathbf{x}, t)$ est un champ de déplacement, associé à la déformation par la relation $\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$, dans le formalisme des petites déformations.

Fonctionnelle d'énergie libre

Le modèle repose sur une fonctionnelle d'énergie libre qui est la somme de trois contributions : f_{ch} , f_{int} et f_{el} . Cette fonctionnelle vaut :

$$F[c, \varphi, \varepsilon] = \int_V dV (f_{\text{ch}} + f_{\text{int}} + f_{\text{el}}) \quad (2.4)$$

- La contribution chimique f_{ch} traduit le paysage énergétique constitué de deux minima aux concentrations d'équilibre c_m dans la matrice et c_p dans le précipité. Le comportement est parabolique au voisinage de ces concentrations et l'interpolation entre les deux phases est effectuée grâce au polynôme d'interpolation $h(\varphi) = 3\varphi^2 - 2\varphi^3$.

$$f_{\text{ch}}(c, \varphi) = \frac{1}{2} K \left[c - c_p - (c_p - c_m) h(\varphi) \right]^2 \quad (2.5)$$

- La contribution de l'interface f_{int} permet de pénaliser énergétiquement la présence d'une interface. Les paramètres W et λ utilisés dans f_{int} peuvent être reliés à l'énergie d'interface σ_{int} et l'épaisseur d'interface δ du système (voir annexe A).

$$f_{\text{int}}(\varphi) = W\varphi^2(1 - \varphi)^2 + \frac{\lambda}{2}|\nabla\varphi|^2 \quad (2.6)$$

- La contribution de l'élasticité f_{el} vaut, dans le formalisme des petites déformations :

$$f_{\text{el}}(\varphi, \underline{\underline{\varepsilon}}) = \frac{1}{2} \underline{\underline{\varepsilon}}_{\text{el}}(\varphi) : \underline{\underline{C}} : \underline{\underline{\varepsilon}}_{\text{el}}(\varphi) \quad (2.7)$$

où $\underline{\underline{C}}$ correspond au tenseur d'ordre 4 des constantes élastiques et $\underline{\underline{\varepsilon}}_{\text{el}}$ au tenseur d'ordre 2 des déformations élastiques.

Dans l'ensemble de l'étude, les constantes élastiques sont choisies homogènes. La déformation totale $\underline{\underline{\varepsilon}}$ est la somme de la déformation élastique $\underline{\underline{\varepsilon}}_{\text{el}}$ et d'une déformation libre $\underline{\underline{\varepsilon}}^*$. La déformation libre $\underline{\underline{\varepsilon}}^*$ traduit le changement de structure cristallographique. Elle est un ingrédient important du modèle car elle porte l'essentiel de l'anisotropie de l'énergie élastique. Dans ce modèle, la matrice est choisie comme référence. Par conséquent, la déformation libre dans la matrice $\underline{\underline{\varepsilon}}_{\text{mat}}^* = 0$. Soit $\underline{\underline{\varepsilon}}_{\text{prec}}^*$ le tenseur de déformation libre dans le précipité. Alors la déformation libre $\underline{\underline{\varepsilon}}^*(\varphi)$ s'exprime par interpolation des déformations libres de la matrice et du précipité et vaut donc :

$$\underline{\underline{\varepsilon}}^*(\varphi) = h(\varphi) \underline{\underline{\varepsilon}}_{\text{prec}}^* \quad (2.8)$$

Cette description implique que le paramètre de maille de chacune des phases a une valeur constante, indépendante de la concentration en soluté. C'est l'hypothèse que nous avons faite dans la majorité de nos travaux. Mais pour prendre en considération la loi de Vegard, nous avons modifié l'expression du tenseur de déformation qui admet dans ce cas précis une dépendance en φ et une dépendance linéaire en concentration. Celui-ci s'exprime :

$$\underline{\underline{\varepsilon}}^*(\varphi, c) = h(\varphi) \underline{\underline{\varepsilon}}_{\text{prec}}^* + (1 - h(\varphi)) \underline{\underline{\varepsilon}}_{\text{mat}}^* + \beta_{\text{mat}} (1 - h(\varphi)) c \underline{\underline{I}} + \beta_{\text{prec}} h(\varphi) (1 - c) \underline{\underline{I}} \quad (2.9)$$

où $\underline{\underline{I}}$ est le tenseur identité. Les coefficients β_{mat} et β_{prec} feront l'objet d'une discussion au moment de l'utilisation du modèle. La relation entre cette expression du tenseur de déformation libre et les coefficients de la loi de Vegard est présentée dans l'Annexe G.

Lois d'évolution

Le modèle est dissipatif : les champs φ , c et $\underline{\underline{\varepsilon}}$ évoluent de manière à diminuer l'énergie libre du système. Ces lois d'évolution sont écrites suivant un schéma semi-implicite, dans l'espace de Fourier.

Le champ non-conservé φ évolue selon une équation de relaxation classique :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -L \frac{\delta F}{\delta \varphi} \quad (2.10)$$

où L est un coefficient cinétique, supposé constant.

L'évolution du champ de concentration est pilotée par le flux proportionnel au gradient du potentiel chimique :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left(M \nabla \frac{\delta F}{\delta c} \right) \quad (2.11)$$

où M est un coefficient cinétique, supposé constant.

Puisque nous étudions une transformation pilotée par la diffusion, il est indispensable que le coefficient cinétique associé au champ de concentration M soit bien inférieur à celui associé au champ de phase φ , L . Nous faisons également l'hypothèse que les champs φ et c évoluent très lentement par rapport aux champs mécaniques. L'équilibre mécanique statique est alors résolu à chaque pas de temps grâce à un algorithme de point fixe.

$$\nabla \cdot \frac{\delta F}{\delta \underline{\underline{\varepsilon}}} = 0 \quad (2.12)$$

2.4 Modèle couplant diffusion et élasticité avec anisotropie de l'énergie d'interface

L'importance relative des différentes sources d'anisotropie permettant d'expliquer la croissance des structures de Widmanstätten est encore débattue dans la littérature, comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent. Cette étude se concentre principalement sur le rôle de l'anisotropie de l'énergie élastique. Néanmoins, nous avons introduit pour certains calculs de l'anisotropie sur l'énergie d'interface. Pour cela, le modèle décrit dans la section 2.3 a été modifié. La contribution de l'interface à la fonctionnelle d'énergie libre devient alors :

$$f_{\text{int}}(\varphi) = W \varphi^2 (1 - \varphi)^2 + \frac{1}{2} \left[\lambda_x \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + \lambda_y \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 + \lambda_z \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 \right] \quad (2.13)$$

Le détail du calcul est présenté dans l'Annexe C. Cette description permet de définir une interface dont l'énergie ne vaut plus

$$\sigma_{\text{int}} = \frac{\sqrt{2 W \lambda}}{6} \quad (2.14)$$

mais dont l'énergie dépend de l'orientation. Dans les trois directions de la boîte de simulation x, y et z , les énergies d'interface valent respectivement $\sigma_{\text{int},x}, \sigma_{\text{int},y}$ et $\sigma_{\text{int},z}$ définis par :

$$\sigma_{\text{int},x} = \frac{\sqrt{2 W \lambda_x}}{6} \quad \sigma_{\text{int},y} = \frac{\sqrt{2 W \lambda_y}}{6} \quad \sigma_{\text{int},z} = \frac{\sqrt{2 W \lambda_z}}{6} \quad (2.15)$$

Ce modèle ne permet pas d'appréhender des amplitudes d'anisotropie de l'énergie d'interface trop élevées. En particulier, cette description a pour conséquence de rendre l'épaisseur d'interface dépendante de l'orientation. En effet, dans les trois directions de la boîte de simulation x , y et z , les épaisseurs d'interface (définies dans l'annexe A) valent respectivement $\delta_{\text{int},x}$, $\delta_{\text{int},y}$ et $\delta_{\text{int},z}$ dont les expressions sont données par :

$$\delta_{\text{int},x} = \sqrt{\frac{\lambda_x}{2W}} \quad \delta_{\text{int},y} = \sqrt{\frac{\lambda_y}{2W}} \quad \delta_{\text{int},z} = \sqrt{\frac{\lambda_z}{2W}} \quad (2.16)$$

En pratique, nous ne dépasserons pas un ratio d'anisotropie de 2. Il est à noter cependant qu'il existe dans la littérature plusieurs approches pour prendre en compte des anisotropies plus fortes. Par exemple, une des approches consiste à utiliser des termes d'ordre supérieur pour le terme de gradient [Kim *et al.*, 2017], une autre approche consiste à faire dépendre le terme homogène de l'orientation de l'interface [Torabi *et al.*, 2009].

2.5 Modèle couplant diffusion et élasticité avec défauts d'interface

Le modèle couplant diffusion et élasticité rend compte de nombreuses caractéristiques de croissance des structures de Widmanstätten, décrites dans le chapitre suivant. Néanmoins, le niveau des contraintes au voisinage de la pointe implique l'existence de modes de relaxation supplémentaires. Cette relaxation peut se traduire par une perte de cohérence à l'interface entre la matrice et le précipité.

Plusieurs études en champ de phase ont été mises en oeuvre pour étudier cette perte de cohérence, à l'échelle de la dislocation [Léonard et Desai, 1998; Geslin, 2013] ou à l'échelle continue [Boussinot, 2007; Shi *et al.*, 2012]. Dans ce dernier cas, la perte de cohérence s'appuie sur la modification de l'écriture a priori du tenseur de déformation libre qui intervient dans l'énergie élastique du modèle. Nous proposons un modèle légèrement différent. Il repose sur l'introduction d'un nouveau champ de déformation $\underline{\underline{\varepsilon_D}}$ au modèle présenté dans la section 2.3. Ce champ $\underline{\underline{\varepsilon_D}}$ traduit la présence d'un type particulier de dislocations d'accommodation.

Il s'écrit :

$$\underline{\underline{\varepsilon_D}} = a(t) \underline{\underline{\varepsilon_D^*}} \quad (2.17)$$

où a est un paramètre traduisant la distance entre dislocations. La forme du tenseur $\underline{\underline{\varepsilon_D^*}}$ dépend de la nature des dislocations d'accommodation étudiées.

Une loi de relaxation est ensuite écrite sur le paramètre a :

$$\frac{\partial a}{\partial t} = -N \frac{\delta F}{\delta a} \quad (2.18)$$

où N est un coefficient cinétique choisi grand devant L et M afin que l'évolution de a ait lieu de manière quasi-statique par rapport aux champs φ et c .

La déformation rendue possible par la présence de ce type de dislocations se situe uniquement à l'intérieur du précipité. Pour modéliser cela, nous multiplions le champ $\underline{\underline{\varepsilon_D}}$ par le polynôme d'interpolation $h(\varphi) = 3\varphi^2 - 2\varphi^3$.

Dans ce cas de figure, la déformation totale s'exprime :

$$\underline{\underline{\varepsilon}}(\varphi) = \underline{\underline{\varepsilon_{el}}} + \underline{\underline{\varepsilon}}^*(\varphi) + h(\varphi) \underline{\underline{\varepsilon_D}} \quad (2.19)$$

2.6 Modèle couplant diffusion et élasticité avec viscoplasticité

Une autre approche pour modéliser la relaxation par déformation plastique consiste à prendre en compte l'activité viscoplastique dans la matrice. Plusieurs auteurs ont déjà modélisé cette activité pour étudier les transformations de phase à l'état solide grâce à la méthode des champs de phase [Cottura *et al.*, 2015; Gaubert *et al.*, 2010]. Nous avons utilisé ici un modèle de plasticité isotrope. Il consiste à introduire un champ de déformation plastique $\underline{\underline{\varepsilon_p}}$ au modèle couplant diffusion et élasticité (présenté dans la section 2.3).

Le champ $\underline{\underline{\varepsilon_p}}$ évolue selon la loi de Norton suivante :

$$\dot{\underline{\underline{\varepsilon_p}}}(\varphi) = \frac{3}{2} \left\langle \frac{\sqrt{1.5 J_2(\sigma)} - R_0(\varphi)}{K_{\text{vis}}} \right\rangle^n \frac{\text{Dev}(\sigma)}{\sqrt{J_2(\sigma)}} \quad (2.20)$$

avec $\dot{\underline{\underline{\varepsilon_p}}}(\varphi)$ la dérivée partielle de la déformation plastique par rapport au temps, $\text{Dev}(\sigma)$ le déviateur des contraintes, $J_2(\sigma)$ le second invariant du déviateur des contraintes, K_{vis} et n deux paramètres de viscoplasticité. La notation $\langle a \rangle$ désigne la partie entière de a . $R_0(\varphi)$ correspond à une limite d'élasticité. Elle est construite par interpolation de la valeur de la limite d'élasticité dans le précipité R_0^{prec} et celle dans la matrice R_0^{mat} . Le polynôme utilisé pour cette interpolation est $h(\varphi) = 3\varphi^2 - 2\varphi^3$. Par conséquent, $R_0(\varphi) = R_0^{\text{mat}} h(\varphi) + R_0^{\text{prec}} (1 - h(\varphi))$. Nous supposons qu'au cours de la transformation de phase, il n'y a pas de viscoplasticité générée à l'intérieur du précipité. Pour cela, R_0^{prec} est choisi plus grand que la valeur de la contrainte maximale observée dans la boîte de simulation.

Dans ce cas de figure, la déformation totale vaut :

$$\underline{\underline{\varepsilon}}(\varphi) = \underline{\underline{\varepsilon_{el}}} + \underline{\underline{\varepsilon}}^* + \underline{\underline{\varepsilon_p}}(\varphi) \quad (2.21)$$

Une question ouverte concerne l'héritage de la plasticité au cours d'une transformation de phase. Une fois que la transformation de phase a eu lieu, la littérature ne permet pas de savoir avec certitude si la déformation plastique accumulée avant la transformation est héritée par la nouvelle phase ou bien si cette déformation disparaît [Ammar *et al.*, 2014]. Nous faisons l'hypothèse ici que la déformation plastique est héritée par la nouvelle phase.

2.7 Allen-Cahn et Cahn-Hilliard avec fluctuations

Dans le dernier chapitre, nous souhaitons modéliser la nucléation et la croissance de marches. La modélisation de phénomènes thermiquement activés, comme la nucléation, ne peut pas se faire avec les modèles dissipatifs présentés jusqu'ici. Le champ de phase obtenu par changement d'échelle est stochastique [Gunton et Droz, 1983; Bronchart, 2006]. Cependant, par souci de simplicité, un terme de bruit est souvent rajouté aux équations pour initier la transformation. Dans cette section, nous présentons alors deux modèles : le premier avec un champ non-conservé et le second avec un champ conservé.

2.7.1 Dynamique non-conservative

On considère une fonctionnelle d'énergie libre $F[\varphi]$ telle que décrite dans la section 2.2. Avec l'introduction d'un terme aléatoire η , l'évolution du champ φ , en milieu continu, s'écrit :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -L \frac{\delta F}{\delta \varphi} + \eta \quad (2.22)$$

où L est un coefficient cinétique constant. Le terme de bruit η est centré, gaussien et son autocorrélation est fixée par le théorème fluctuation-dissipation (voir annexe F) :

$$\langle \eta(r, t) \eta(r', t') \rangle = 2 k_B T L \delta(r - r') \delta(t - t') \quad (2.23)$$

où δ correspond à la distribution de Dirac.

La forme discrétisée en espace de cette équation est :

$$\frac{d\varphi_i(t)}{dt} = -\frac{L}{V_d} \frac{\partial F}{\partial \varphi_i} + \sqrt{\frac{k_B T L}{V_d}} \xi_i(t) \quad (2.24)$$

où V_d est le volume associé à un noeud, k_B la constante de Boltzmann et T la température. La fonction ξ_i est un bruit gaussien centré de fonction d'autocorrélation :

$$\langle \xi_i(t) \xi_j(t') \rangle = 2 \delta_{ij} \delta(t - t') \quad (2.25)$$

où δ_{ij} correspond au symbole de Kronecker. Les détails de la résolution numérique, c'est-à-dire la discrétisation temporelle, l'adimensionnement et le passage dans l'espace de Fourier sont présentés dans l'Annexe B.

2.7.2 Dynamique conservative

Dans le cas d'un champ conservé c , la loi d'évolution, en milieu continu, s'écrit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = M \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta c} + \eta^C \quad (2.26)$$

La forme discrétisée spatialement de cette équation est :

$$\frac{dc_i}{dt} = -\frac{M}{V_d} \sum_j \frac{\Gamma_{ij}}{d^2} \frac{\partial F}{\partial \varphi_j} + \sqrt{\frac{k_B T M}{V_d}} \eta_i^C \quad (2.27)$$

Dans ces équations, M est la mobilité supposée constante, $-\sum_j \frac{\Gamma_{ij}}{d^2}$ est la version discrète du Laplacien. La fonction η_i^C est un bruit gaussien centré vérifiant la fonction d'autocorrélation suivante :

$$\langle \eta_i^C(t) \eta_j^C(t') \rangle = 2 \frac{\Gamma_{ij}}{d^2} \delta(t - t') \quad (2.28)$$

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthode des champs de phase et l'ensemble des modèles utilisés, dans les chapitres suivants, dans le cadre de nos travaux sur la croissance des structures de Widmanstätten. Dans le chapitre 3, nous proposerons tout d'abord une étude à l'échelle mésoscopique de cette croissance en s'appuyant sur le couplage entre diffusion et mécanique (élasticité et plasticité). Puis, dans le chapitre 4, nous proposerons un formalisme à une échelle plus fine afin de comprendre le rôle joué par la nucléation et la croissance de marches sur la dynamique globale de croissance.

Étude à l'échelle mésoscopique de la croissance des structures de Widmanstätten

Sommaire

3.1 Rôle de l'élasticité sur la croissance	30
3.1.1 Anisotropie de l'énergie élastique et transformation diffusive	30
3.1.2 Formes d'équilibre	40
3.1.3 Effet de la loi de Vegard	45
3.1.4 Effet de l'anisotropie de l'énergie d'interface	48
3.2 Application à quelques alliages	51
3.2.1 Tenseur de déformation libre de systèmes réels – Constantes élastiques isotropes	51
3.2.2 Tenseur de déformation libre du titane – Effet des constantes élastiques anisotropes	55
3.3 Rôle de la plasticité sur la croissance	60
3.3.1 Prise en compte des défauts d'interface	61
3.3.2 Prise en compte d'une activité plastique dans la matrice	70
3.4 Conclusion	73

3.1 Rôle de l'élasticité sur la croissance

Cette première partie a pour objectif d'identifier l'importance relative de différents ingrédients physiques sur la morphologie et la croissance des structures de Widmanstätten. Dans la mesure où cette étape vise plus à donner une image générique qu'à fournir des prédictions quantitatives, nous ne nous attacherons pas aux paramètres d'un système particulier. Nous prendrons juste garde à ce que leurs ordres de grandeur soient raisonnables et représentatifs des alliages métalliques.

3.1.1 Anisotropie de l'énergie élastique et transformation diffusive

Il est admis que la croissance des structures de Widmanstätten est pilotée par la diffusion des éléments d'alliage. La littérature montre que l'élasticité joue un rôle sur la croissance des structures de Widmanstätten (voir section 1.6). Dans la continuité des travaux de Cottura et al. [Cottura *et al.*, 2014], nous proposons d'étudier l'effet du couplage entre diffusion et élasticité sur la dynamique de croissance des structures de Widmanstätten. Pour cela, nous utilisons le modèle décrit dans la section 2.3.

<i>Paramètres du modèle</i>					
	W (J.m ⁻³)	λ (J.m ⁻¹)	K (J.m ⁻³)	Nombre de noeuds	Pas de grille (nm)
2D	7,65×10 ⁸	9,40×10 ⁻¹⁰	5,88×10 ⁸	5120×512×1	0,8
3D	.	.	.	128×128×512	.

<i>Paramètres physiques</i>							
σ_{int} (mJ.m ⁻²)	δ (nm)	D (m ² .s ⁻¹)	c_p	c_m	c_{11} (GPa)	c_{12} (GPa)	c_{44} (GPa)
200	0,8	21,7×10 ⁻¹⁷	1	0	200	100	50

<i>Conditions initiales</i>	
Rayon initial du précipité (nm)	
16	

TABLEAU 3.1 – Paramètres et conditions initiales des simulations présentées dans la partie 3.1.1

Les paramètres du modèle sont indiqués dans le tableau 3.1. Les coefficients W et λ correspondent à une interface dont l'énergie vaut 200 mJ.m⁻² et dont l'épaisseur δ vaut 0,8 nm. Le pas de grille d vaut également 0,8 nm. Le ratio δ/d valant 1, il y a entre 5 et 6 points à l'interface. La valeur de la courbure du puits de concentration K est choisie inférieure à celle de W afin que le champ de phase évolue rapidement par rapport au champ de concentration Cottura [2013]. Les paramètres physiques relatifs à l'élasticité sont les constantes élastiques et le tenseur de déformation libre. Les constantes élastiques correspondent à celles d'une structure cubique et sont choisies homogènes et isotropes. Le tenseur de déformation libre porte donc à lui seul l'anisotropie de l'énergie élastique. C'est un ingrédient important du modèle qui rend compte du changement de structure cristallographique. Pour les calculs en 3 dimensions, nous utilisons le tenseur suivant :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

La représentation de l'énergie élastique en fonction de l'orientation associée à ce tenseur est représentée sur la figure 3.1. Ce tenseur rend compte de caractéristiques semblables à celui correspondant aux transformations de phase de plusieurs systèmes (aciers, titane) étudiés dans la partie 3.2. La représentation de l'énergie d'une plaquette caractérisée par cette déformation libre en fonction de son orientation dans la matrice présente deux paires de minima locaux, chaque paire étant constituée de directions opposées. Comme nous le verrons plus loin et comme discuté par Cottura et al. [Cottura et al., 2014], cette topologie particulière du graphe polaire se retrouve dans un certain nombre d'alliages métalliques dans lesquels on observe des structures de Widmanstätten.

On observe que l'énergie est minimale dans la direction e_1 et e_2 favorisant ainsi la croissance de plaquettes infinies orthogonalement à ces deux directions. Dans une boîte de simulation en 3 dimensions, lorsque le précipité est initialement isotrope, centré par rapport à la boîte dont les dimensions suivant e_1 et e_2 sont les mêmes, ce tenseur favorisera la croissance d'aiguilles dans la direction e_3 .

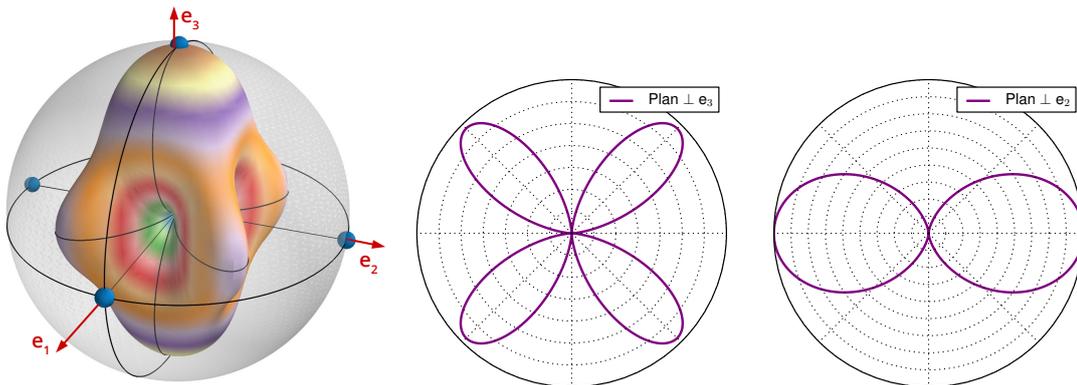


FIGURE 3.1 – Gauche : Énergie élastique d'une plaquette infinie en fonction de l'orientation pour le tenseur de déformation libre 3.1 et des constantes élastiques isotropes et homogènes – Centre : Représentation polaire de l'énergie élastique en fonction de l'orientation dans le plan orthogonal à e_3 – Droite : Représentation polaire de l'énergie élastique en fonction de l'orientation dans le plan orthogonal à e_2

Sur la figure 3.1, nous présentons les sections dans les plans équatoriaux orthogonaux à e_3 et à e_2 (ou e_1). La section orthogonale à e_3 met en évidence deux paires de minima dans les directions e_1 et e_2 . Dans ce plan, la croissance de plaquettes infinies dans les directions e_1 et e_2 est donc simultanément favorisée. Pour cette raison, si le précipité initial est isotrope et centré, il va croître sous la forme d'un carré. C'est en particulier ce que nous observons sur le plan de coupe orthogonal à e_3 de nos simulations (figure 3.4). En revanche, la section orthogonale à e_2 fait apparaître une paire de minima dans la direction e_1 qui favorise la croissance d'une plaquette infinie dans la direction e_3 . Dans le but de réaliser une étude plus

systématique, nous avons recours à des calculs en deux dimensions. Il est alors nécessaire d'utiliser un tenseur qui génère une énergie élastique anisotrope avec la même forme en huit dans le plan de la boîte de simulation 2D.

Le tenseur

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

présente les caractéristiques voulues. Le graphe polaire 3D associé à ce tenseur est illustré sur la figure 3.2. C'est ce tenseur que nous avons utilisé pour l'ensemble des calculs 2D de cette section.

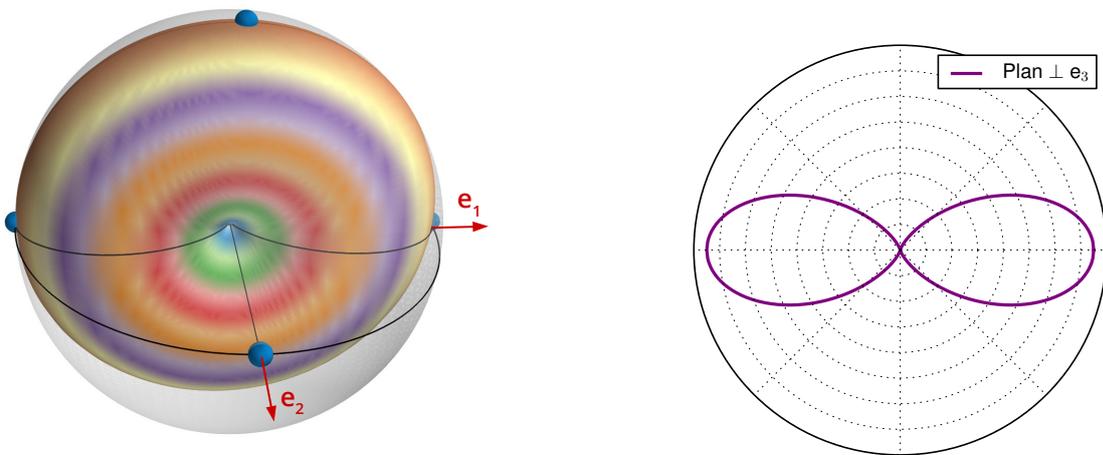


FIGURE 3.2 – Gauche : Énergie élastique d'une plaquette infinie en fonction de l'orientation pour le tenseur de déformation libre 3.2 et des constantes élastiques homogènes et isotropes – Droite : Représentation polaire de l'énergie élastique en fonction de l'orientation dans le plan orthogonal à e_3

Les boîtes de simulation que nous utilisons sont périodiques. Nous y imposons une contrainte moyenne nulle. Le champ φ est initialisé à 0 dans toute la boîte de simulation, à l'exception d'un germe sphérique localisé au centre de la boîte, initialisé à 1. À l'intérieur du précipité, la concentration est initialisée à la concentration d'équilibre du précipité, c'est-à-dire 1. Dans la matrice, la concentration choisie c_∞ correspond à la sursaturation dans la matrice.

Morphologie et cinétique – Plaquettes 2D

Pour une amplitude ε_0 du tenseur de déformation libre de 3% et une sursaturation de 0,30, nous avons représenté le champ φ à différents instants sur la figure 3.3 (gauche). La boîte de simulation étant périodique, et le problème invariant par translation dans la troisième direction de la boîte de simulation, la morphologie observée est celle d'une plaquette. La position de l'iso-valeur $\varphi = 0,5$ est repérée au milieu de la boîte de simulation le long

de l'axe horizontal. Cette position, détectée pour différents temps, permet de caractériser l'allongement de la plaquette. Après un régime transitoire, on observe que cet allongement est linéaire en temps comme le montre la figure 3.3, à droite. En identifiant l'iso-valeur $\varphi = 0,5$ au milieu de la boîte de simulation et le long de l'axe vertical, nous avons également caractérisé l'épaississement de la plaquette. Celui-ci est proportionnel à t^n où $n \simeq 0,6$. Les mêmes résultats ont été obtenus pour toutes les sursaturations étudiées allant de 0,15 à 0,35 et pour toutes les amplitudes du tenseur de déformation libre étudiées de 1 à 5%. Les simulations rendent bien compte de la morphologie et de la cinétique de croissance de Widmanstätten observée expérimentalement, caractérisée par un allongement linéaire en temps et un épaississement proportionnel à \sqrt{t} .

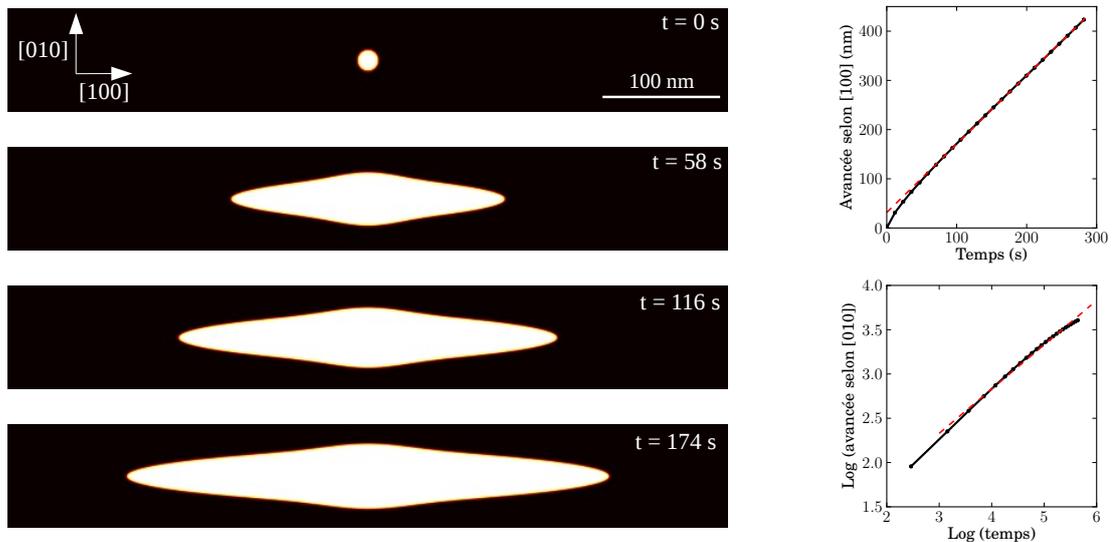


FIGURE 3.3 – Gauche : Champ de phase φ (précipité en blanc, matrice en noir) à 4 instants pour $\varepsilon_0=3\%$ et $c_\infty=0,30$ (zoom de la boîte de simulation réelle) – Droite : (haut) Allongement de la plaquette dans la direction [100] en fonction du temps et (bas) épaississement de la plaquette dans la direction [010] en fonction du temps

Morphologie et cinétique – Aiguilles 3D

Nous avons réalisé ce même travail de caractérisation pour des calculs en 3 dimensions. Puisque le précipité initial est isotrope et que notre choix de tenseur de déformation libre ne brise pas l'invariance de la boîte de simulation par rotation de $\pi/2$ selon l'axe [001], alors la structure observée est une aiguille. Pour des sursaturations allant de 0,20 à 0,35 et des amplitudes du tenseur de déformation libre allant de 3 à 5%, nous observons que l'allongement est linéaire alors que l'épaississement est en t^n avec $n \in [0,55; 0,7]$ (figure 3.4, à droite).

La concomitance de deux régimes de croissance n'est donc pas l'apanage des plaquettes mais se retrouve également pour les aiguilles. Les calculs en 2D ou 3D illustrent ainsi qu'une énergie élastique fortement anisotrope engendrée par la déformation libre permet de re-

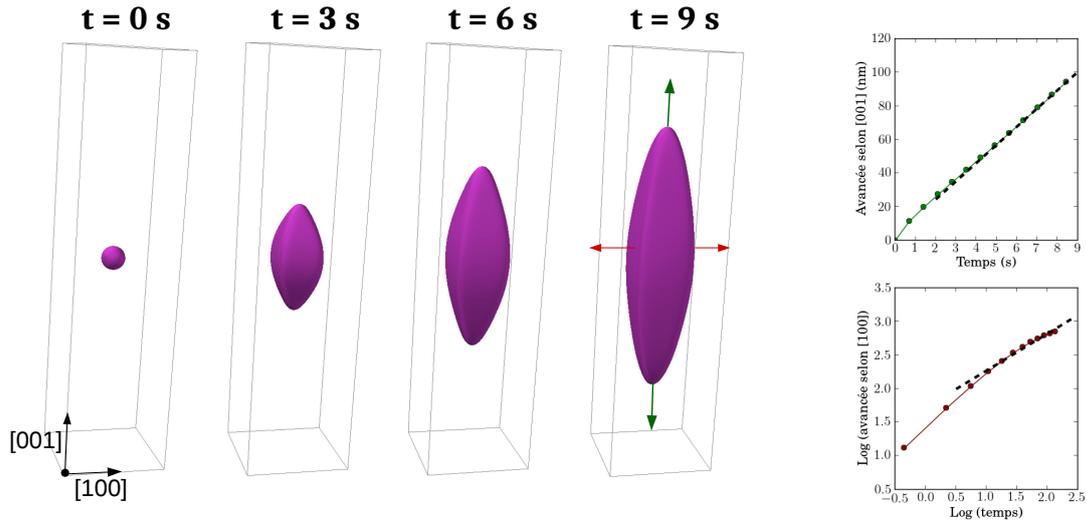


FIGURE 3.4 – Gauche : Illustrations du champ de phase à 4 instants pour $\varepsilon_0 = 3\%$ et $c_\infty = 0,30$ – Droite : (haut) Allongement de l'aiguille dans la direction [001] en fonction du temps et (bas) épaisseur de l'aiguille dans la direction [100] en fonction du temps

trouver dans le cas des transformations diffusives la cinétique particulière qui caractérise les structures de Widmanstätten, c'est-à-dire un allongement linéaire en temps et un épaisseur proportionnel à \sqrt{t} .

Taille et morphologie de la pointe

Nous proposons de poursuivre la caractérisation des plaquettes et des aiguilles simulées par la mesure du rayon de courbure de la pointe et par l'examen de sa morphologie à l'état stationnaire. En deux dimensions, le rayon de courbure a été calculé en suivant la méthode proposée par Karma et Rappel [Karma et Rappel, 1998] et suivie par Cottura [Cottura, 2013] : la forme de l'interface est déduite de l'isovaleur $\varphi = 0,5$ obtenue par interpolation à l'ordre 4 du champ de phase. En trois dimensions, le rayon de courbure moyen R_{moy} a été déterminé par l'application de cette méthode dans les sections [100] et [110] contenant respectivement R_{min} et R_{max} , les valeurs minimale et maximale du rayon de courbure en pointe. Le rayon de courbure moyen R_{moy} est ensuite déduit grâce à la relation :

$$\frac{1}{R_{\text{moy}}} = \frac{1}{R_{\text{min}}} + \frac{1}{R_{\text{max}}} \quad (3.3)$$

Une étude paramétrique pour des sursaturations Ω allant de 0,15 à 0,35 et pour des amplitudes du tenseur de déformation libre allant de 1 à 5% montre qu'après un régime transitoire, le rayon de courbure reste constant avec une précision inférieure au pas de grille, comme le montre la figure 3.5, à gauche. Il est à noter que l'état stationnaire pour le rayon de courbure est atteint plus rapidement que celui pour la vitesse. Cela suggère que la taille et la forme de la pointe est déterminée par un mécanisme physique dont la dynamique

est liée à un temps caractéristique plus faible que celui qui pilote la vitesse.

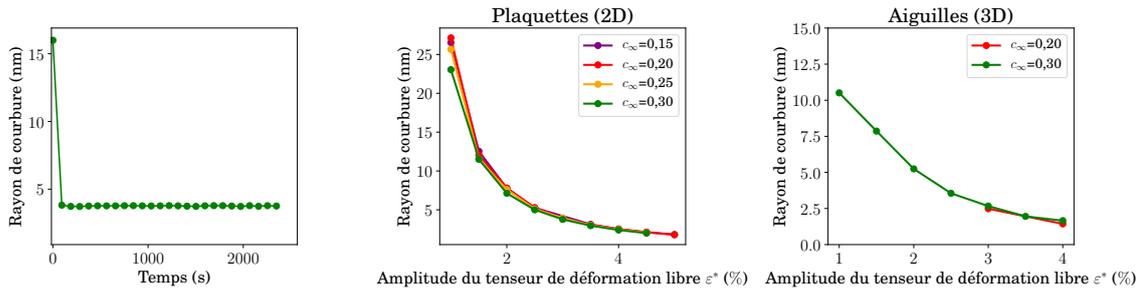


FIGURE 3.5 – Gauche : Rayon de courbure de la pointe en fonction du temps pour $\varepsilon_0 = 3\%$ et $c_\infty = 0,30$ – Centre : Rayon de courbure de plaquettes en fonction de l'amplitude du tenseur de déformation libre, pour plusieurs sursaturations – Droite : Rayon de courbure d'aiguilles en fonction de l'amplitude du tenseur de déformation libre, pour plusieurs sursaturations

Par ailleurs, que ce soit pour les plaquettes ou les aiguilles, on observe que le rayon de courbure diminue avec l'amplitude du tenseur de déformation libre comme le montre la figure 3.5 au centre et à droite. Ce rayon ne dépend pas de la sursaturation. La taille de la structure semble ainsi indépendante de la dynamique de croissance. Cela laisse entendre que l'élasticité joue un rôle déterminant sur la détermination de la taille de la structure.

Nous avons également caractérisé la forme au voisinage de la pointe à plusieurs rayons de courbure de distance de l'extrémité de la pointe, et pour plusieurs conditions initiales différentes. Pour pouvoir comparer ces formes entre elles, nous avons adimensionné les coordonnées spatiales par le rayon de courbure mesuré en amont. La figure 3.6 à gauche illustre la morphologie de différentes pointes à l'état stationnaire pour 3 valeurs de la sursaturation dans la matrice différentes et à amplitude du tenseur de déformation libre fixée. La figure de droite présente également des pointes à l'état stationnaire, mais pour 3 amplitudes du tenseur de déformation libre différentes et à sursaturation dans la matrice fixée. La forme parabolique est illustrée par les pointillés noirs.

Tout d'abord, nous observons dans tous les cas que les pointes simulées ne sont pas rigoureusement paraboliques. Cela n'est pas en contradiction avec les observations par microscopie car aucune d'entre elles ne rend compte précisément de la morphologie de la pointe. En effet, le caractère parabolique est souvent déduit indirectement de la cinétique associée à l'allongement ($\propto t$) et à l'épaississement ($\propto \sqrt{t}$). En outre, comme nous le verrons bientôt, dans la description de la croissance de ces structures suggérée par la solution d'Ivantsov au problème de diffusion, la morphologie parabolique n'est pas un résultat du calcul mais une hypothèse de travail.

Outre le léger écart à la morphologie parabolique, on observe principalement qu'une variation significative de la sursaturation (de 0,20 à 0,30) n'entraîne aucune modification de la forme. Comme la taille de la pointe, sa forme ne semble pas déterminée par un processus dynamique au cours de la croissance.

À sursaturation fixée, on observe une très légère modification de la forme en fonction

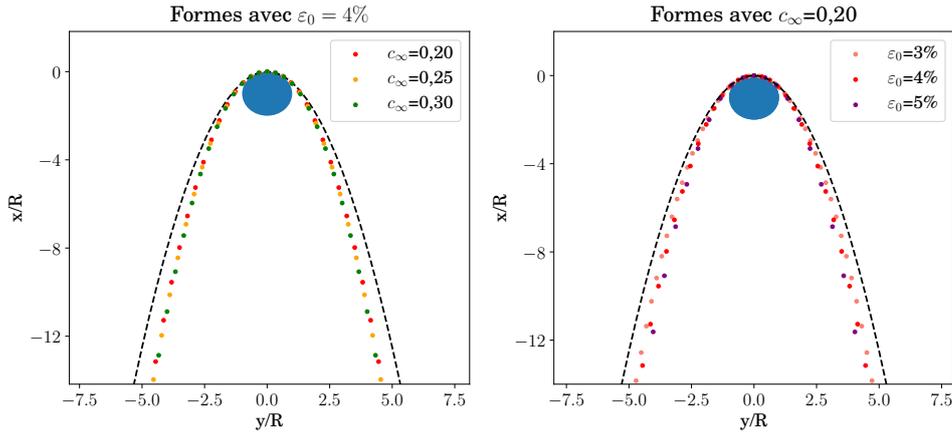


FIGURE 3.6 – Comparaisons entre une parabole (en pointillés) et les formes de plaquettes extraites de plusieurs simulations avec une amplitude du tenseur de déformation libre fixée $\varepsilon_0 = 4\%$ (gauche) – avec sursaturation fixée $c_\infty = 0,20$ (droite)

de l'amplitude du tenseur de déformation libre. Cette forme s'éloigne d'autant plus d'une parabole que l'amplitude du tenseur de déformation libre est grande. Cela suggère que c'est l'élasticité qui joue le rôle principal dans la sélection de la forme de la pointe des structures de Widmanstätten.

Comparaison à la description d'Ivantsov

Nous avons pour l'instant caractérisé la morphologie globale de la structure, la cinétique de croissance, la taille et la morphologie de la pointe. De cette analyse, nous avons extrait les rayons de courbure R et les vitesses V , pour plusieurs conditions initiales de sursaturation et d'amplitude du tenseur de déformation libre. Ces observables ont été déterminées une fois l'état stationnaire atteint. Nous proposons maintenant d'étudier ces caractéristiques de croissance des plaquettes et aiguilles simulées en les comparant à la théorie usuelle de croissance déduite des travaux d'Ivantsov, que nous avons discutés dans la section 1.3 et explicité en Annexe E pour un cas particulier. Rappelons que le modèle d'Ivantsov repose sur la résolution de l'équation de la diffusion dans un repère mobile, autour d'une pointe parabolique. Cette description permet de relier la sursaturation Ω au nombre de Péclet P défini par :

$$P = \frac{RV}{2D} \quad (3.4)$$

où D correspond au coefficient de diffusion du soluté dans la matrice. La sursaturation Ω dépend de la concentration en soluté dans la matrice loin du précipité c_∞ et de la concentration à l'interface c_{int} . Elle vaut : $\Omega = c_\infty - c_{\text{int}}$.

La forme précise de la relation entre Ω et P dépend de la morphologie autour de laquelle le problème de diffusion est résolu. Autour d'un cylindre parabolique, la relation est :

$$\Omega = \sqrt{\pi P} \exp(P) \operatorname{erfc}(\sqrt{P}) \quad (3.5)$$

où erfc est la fonction d'erreur complémentaire. Cette géométrie correspond à celle des plaquettes en 2 dimensions que nous simulons (le problème étant invariant par translation dans la troisième direction de la boîte de simulation).

Autour d'un parabolôïde de révolution, la relation entre la sursaturation et le nombre de Péclet devient :

$$\Omega = P \exp(P) E_1(P) \quad (3.6)$$

où E_1 est la fonction exponentielle intégrale. Cette géométrie correspond à celle des aiguilles en 3 dimensions que nous simulons. Le détail du calcul permettant d'obtenir cette dernière relation est présenté dans l'Annexe E.

Dans nos simulations, l'effet combiné de la courbure et de l'élasticité sur la concentration d'interface c_{int} se traduit par une valeur non nulle, donc plus grande que la valeur d'équilibre du diagramme de phase. Comme l'a montré Cottura sur des calculs similaires [Cottura, 2013], cet écart n'est pas imputable à une situation hors-équilibre. En effet, l'interface atteint très rapidement un équilibre local modifié par l'effet Gibbs-Thomson et l'élasticité, en accord avec la théorie analytique proposée par Cahn et Larché [Larché et Cahn, 1973] et étendue par Voorhees et Johnson [Voorhees et Johnson, 2004]. Afin d'obtenir la valeur de la sursaturation réelle Ω , il nous faut extraire des simulations la valeur de cette concentration à l'interface. Pour cela, le champ de concentration est extrait au voisinage de la pointe. La position de l'interface est identifiée grâce à l'iso-valeur $\varphi = 0,5$. À l'extérieur de l'interface repérée par $\varphi < 0,05$, le profil de concentration est approché par un polynôme $ax^n + b$ afin de rendre compte de la courbure du champ de concentration au voisinage de l'interface. Enfin, la valeur c_{int} est obtenue par extrapolation du polynôme à la position de l'isovaleur $\varphi = 0,5$. Une illustration de cette procédure est présentée sur la figure 3.7.

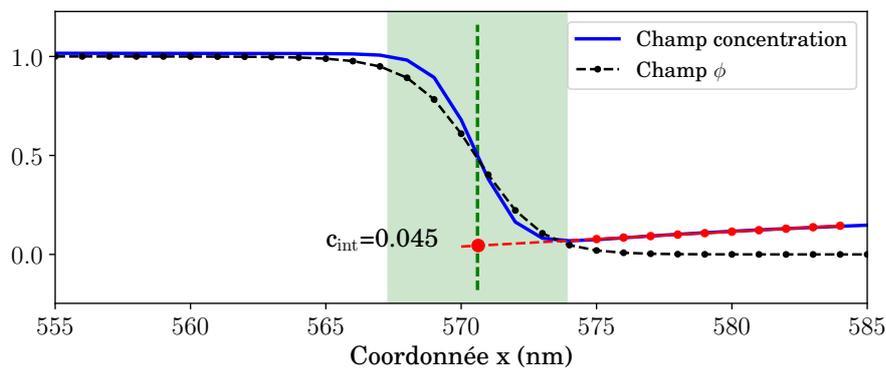


FIGURE 3.7 – Illustration du profil de concentration au voisinage de la pointe (courbe bleue) et détermination de la valeur de la concentration à l'interface c_{int} grâce au polynôme $ax^n + b$ (courbe rouge). L'interface $0,05 < \varphi < 0,95$ est illustrée par la bande verte. L'iso-valeur $\varphi = 0,5$ est en pointillés verts

La comparaison entre la description d'Ivantsov, nos simulations numériques et les observations expérimentales est illustrée sur la figure 3.8. Les courbes rouges et vertes correspondent aux prédictions d'Ivantsov, respectivement en 2 et 3 dimensions. Les points noirs sont associés aux observations expérimentales. Le détail de l'utilisation de ces données est présenté dans la partie 1.4 de ce manuscrit. Les points rouges sont obtenus à partir de simulations de plaquettes (2D) et les points verts de simulations d'aiguilles (3D).

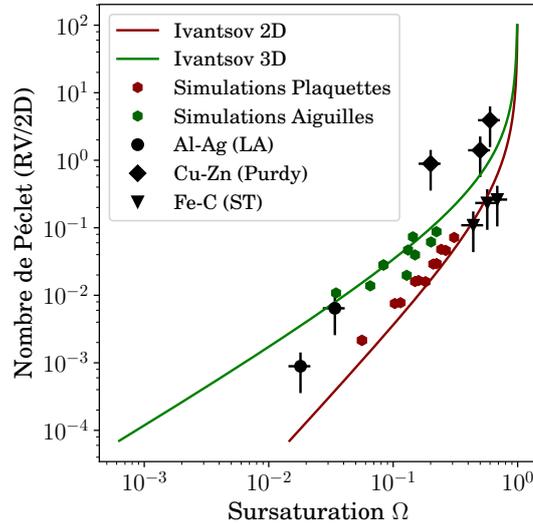


FIGURE 3.8 – Nombre de Péclet en fonction de la sursaturation. Ligne rouge : prédiction d'Ivantsov pour une plaquette. Ligne verte : prédiction d'Ivantsov pour une aiguille. Points rouges : informations extraites des simulations champ de phase 2D. Points verts : informations extraites des simulations champ de phase 3D. Points noirs : informations extraites de travaux expérimentaux sur des alliages Al-Ag [Laird et Aaronson, 1969], Cu-Zn [Purdy, 1971] et Fe-C [Simonen *et al.*, 1973]

Nous pouvons observer que les données correspondantes aux simulations sont proches des prédictions d'Ivantsov en 2 et 3 dimensions. Plus précisément, l'écart entre le nombre de Péclet simulé et prédit est de l'ordre de 2 alors que l'écart entre le nombre de Péclet mesuré expérimentalement et celui prédit peut différer d'un ordre de grandeur.

Le bon accord entre nos simulations et les solutions d'Ivantsov ne sont pas vraiment étonnantes. En effet, d'une part nous nous sommes placés dans des conditions de calcul proches de celles des modèles d'Ivantsov, à savoir un précipité seul dans une matrice suffisamment grande pour se comporter comme une matrice infinie pendant le régime de croissance stationnaire. D'autre part, comme nous l'avons montré précédemment (figure 3.6), l'écart à la forme est faible et le flux de soluté arrivant en amont de la pointe simulée est donc très proche du flux prédit par Ivantsov.

En revanche, de manière plus surprenante, les profils de concentration devant une pointe le long de l'axe de la microstructure aciculaire présentent des écarts significatifs suivant qu'ils sont issus des simulations ou du modèle d'Ivantsov, comme le montre clairement la figure 3.9. Sur cette figure, l'isovaleur $\varphi = 0,5$ permet de repérer l'interface, identifiée par la ligne verticale en pointillés verts. Le profil de concentration représenté en noir est extrait

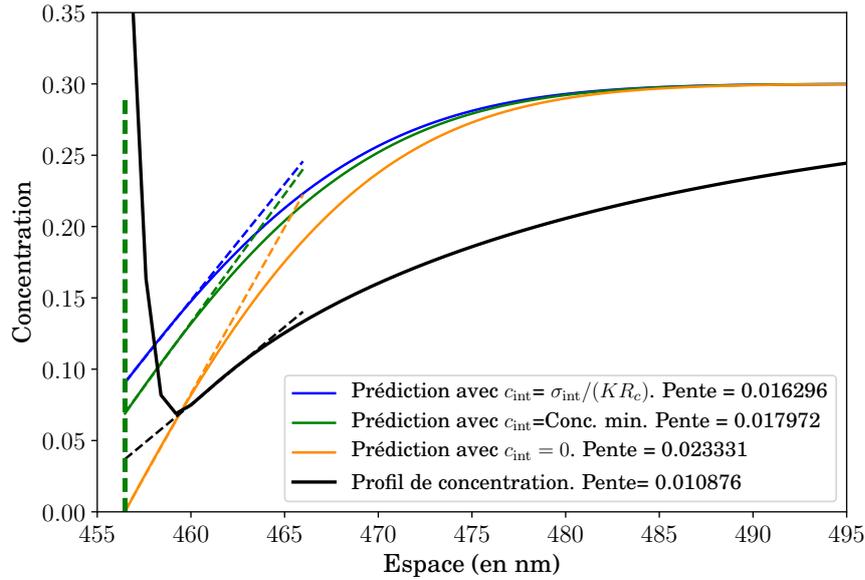


FIGURE 3.9 – Comparaison entre le profil de concentration issu d’une simulation champ de phase pour $c_{\infty} = 0,30$ et $\varepsilon_0 = 3\%$ (courbe noire) et les profils de concentration théoriques d’Ivantsov en supposant que la concentration à l’interface c_{int} est nulle (courbe orange), qu’elle vaut le minimum du profil noir (courbe verte), enfin en considérant la correction due à l’effet Gibbs-Thomson (courbe bleue)

d’une plaquette simulée en cours de croissance, à l’état stationnaire. Les autres couleurs correspondent au profil théorique d’Ivantsov défini par la relation :

$$c = c_{\infty} + (c_{\text{int}} - c_{\infty}) \times \frac{\text{erfc}(\sqrt{P}z)}{\text{erfc}(\sqrt{P})} \quad (3.7)$$

où c_{int} est la concentration à l’interface. Il est nécessaire de faire une hypothèse sur la valeur de c_{int} afin de tracer le profil théorique. Lorsqu’on choisit pour concentration interfaciale dans la matrice la concentration d’équilibre, soit $c_{\text{int}} = 0$, le profil correspond à la courbe jaune. En prenant en compte l’effet Gibbs-Thomson sur la concentration à l’interface, on obtient la courbe bleue. Enfin, en choisissant pour c_{int} la valeur minimale du profil de concentration extrait de la simulation, on obtient la courbe verte.

Quelle que soit l’hypothèse choisie, pour plusieurs conditions de sursaturation et d’amplitude du tenseur de déformation libre, nous observons qu’aucun des profils théoriques de concentration ne correspond à celui extrait de la simulation. La figure 3.9 en illustre un exemple pour $c_{\infty} = 0,30$ et $\varepsilon_0 = 3\%$.

Pour plusieurs valeurs de la sursaturation c_{∞} et ε_0 , nous mesurons la pente à l’interface pour le profil de concentration extrait de la simulation et le profil théorique pour lequel la concentration à l’interface est fixée égale au minimum de la concentration de la simulation. Nous en déduisons le rapport des gradients de concentration entre le profil théorique et celui issu de nos simulations. Les valeurs sont présentées dans la deuxième colonne du

tableau 3.2.

Condition de calcul	Rapport grad c simulation/théorique	Rapport Péclet simulation/théorique
$c_\infty = 0,30$ et $\varepsilon_0 = 3\%$	1,65	1,36
$c_\infty = 0,30$ et $\varepsilon_0 = 4\%$	1,93	1,71
$c_\infty = 0,20$ et $\varepsilon_0 = 5\%$	2,27	1,78
$c_\infty = 0,15$ et $\varepsilon_0 = 5\%$	2,32	1,89

TABLEAU 3.2 – Analyse des concentrations

De ces mêmes simulations, nous extrayons le nombre de Péclet et nous présentons dans la troisième colonne du tableau 3.2 le rapport entre le nombre de Péclet de nos simulations et celui prédit par la théorie déduite des travaux d'Ivantsov. Nous observons que lorsque ce rapport augmente, le rapport entre le gradient de concentration issu de nos simulations et celui issu de la théorie augmente également. Nous pouvons donc expliquer que le nombre de Péclet issu de nos simulations ne correspond pas exactement à celui prédit par la théorie car même si le flux global de soluté arrivant en amont de la pointe n'est pas modifié de manière significative par la présence de l'élasticité, localement, au voisinage de l'interface, les champs de concentration restent impactés.

3.1.2 Formes d'équilibre

Nous avons pu voir dans la partie précédente que le rayon de courbure de la pointe ne dépend pas significativement de la sursaturation (figure 3.5). Cela implique que ce rayon ne dépend pas d'un processus dynamique. Le rayon de courbure dépendrait donc d'un processus statique, c'est-à-dire des formes d'équilibre qui sont fixées par la compétition entre l'énergie d'interface et l'énergie élastique. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé des calculs de forme d'équilibre. Pour cela, nous avons utilisé le modèle présenté dans la section 2.2. Ici, le modèle repose sur un champ φ non conservé, et une densité d'énergie f qui vaut :

$$f[\varphi, \varepsilon] = W\varphi^2(1 - \varphi)^2 + \frac{\lambda}{2}|\nabla\varphi|^2 + \frac{1}{2} \underline{\underline{\varepsilon_{el}(\varphi)}} : \underline{\underline{C}} : \underline{\underline{\varepsilon_{el}(\varphi)}} \quad (3.8)$$

où $\underline{\underline{C}}$ est le tenseur élastique et $\underline{\underline{\varepsilon_{el}}}$ est celui correspondant à la déformation élastique.

La fonctionnelle d'énergie libre du modèle ne permet pas de conserver le volume du précipité (éventuellement après un état transitoire) et donc d'étudier les formes d'équilibre. Pour garantir cette conservation, nous avons recouru à deux méthodes équivalentes. La première consiste à maintenir la valeur moyenne du champ φ constante en appliquant la loi d'évolution du champ dans l'espace de Fourier uniquement pour les modes q non nuls. La seconde consiste à modifier l'écriture de la fonctionnelle d'énergie libre en incorporant

comme contrainte que la moyenne du champ φ reste constante au cours du temps (voir annexe D).

Ce modèle repose donc sur une fonctionnelle d'énergie libre qui ne comporte pas de contribution chimique. Nous nous intéressons au rayon de courbure de la pointe que nous allons mesurer pour plusieurs amplitudes du tenseur de déformation libre, à partir de simulations de plaquettes (2D) et d'aiguilles (3D). Nous observerons ensuite, pour deux plaquettes, la morphologie au voisinage de la pointe de la forme d'équilibre et celle de la structure dynamique équivalente.

Tout d'abord, nous voulons nous assurer que la valeur du rayon de courbure de la pointe extraite de ces calculs de formes d'équilibre ne dépend ni de la taille de la boîte, ni de la valeur du rayon initial du précipité, ni de la finesse de la discrétisation spatiale.

Taille de la boîte. Nous réalisons plusieurs calculs préliminaires, pour une amplitude du tenseur de déformation libre de 3%, avec des boîtes de simulation de respectivement 200×100 , 200×200 , 400×100 , 400×200 , 800×100 et 800×200 noeuds. À l'état stationnaire, le rayon de courbure de la pointe que l'on peut extraire de toutes ces boîtes diffère de moins d'un pas de grille. Cette observable ne dépend pas de la taille de la boîte, nous décidons de mener les calculs de forme d'équilibre qui suivent dans des boîtes de 800×200 noeuds.

Effet du rayon initial du précipité. Nous réalisons des calculs pour trois précipités sphériques de rayons initiaux différents, avec une amplitude du tenseur de déformation libre de 3%. La figure 3.10 illustre que les extrémités des plaquettes atteignent rapidement leur forme finale, bien avant que l'équilibre ne soit atteint pour un volume donné. Les instantanés d'une rangée correspondent aux mêmes temps adimensionnels. Dans la mesure où le volume du précipité augmente avec la taille initiale du précipité, on observe que la longueur des plaquettes est d'autant plus grande que le rayon du précipité initial est grand.

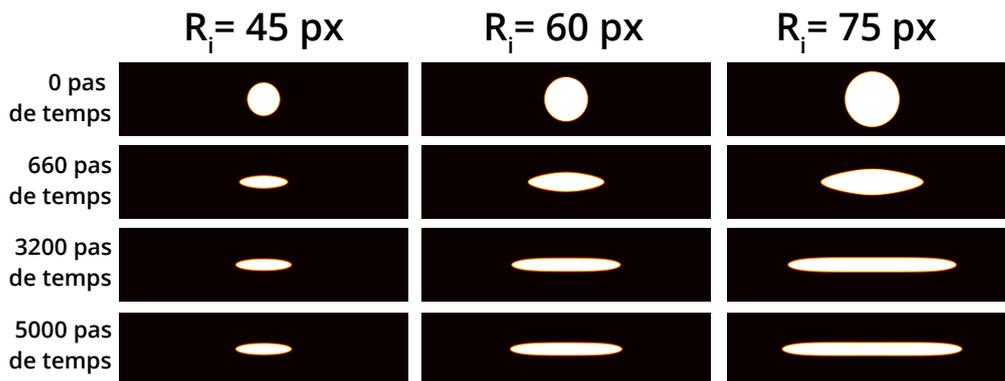


FIGURE 3.10 – Émergence des formes d'équilibre lors de la minimisation de l'énergie élastique et de l'énergie d'interface à volume constant. Exemple pour $\varepsilon_0 = 3\%$, à 4 instants différents et pour des sphères de rayons initiaux $R_i = 45, 60$ et 75 px

En revanche, si on s'intéresse à la pointe, on observe que la morphologie de la pointe ne dépend pas du rayon initial du précipité. Pour 3 amplitudes du tenseur de déformation libre

ε_0 , et pour 3 rayons initiaux différents, nous avons mesuré le rayon de courbure de la pointe en fonction du temps. La figure 3.11 montre qu'à l'issue du processus de relaxation vers la forme d'équilibre, le rayon de courbure de la pointe est identique, à une précision inférieure au pas de grille (de 1 nm). L'état initial ne joue donc pas un rôle majeur sur la taille de la structure. Il faut souligner que ce résultat n'est peut-être pas générique mais peut dépendre de la forme particulière du tenseur de déformation que nous avons considéré.

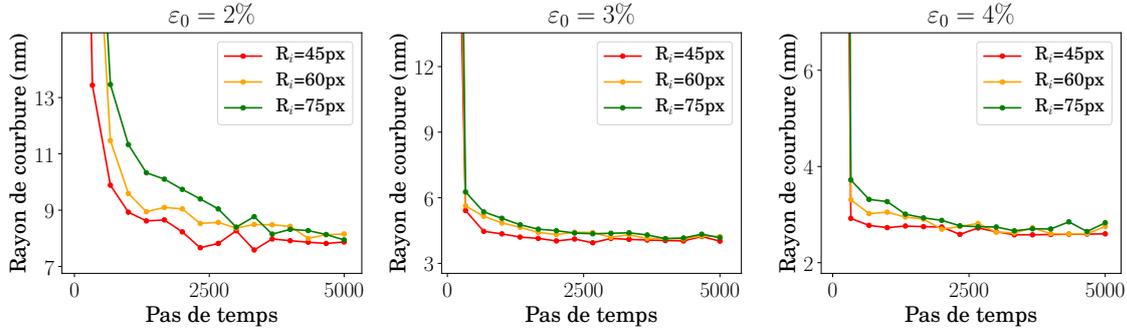


FIGURE 3.11 – Rayon de courbure de la pointe au cours de la relaxation vers l'équilibre pour trois conditions initiales différentes (précipités sphériques de rayons initiaux $R_i = 45, 60$ et 75 px) : avec $\varepsilon_0 = 2\%$ (gauche), $\varepsilon_0 = 3\%$ (centre) et $\varepsilon_0 = 4\%$ (droite)

Effet de la discrétisation spatiale. Nous voulons également nous assurer que les tailles extraites de nos simulations ne dépendent pas significativement de la discrétisation spatiale. Pour cela, nous comparons deux calculs dont les conditions initiales sont décrites dans le tableau 3.3 ci-dessous.

Numéro du calcul	Nombre de noeuds	Taille réelle (nm ³)	W (J.m ⁻³)	λ (J.m ⁻¹)	Pas de grille (nm)	Rayon initial du précipité (pixels)
1	800×200×1	800×200×1	1×10 ⁹	1×10 ⁻⁹	1	50
2	1600×400×1	800×200×0,5	2×10 ⁹	0,5×10 ⁻⁹	0,5	100

TABLEAU 3.3 – Paramètres et conditions initiales des calculs permettant d'analyser l'effet de la discrétisation sur la taille des formes d'équilibre

Pour les deux calculs présentés ici, l'amplitude du tenseur de déformation libre imposée est de 1,5%. Une telle amplitude génère des pointes dont le rayon de courbure est bien supérieur au pas de grille. La seule différence entre les deux calculs est donc la discrétisation qui est deux fois plus fine pour le second calcul que pour le premier. La figure 3.12 à gauche montre que le rayon de courbure de la pointe extrait du calcul discrétisé finement est deux fois plus grand, en nombre de pixels, que celui extrait du calcul discrétisé plus grossièrement. Les deux calculs prédisent donc la même taille physique quelle que soit la finesse de la discrétisation (figure 3.12 à droite).

Nous pouvons conclure que les tailles prédites par nos simulations de forme d'équilibre ne dépendent pas de la finesse de la discrétisation et rendent compte d'une réalité physique.

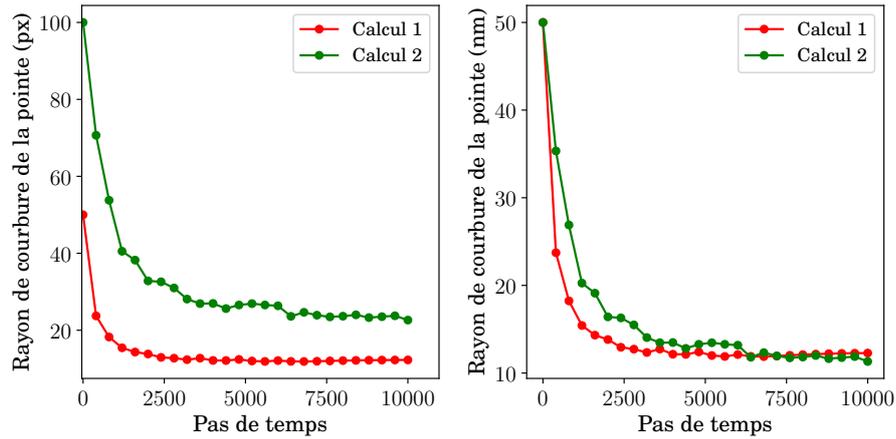


FIGURE 3.12 – Rayon de courbure de la pointe au cours de la relaxation vers l'équilibre exprimé en pixels (gauche) et en nm (droite) pour deux discrétisations de la grille différentes détaillées dans le tableau 3.3

En deux dimensions, la contrainte pour maintenir le volume du précipité constant a consisté à conserver la valeur moyenne du champ φ . D'un point de vue numérique, nous avons appliqué la loi d'évolution sur φ dans l'espace de Fourier à tous les modes q non nuls.

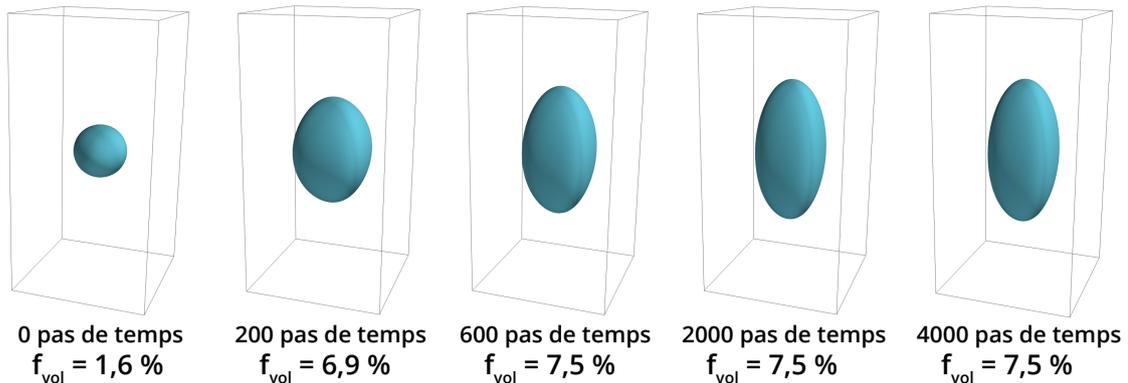


FIGURE 3.13 – Illustration, à l'aide du champ φ , de l'émergence d'une forme d'équilibre d'une aiguille à 5 différents instants, pour $\varepsilon_0 = 3\%$

En trois dimensions, nous avons observé que cette contrainte ne permet pas au champ de phase φ de conserver des valeurs proches de 0 et 1 respectivement dans la matrice et le précipité. En effet, il s'est avéré que la valeur du champ φ dans la matrice croît progressivement, alors que celle dans le précipité décroît. Si on définit le volume du précipité comme le nombre d'occurrences de φ qui dépassent 0,5, alors le volume du précipité décroît avec cette contrainte. Après quelques instants, toutes les valeurs du champ φ finissent par être identiques, toutes égales à la valeur moyenne de φ . Par conséquent, pour les calculs en 3 dimensions, nous proposons une autre contrainte. Plutôt que d'appliquer la loi d'évolution sur les modes q différents de 0 et donc d'imposer implicitement $\hat{\varphi}(q=0) = \frac{V_i}{V_{\text{tot}}}$ où V_i est le volume initial du précipité et V_{tot} le volume total de la boîte, nous appliquons la loi d'évolu-

tion sur les modes q différents de 0 et nous imposons explicitement $\hat{\phi}(q = 0) = \alpha$ où $\alpha > \frac{V_i}{V_{\text{tot}}}$. Nous observons sur la figure 3.13, qu'après quelques instants, la fraction volumique du précipité, c'est-à-dire le nombre de valeurs du champ ϕ supérieures à 0,5 divisé par le volume total de la boîte, est constant. Nous pouvons alors extraire de ces calculs le rayon de courbure de la pointe de ces formes, en utilisant le même protocole que celui décrit dans la partie 3.1.1.

Les paramètres du modèle et les conditions initiales sont décrits dans le tableau 3.4.

Paramètres du modèle				
	W (J.m ⁻³)	λ (J.m ⁻¹)	Nombre de noeuds	Pas de grille (nm)
2D	6×10 ⁸	12×10 ⁻¹⁰	800×200×1	1
3D	.	.	150×150× 300	.

Paramètres physiques				
σ_{int} (mJ.m ⁻²)	δ (nm)	c_{11} (GPa)	c_{12} (GPa)	c_{44} (GPa)
200	1	200	100	50

Conditions initiales	
	Rayon initial du précipité (nm)
2D	60
3D	50

TABLEAU 3.4 – Paramètres et conditions initiales des simulations présentées dans la partie 3.1.2

Nous avons donc extrait de plaquettes (2D) et d'aiguilles (3D) à l'équilibre le rayon de courbure de la pointe, pour plusieurs valeurs de l'amplitude du tenseur de déformation libre.

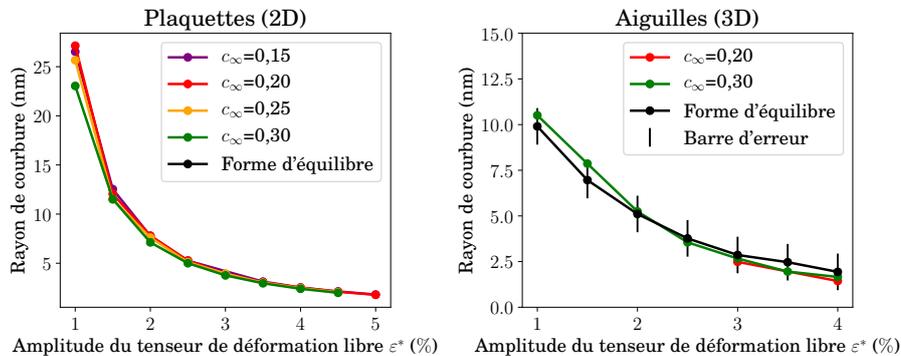


FIGURE 3.14 – Rayon de courbure en fonction de l'amplitude du tenseur de déformation libre pour les formes d'équilibre (noir) et les formes dynamiques en cours de croissance (autres couleurs). Informations extraites de simulations de plaquettes en deux dimensions (gauche) et d'aiguilles en trois dimensions (droite)

On peut observer sur la figure 3.14 que le rayon de courbure de la pointe des formes d'équilibre (en noir) est le même que celui des formes dynamiques en cours de croissance (autres couleurs). Cela est vrai pour les plaquettes (2D) et les aiguilles (3D). L'écart entre le rayon des formes dynamiques et à l'équilibre avec peu d'énergie élastique pour une am-

plitude du tenseur de déformation libre de 1% s'explique par le temps très long nécessaire pour atteindre l'état stationnaire. Ce temps est d'autant plus long que la sursaturation est faible, ce qui explique que l'écart s'accroît d'autant plus que la sursaturation est faible.

Nous poursuivons l'analyse avec l'étude des formes. Pour cela, nous superposons sur la figure 3.15 pour deux amplitudes du tenseur de déformation libre ε_0 , la forme d'une structure en cours de croissance (points en couleur), la forme d'équilibre correspondante (points noirs) et la forme parabolique correspondante (pointillés noirs). Nous observons que les formes dynamiques en cours de croissance et les formes d'équilibre correspondantes sont très proches.

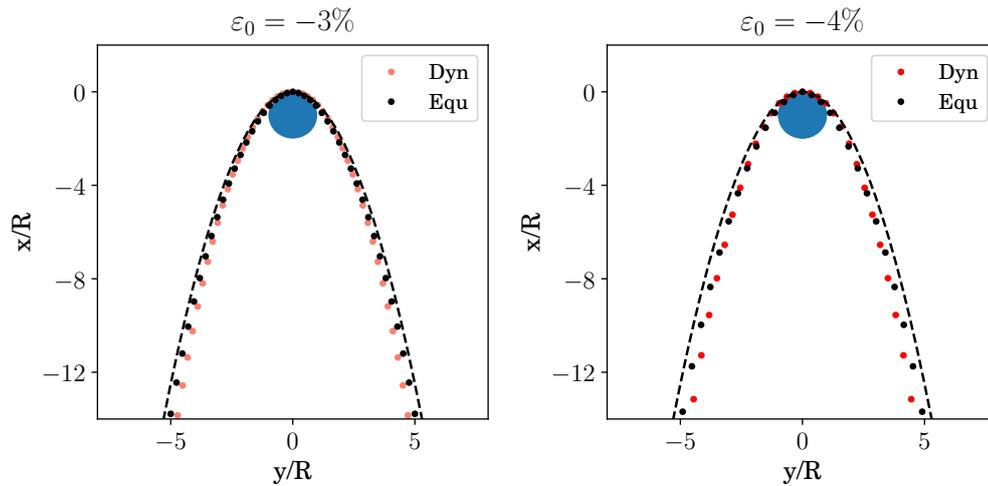


FIGURE 3.15 – Comparaison entre la forme parabolique (pointillés noirs), une forme extraite d'une simulation d'une plaquette en cours de croissance pour $c_\infty = 0,25$ (points rouges) et la forme d'équilibre correspondante (points noirs). Gauche : pour $\varepsilon_0 = 3\%$ – Droite : pour $\varepsilon_0 = 4\%$

Nous venons de montrer ici que l'élasticité joue un rôle majeur dans la croissance des structures de Widmanstätten. Il apparaît que la taille des structures, ainsi que la forme, ne dépend pas d'un processus dynamique comme c'est le cas par exemple pour la croissance des dendrites de solidification. Ici, la taille et la forme sont fixées par les formes d'équilibre, c'est-à-dire la compétition entre énergie élastique et énergie d'interface. Ces résultats nous renseignent donc sur le processus de sélection d'un unique couple de solution pour le rayon de courbure de la pointe et de la vitesse de croissance. En effet, la matrice sursaturée fixe le flux global de soluté en amont de la pointe. La taille et la forme de celle-ci étant fixée par la compétition entre énergie élastique et énergie d'interface, alors le problème de diffusion autour d'une telle pointe n'admet plus qu'une unique solution pour la vitesse de croissance.

3.1.3 Effet de la loi de Vegard

Les simulations précédentes découlent d'un modèle dans lequel la déformation libre est supposée constante dans chacune des phases. Elle est nulle dans la matrice, choisie comme

référence et présente une valeur indépendante de la concentration dans le précipité. Rappelons que la déformation libre décrit le changement de structure d'une phase cristallographique à une autre et dépend a priori du paramètre de maille dans chacune des phases et du mécanisme de transformation d'une phase à une autre. Or il est admis que le paramètre de maille dans une phase varie en fonction de la concentration. Dans cette partie, nous proposons d'étudier l'effet de la dépendance en concentration du tenseur de déformation libre sur la morphologie et la croissance des structures de Widmanstätten. Pour cela, nous utilisons le modèle décrit dans la partie 2.3. En effet, ce modèle rend compte du couplage entre diffusion en volume et élasticité. Il repose sur un tenseur de déformation libre qui dépend à la fois du paramètre d'ordre φ et du champ de concentration. Les paramètres utilisés pour les calculs sont résumés dans le tableau 3.5.

Paramètres du modèle				
W (J.m ⁻³)	λ (J.m ⁻¹)	K (J.m ⁻³)	Nombre de noeuds	Pas de grille (nm)
7,65×10 ⁸	9,40×10 ⁻¹⁰	5,88×10 ⁸	5120×128×1	0,8

Paramètres physiques							
σ_{int} (mJ.m ⁻²)	δ (nm)	D (m ² .s ⁻¹)	c_p	c_m	c_{11} (GPa)	c_{12} (GPa)	c_{44} (GPa)
200	0,8	21,7×10 ⁻¹⁷	1	0	200	100	50

Conditions initiales
Rayon initial du précipité (nm)
16

TABLEAU 3.5 – Paramètres et conditions initiales des simulations présentées dans la partie 3.1.3

Le choix du coefficient β_{prec} du modèle est déduit des paramètres expérimentaux mesurés à partir d'échantillons d'alliages Aluminium-Argent [Pearson, 1967]. Le paramètre de maille de l'aluminium pur est de 4,0413 Å. Avec 20% d'argent, il est de 4,0487 Å. Cela nous permet d'extraire un ordre de grandeur pour le coefficient de Vegard β_{prec} , qui vaut :

$$\beta_{\text{prec}} = \frac{da}{a dc} = \frac{|4,0487 - 4,0413|}{4,0413 \times 0,2} \simeq 0,01 \quad (3.9)$$

Par souci de simplicité, nous supposons que $\beta_{\text{mat}} = \beta_{\text{prec}}$.

Pour deux sursaturations dans la matrice différentes ($c_{\infty}=0,25$ et $c_{\infty}=0,35$) et trois valeurs du coefficient β ($\beta = 0$ faisant office de calcul témoin, $\beta = 0,005$ et $\beta = 0,010$), nous mesurons le rayon de courbure de la pointe à l'état stationnaire. Comme l'illustre la figure 3.16 à gauche, celui-ci diminue légèrement lorsque le coefficient de Vegard augmente. Cette variation du rayon est modeste si on la compare au pas de grille (qui vaut 0,8 nm) ou au rôle joué par l'amplitude du tenseur de déformation libre sur la taille.

On observe que les champs élastiques (déformations et contraintes) sont modifiés par la dépendance du tenseur de déformation libre à la concentration. Ces modifications sont illustrées sur la figure 3.16 à droite avec les contraintes équivalentes de Von Mises pour trois valeurs différentes de β . Nous observons que l'augmentation du coefficient β conduit

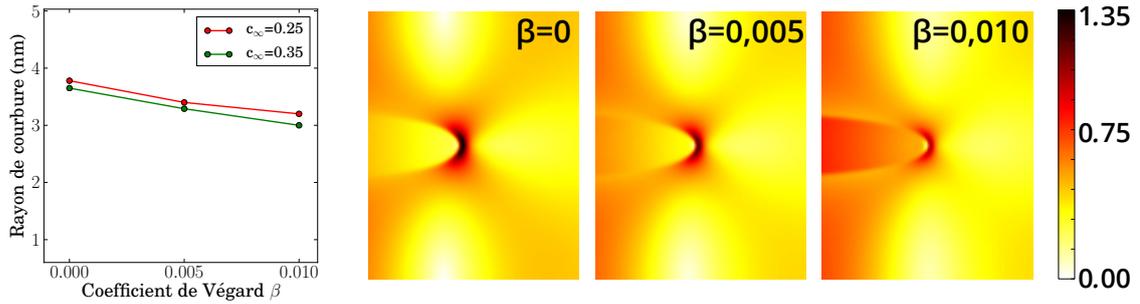


FIGURE 3.16 – Gauche : Rayons de courbure de la pointe en fonction du coefficient de Vegard (identique dans la matrice et le précipité) – Droite : Contrainte de Von Mises (en GPa) au voisinage de la pointe pour plusieurs valeurs du coefficient de Vegard $\beta = 0$, $\beta = 0,005$ et $\beta = 0,01$

à une redistribution à l'arrière de la pointe du cisaillement dont Von Mises rend compte indirectement : alors que ce cisaillement est très localisé et très important à la pointe dans la matrice lorsque le coefficient de Vegard est nul, il est distribué de manière plus homogène, à la fois dans le précipité et dans la matrice, en arrière de la position de la pointe.

Du point de vue de la cinétique, la dépendance à la concentration du tenseur de déformation libre ne modifie pas le caractère linéaire en temps de la croissance (figure 3.17, à gauche). Cependant, cette croissance est d'autant plus rapide que le coefficient de Vegard est grand.

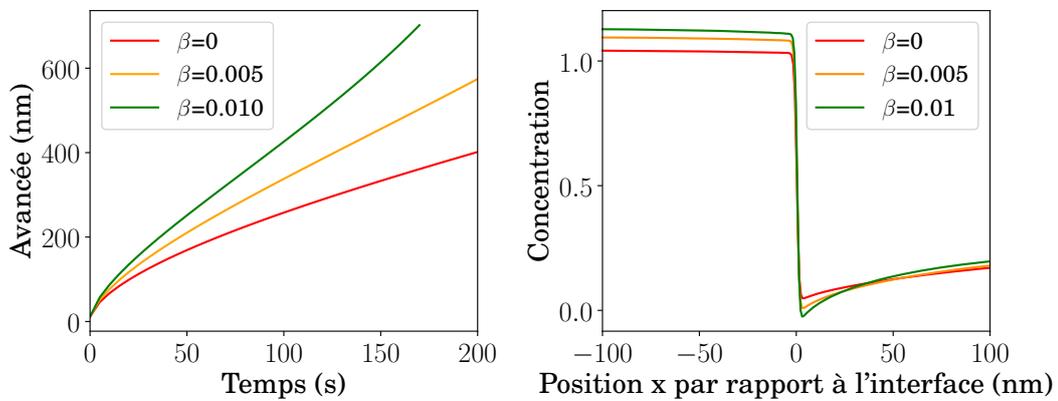


FIGURE 3.17 – Gauche : Allongement de la plaquette en fonction du temps pour plusieurs valeurs du coefficient de Vegard β – Droite : Profil de concentration au voisinage de la pointe pour ces mêmes valeurs de β

Pour le comprendre, il faut examiner plus en détail la modification des champs élastiques par la loi de Vegard, et l'incidence sur la diffusion pilotant la cinétique de la transformation. Ces champs modifient la valeur de la vitesse de deux manières différentes. D'une part, en modifiant la taille de la structure : l'augmentation du coefficient β entraîne en effet une diminution du rayon de courbure de la pointe, comme nous l'avons montré plus haut. D'autre part, en modifiant le flux de soluté arrivant en amont de la pointe. En effet, même si la

valeur de la concentration dans la matrice loin de l'interface c_∞ reste inchangée, la concentration à l'interface c_{int} est modifiée par les champs élastiques [Voorhees et Johnson, 2004]. La figure 3.17 à droite illustre, pour trois valeurs du coefficient β , les champs de concentration au voisinage de la pointe. On observe que c_{int} diminue lorsque β augmente. Cela signifie que la sursaturation réelle, et donc le flux de soluté arrivant en amont de la pointe, augmente lorsque β augmente. L'effet combiné de la taille de la pointe et de la sursaturation conduit à l'augmentation observée de la vitesse d'allongement du précipité.

Nous pouvons conclure que la loi de Vegard a un effet marginal sur la taille des structures. En intervenant sur les champs élastiques, elle induit une modification de la concentration à l'interface qui a pour effet de modifier les vitesses de croissance.

3.1.4 Effet de l'anisotropie de l'énergie d'interface

L'analyse menée jusqu'ici semble indiquer que l'anisotropie de l'énergie élastique est l'ingrédient principal permettant d'expliquer la morphologie et la croissance anisotrope des structures de Widmanstätten. Or comme nous l'avons discuté au chapitre 1, il existe un certain nombre d'études qui prétendent expliquer les structures de Widmanstätten par une forte anisotropie de l'énergie d'interface. Il est donc légitime de s'interroger sur le rôle conjoint de ces deux sources d'anisotropie, et de voir dans quelle mesure les conclusions que nous avons dégagées des calculs précédents sont modifiées.

Rappelons que les énergies d'interface, et en particulier l'énergie d'interface dans chaque direction cristallographique, sont difficiles à obtenir expérimentalement. L'ensemble des études champ de phase sur la croissance des structures de Widmanstätten qui supposent que la source principale d'anisotropie est d'origine interfaciale utilise des ratios entre énergies d'interface maximum et minimum très élevés, entre 5 et 100 [Loginova et al., 2004; Yan et al., 2014; Bhattacharya et al., 2017]. Cependant, des simulations à l'échelle atomique utilisant la méthode EAM ont mis en évidence que dans la plupart des cas, le ratio d'anisotropie entre le maximum d'énergie d'interface et le minimum est compris entre 1 et 2 [Qin et Bhadeshia, 2009]. Dans cette partie, nous proposons d'analyser des simulations en utilisant plutôt ces ordres de grandeur d'anisotropie de l'énergie d'interface. Nous souhaitons d'abord comparer des calculs qui diffèrent uniquement par leur ratio d'anisotropie d'interface, sans élasticité. Pour cela, nous utilisons le modèle présenté dans la section 2.3, sans contribution élastique. Dans un second temps, nous étudierons le rôle joué par l'anisotropie de l'énergie d'interface en présence d'élasticité. Le modèle utilisé admettra dans ce cas une contribution de l'élasticité à l'énergie libre. Nous travaillons ici dans des boîtes de simulation de 2400×800 noeuds. Les paramètres utilisés pour toutes ces simulations sont présentés dans le tableau 3.6.

Pour l'ensemble des simulations qui présentent une contribution élastique, les constantes élastiques valent : $c_{11} = 200$ GPa, $c_{22} = 100$ GPa et $c_{44} = 50$ GPa. L'amplitude du tenseur de déformation libre est choisie égale à 3%. Le ratio entre énergie d'interface maximale et énergie d'interface minimale est appelé γ . $\gamma = 1$ correspond au cas où l'énergie d'interface

Paramètres du modèle (SE : sans élasticité – AE : avec élasticité)

	W (J.m ⁻³)	λ_1 (J.m ⁻¹)	λ_2 (J.m ⁻¹)	K (J.m ⁻³)	Pas de grille d (nm)
$\gamma = 1$ - SE	7,06×10 ⁸	22,6×10 ⁻¹⁰	22,6×10 ⁻¹⁰	5,88×10 ⁸	0,45
$\gamma = 1,4$ - SE	.	.	11,3×10 ⁻¹⁰	.	.
$\gamma = 2$ - SE	.	.	5,6×10 ⁻¹⁰	.	.
$\gamma = 1$ - AE	.	.	22,6×10 ⁻¹⁰	.	0,8
$\gamma = 1,4$ - AE	.	.	11,3×10 ⁻¹⁰	.	.
$\gamma = 2$ - AE	.	.	5,6×10 ⁻¹⁰	.	.

Paramètres physiques

	$\sigma_{int 11}$ (mJ.m ⁻²)	$\sigma_{int 22}$ (mJ.m ⁻²)	δ_{11} (nm)	δ_{22} (nm)	D (m ² .s ⁻¹)
$\gamma=1$	297	297	1,58 d	1,58 d	21,7×10 ⁻¹⁷
$\gamma=1,4$.	210	.	1,12 d	.
$\gamma=2$.	149	.	0,79 d	.

Conditions initiales

	Rayon initial du précipité (nm)	Sursaturation c_∞
SE	9	0,20
AE	18	.

TABLEAU 3.6 – Paramètres et conditions initiales des simulations présentées dans la partie 3.1.4

est isotrope.

En l'absence d'élasticité, il s'avère que la croissance est très lente et n'avons pu atteindre de régime stationnaire. Les instantanés de la figure 3.18 illustrent les formes obtenues au bout de 204 s correspondant à plus de 2 millions de pas de calcul. Dans le cas d'une énergie d'interface isotrope ($\gamma = 1$) la forme n'est pas circulaire parce que la boîte est rectangulaire. Pour les cas où γ est anisotrope, les précipités s'allongent dans la direction la plus coûteuse pour minimiser l'énergie d'interface globale, et forment des ellipses qui sont loin de ressembler à des plaquettes de Widmanstätten.



FIGURE 3.18 – Illustration, à l'aide du champ φ , de la morphologie du précipité à l'instant t=204s pour 3 ratios d'anisotropie différents

En présence d'élasticité, on observe que la morphologie n'est plus elliptique mais aciculaire. Cela est vrai avec ou sans anisotropie de l'énergie d'interface comme le montre la figure 3.19. L'anisotropie de l'énergie d'interface modifie cependant le rapport de forme au même temps. Celui-ci augmente avec le ratio d'anisotropie, comme pour les calculs sans élasticité.

L'anisotropie de l'énergie élastique rend mieux compte du rapport de forme observé



FIGURE 3.19 – Illustration, à l'aide du champ ϕ , de la morphologie du précipité à l'instant $t=24s$ pour 3 ratios d'anisotropie différents [Zoom au centre de la boîte : 500×200 noeuds illustrés]

expérimentalement que l'anisotropie de l'énergie d'interface.

Du point de vue de la dynamique, nous n'observons pas de régime de croissance linéaire en temps en l'absence d'élasticité tout au long de la croissance malgré l'importance de la taille de boîte mesurant environ $1 \times 0,4 \mu m$. En présence d'élasticité, et quel que soit le ratio d'anisotropie de l'énergie d'interface, la croissance a lieu linéairement en temps après un état transitoire (figure 3.20, à gauche).

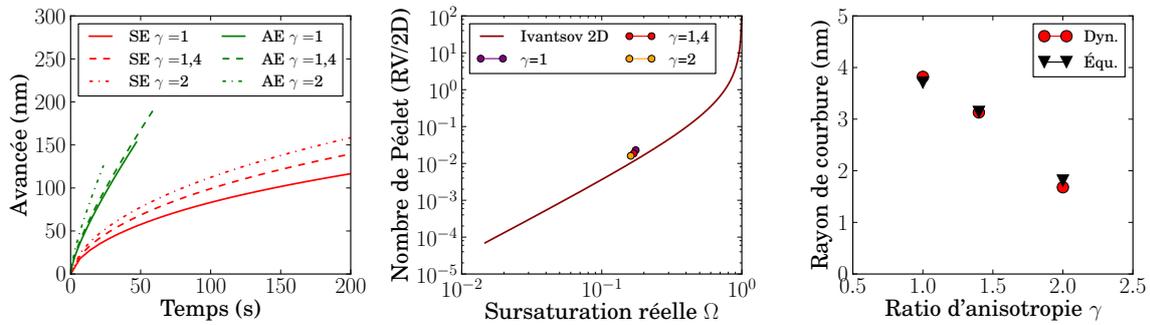


FIGURE 3.20 – Gauche : Allongement de la pointe pour plusieurs ratios d'anisotropie de l'énergie d'interface γ sans élasticité (SE) et avec élasticité (AE) – Centre : Nombre de Péclet en fonction de la sursaturation Ω . Ligne rouge : Prédiction d'Ivantsov. Points : Informations issues de nos simulations – Droite : Rayon de courbure de la pointe par rapport à γ pour les structures dynamiques en cours de croissance (points rouges) et les formes d'équilibre correspondantes (points noirs)

Pour les structures qui évoluent à vitesse constante, nous mesurons la vitesse de croissance et le rayon de courbure de la pointe. Nous en déduisons le nombre de Péclet en fonction de la sursaturation, présenté sur la figure 3.20, au centre. L'influence de l'anisotropie de l'énergie d'interface sur le flux de soluté en amont de la pointe n'est pas significative. On observe en effet que le nombre de Péclet varie très peu avec le ratio d'anisotropie γ . Le produit RV est presque constant, cela implique que l'augmentation de la vitesse V avec γ est associée à une diminution du rayon de courbure, comme le montrent les points rouges de la figure 3.20, à droite.

Nous avons réalisé des calculs de formes d'équilibre correspondantes aux structures dynamiques en cours de croissance, en présence d'élasticité et pour plusieurs valeurs de γ . Nous observons que le rayon de courbure des pointes à l'équilibre est identique à celui des formes dynamiques, pour les trois valeurs de γ étudiées (figure 3.20 - droite). Cela renforce

l'idée que la taille des structures de Widmanstätten résulte de la compétition entre énergie élastique et énergie d'interface et ne dépend pas significativement de la dynamique de croissance.

Cette étude met en évidence l'importance relative de l'anisotropie d'origine élastique par rapport à celle d'origine interfaciale. En l'absence d'anisotropie de l'énergie élastique et en supposant une anisotropie d'origine interfaciale raisonnable, la morphologie observée n'est plus aciculaire, le rapport de forme s'éloigne des mesures expérimentales et la croissance à vitesse constante n'est pas observée sur toute la durée de croissance simulée. La modification de l'énergie d'interface en fonction de l'orientation modifie de la même façon la taille des structures dynamiques et à l'équilibre, ce qui confirme notre hypothèse d'indépendance de la dynamique de croissance sur la taille des structures de Widmanstätten.

3.2 Application à quelques alliages

Les résultats présentés dans la section précédente ont été obtenus en considérant un tenseur de déformation libre générique. Cela a permis d'appréhender le rôle respectif de chaque ingrédient physique (diffusion, élasticité, anisotropie portée sur l'interface ou sur l'élasticité) sur la morphologie et la cinétique de croissance des structures de Widmanstätten. Dans cette section, nous proposons d'approfondir cette étude en prenant en compte le tenseur de déformation libre correspondant à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ d'un alliage de titane plutôt qu'un tenseur de déformation libre générique. Nous verrons que le formalisme mis en oeuvre ici est tout à fait applicable pour les transformations de phase d'autres catégories d'alliages, comme la transformation austénite/ferrite. Sur l'exemple du titane, nous étudierons en particulier le rôle joué par l'anisotropie des constantes élastiques.

3.2.1 Tenseur de déformation libre de systèmes réels – Constantes élastiques isotropes

Dans les alliages de titane, les structures de Widmanstätten sont de phase α (hcp) et croissent dans une matrice de phase β (cc). La transformation a lieu selon le mécanisme de Burgers [Burgers, 1934]. Elle peut être décrite à l'aide d'un tenseur de transformation $F = F_R F_0$ où F_0 traduit la déformation homogène de la maille β en maille α et F_R la rotation de corps solide de $5,26^\circ$ autour de l'axe $[101]_\beta // [0001]_\alpha$. Cette rotation est indispensable afin que les plans denses $(101)_\beta // (0001)_\alpha$ et les directions denses $[\bar{1}11]_\beta // [\bar{2}110]_\alpha$ de chacune des deux phases soient alignés.

Nous travaillons dans la base constituée des vecteurs (x_1, x_2, x_3) , où x_1 a pour direction $[010]_\beta$ et $[\bar{1}2\bar{1}0]_\alpha$, où x_2 a pour direction $[\bar{1}01]_\beta$ et $[\bar{1}010]_\alpha$ et où x_3 a pour direction $[101]_\beta$ et $[0001]_\alpha$. Dans cette base, le tenseur F_0 s'écrit :

$$F_0 = \begin{pmatrix} \frac{a_\alpha}{a_\beta} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{3}a_\alpha}{\sqrt{2}a_\beta} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{c_\alpha}{\sqrt{2}a_\beta} \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

où $a_\alpha = 3,196 \text{ \AA}$, $a_\beta = 2,943 \text{ \AA}$ et $c_\alpha = 4,680 \text{ \AA}$ sont les paramètres de maille des deux phases [Shi *et al.*, 2012]. La rotation de corps solide F_R vaut :

$$F_R = \begin{pmatrix} \cos(5,16^\circ) & \sin(5,16^\circ) & 0 \\ -\sin(5,16^\circ) & \cos(5,16^\circ) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

Le tenseur de déformation libre ε^* est construit à partir de F . Appelons I le tenseur identité, alors dans l'hypothèse des petites déformations, ε^* s'écrit :

$$\varepsilon^* = \frac{F^T + F}{2} - I = \begin{pmatrix} -0,083 & -0,009486 & 0 \\ -0,009486 & 0,123 & 0 \\ 0 & 0 & 0,035 \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

Le formalisme décrit ici pour obtenir le tenseur de déformation libre correspondant à un alliage de titane est transposable à d'autres catégories d'alliage. Par exemple, la transformation de l'austénite (cfc) en ferrite (cc) peut s'exprimer à l'aide du tenseur de déformation libre

$$\varepsilon^* = \begin{pmatrix} 0,124 & -0,052 & 0,0366 \\ -0,052 & 0,128 & 0 \\ 0,0366 & 0 & -0,205 \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

obtenu par [Cottura *et al.*, 2014] à partir des paramètres de maille de chacune des deux phases à $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Afin d'identifier le plan dans lequel la plaquette croit, nous calculons l'énergie élastique d'une plaquette d'épaisseur négligeable dans toutes les directions. Cette énergie est représentée sur la figure 3.21, à gauche. Elle présente deux paires de minima locaux, comme pour les tenseurs génériques utilisés jusqu'ici. Plutôt que de travailler dans la base dans laquelle est construit le tenseur de déformation libre, nous travaillons dans une nouvelle base composée des vecteurs de base (e_1, e_2, e_3) où e_1 est orthogonal des directions des minima de l'énergie élastique, où e_2 correspond à la direction du minimum de l'énergie élastique et où e_3 est un vecteur orthogonal aux deux précédents. Nous pouvons observer, sur la figure 3.21 à droite, la représentation de l'énergie élastique en fonction de l'orientation du plan de vecteur normal e_3 . L'énergie est minimale dans la direction e_2 , ce qui favorise la croissance du précipité dans la direction orthogonale, c'est-à-dire e_1 dans une boîte de simulation à deux dimensions.

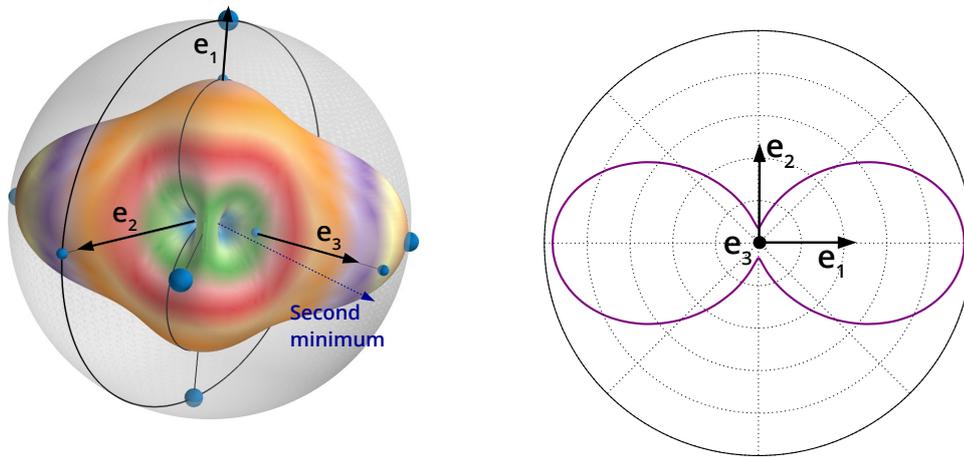


FIGURE 3.21 – Gauche : Représentation de l'énergie élastique d'une plaquette infinie en fonction de l'orientation pour le tenseur de déformation libre correspondant à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ et des constantes élastiques homogènes et isotropes – Droite : Représentation polaire de l'énergie élastique en fonction de l'orientation dans le plan orthogonal à e_3

Les paramètres utilisés pour les calculs présentés dans cette partie sont précisés dans le tableau 3.7. Les constantes élastiques du titane sont déduites de mesures expérimentales du module d'élasticité isostatique et du module de cisaillement d'un échantillon de titane monocristallin et sont pour l'instant supposées homogènes et isotropes [Ledbetter *et al.*, 2004].

Paramètres du modèle

	W (J.m ⁻³)	λ (J.m ⁻¹)	K (J.m ⁻³)	Nombre de noeuds	Pas de grille (nm)
3D Ti	15,8×10 ⁸	18,2×10 ⁻¹⁰	12,1×10 ⁸	512×128×128	0,76
2D Ti	.	.	.	5120×512×1	.
2D Fe-C	300×10 ⁸	0,96×10 ⁻¹⁰	231×10 ⁸	5120×512×1	0,04

Paramètres physiques

	σ_{int} (mJ.m ⁻²)	δ (nm)	D (m ² .s ⁻¹)	c_p	c_m	c_{11} (GPa)	c_{12} (GPa)	c_{44} (GPa)
2D Ti	400	0,76	21,7×10 ⁻¹⁷	1	0	115,3	73,9	20,7
2D Fe-C	400	0,04	21,7×10 ⁻¹⁷	1	0	200	100	50

Conditions initiales

	Rayon initial du précipité (nm)	Sursaturation c_∞
2D Ti	15,2	0,25
2D Fe-C	0,8	0,25

TABLEAU 3.7 – Paramètres et conditions initiales des simulations présentées dans la partie 3.2.1

La figure 3.22 à gauche illustre la morphologie de la plaquette de titane en cours de croissance dans une boîte de simulation en 3 dimensions. Cette morphologie est aciculaire. Le plan de coupe en gris correspond au plan dans lequel les calculs plus longs dans des boîtes en deux dimensions ont été réalisés. Ce plan est orthogonal à e_3 et contient le minimum de



FIGURE 3.22 – Gauche : Illustration, à l'aide du champ φ d'une plaquette de titane en cours de croissance à $t=0,5s$ et plan de coupe (en gris) dans lequel les simulations en 2D ont été menées – Droite : Illustration, à l'aide du champ φ , d'une plaquette de titane en cours de croissance à $t=3,5s$

l'énergie élastique, comme l'illustre la figure 3.21. Nous observons qu'avec un tenseur non générique déduit des paramètres de maille expérimentaux et du mécanisme de transformation, la morphologie aciculaire est semblable à celle des calculs effectués avec un tenseur de déformation libre générique. De ce calcul, et du calcul correspondant à la transformation dans l'acier, nous extrayons l'avancée de la pointe. La figure 3.23 montre que l'allongement linéaire en temps, caractéristique de la croissance des structures de Widmanstätten, est observé pour les simulations correspondantes aux deux alliages étudiés. D'autre part, les nombres de Péclet extraits de ces simulations sont proches de ceux prédits par Ivantsov. Cette proximité renforce l'explication formulée dans la partie précédente pour des tenseurs de déformation libre génériques. La proximité de nos simulations à la prédiction d'Ivantsov s'explique par d'une part les conditions de croissance proche de celles sur lesquelles repose la solution d'Ivantsov, et d'autre part par la forme de la pointe assez proche d'une parabole.

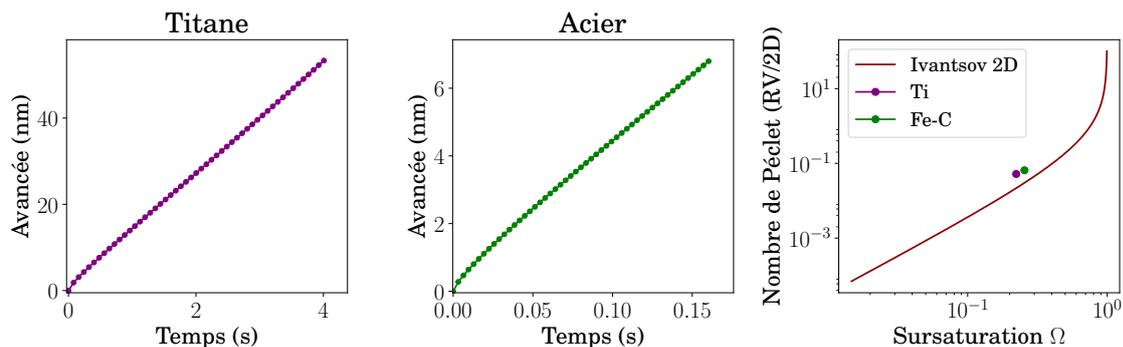


FIGURE 3.23 – Gauche : Avancée de la pointe par rapport au temps pour la simulation correspondant à l'alliage de titane. Centre : Celle correspondant à l'acier. Droite : Nombre de Péclet par rapport à la sursaturation Ω . Ligne rouge : Prédiction d'Ivantsov. Points : Informations issues de nos simulations

À l'état stationnaire, pour l'alliage de titane, le rayon de courbure observé est de 1,1 nm. Ce rayon est bien inférieur à celui des mesures expérimentales, dont l'ordre de grandeur est plutôt de 10 nm. Un tel écart pose question : ou bien la physique choisie pour modéliser la

croissance de ces structures n'est pas la bonne, ou bien elle est incomplète. Jusqu'ici, nous avons fait porter l'anisotropie de l'énergie élastique par le tenseur de déformation libre. Dans la partie suivante, nous proposons d'étudier l'effet de l'anisotropie des constantes élastiques sur la taille et la dynamique de croissance des structures de Widmanstätten.

3.2.2 Tenseur de déformation libre du titane – Effet des constantes élastiques anisotropes

Dans cette étude, nous utilisons le tenseur de déformation libre correspondant à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ d'un alliage de titane présenté dans la partie précédente. Nous supposons les constantes élastiques homogènes. Les constantes élastiques utilisées sont celles de la phase β , de symétrie cubique. La ratio d'anisotropie des constantes élastiques A, défini par la relation

$$A = \frac{2 c_{44}}{c_{11} - c_{12}} \quad (3.14)$$

est difficile à déterminer expérimentalement. Néanmoins, Fisher et Dever [Fisher et Dever, 1970] ont déterminé ces constantes et donc A pour le titane pur à 1000 °C. Pour cela, ces auteurs ont extrapolé des données issues de mesures par ultrason effectuées sur plusieurs échantillons d'alliage Ti-Cr. Une autre étude de Petry et al. [Petry et al., 1991] a permis d'obtenir c_{ij} et A à partir d'une mesure de dispersion de phonons effectuée in situ sur un échantillon monocristallin de titane à 1020 °C. Les informations ainsi obtenues sont présentées dans le tableau 3.8. Ces études illustrent que les constantes élastiques du titane sont anisotropes et nous renseignent sur l'ordre de grandeur du ratio d'anisotropie.

Source	c_{11} (GPa)	c_{12} (GPa)	c_{44} (GPa)	A
[Fisher et Dever, 1970]	99	85	33,6	4,8
[Petry et al., 1991]	134	110	36	3

TABLEAU 3.8 – Constantes élastiques et ratio d'anisotropie déterminés expérimentalement

Nous souhaitons analyser l'effet de l'anisotropie des constantes élastiques sur la direction de croissance, la forme, la taille et la dynamique de croissance des structures de Widmanstätten. Pour cela, nous nous appuyons sur les travaux expérimentaux de Ledbetter et al. [Ledbetter et al., 2004]. Les auteurs ont mesuré expérimentalement le module d'élasticité isostatique et le module de cisaillement d'un échantillon de titane monocristallin à 1000 °C. Connaissant ces deux modules, il ne reste plus qu'à connaître le ratio d'anisotropie pour déterminer complètement les constantes élastiques du système. La démarche proposée ici consiste à étudier cinq systèmes qui présentent le même module d'élasticité isostatique K et de cisaillement G et des ratio d'anisotropie différents. Les constantes élastiques de ces cinq systèmes sont présentés dans le tableau 3.9.

Le paysage énergétique de l'élasticité en fonction de l'orientation d'une plaquette infiniment fine est illustré sur la figure 3.24 pour A=1, A=3 et A=5.

A	K (GPa)	G (GPa)	c_{11} (GPa)	c_{12} (GPa)	c_{44} (GPa)
1	87,7	20,7	115,3	73,9	20,7
2	87,7	20,7	105,8	78,7	27,1
3	87,7	20,7	101,7	80,7	31,5
4	87,7	20,7	99,3	81,9	34,8
5	87,7	20,7	97,7	82,7	37,5

TABLEAU 3.9 – Constantes élastiques et ratio d'anisotropie déterminées expérimentalement

Nous observons que pour tous les ratios d'anisotropie, l'énergie élastique présente 4 lobes et 2 paires de minima. Il faut noter que la direction du minimum de l'énergie élastique ne change pas avec les ratio d'anisotropie. Dans le plan qui contient la direction du minimum de l'énergie élastique et la direction orthogonale aux minima de l'énergie élastique, nous procédons à des calculs champ de phase en deux dimensions. L'énergie élastique dans le plan de la boîte de simulation est illustré par les traits noirs sur la représentation 3D et est reproduite en 2D sur la figure 3.25. On y observe une représentation polaire (à gauche) et cartésienne (à droite) de l'énergie par rapport à l'angle avec l'horizontale. Le maximum et le minimum de l'énergie élastique (dont la direction est à 90° par rapport à l'horizontale) diminuent avec le ratio d'anisotropie. Pour $A \leq 3$, l'énergie élastique est décroissante avec l'angle par rapport à l'horizontale. Pour $A > 3$, le maximum n'est pas atteint en 0° mais autour de 45° . Pour les énergies correspondantes à des constantes élastiques très anisotropes, la valeur de l'énergie est quasiment constante de 0 à 45° avant de décroître de manière significative au delà. Il faut noter que le rapport entre la valeur de l'énergie élastique à 0° et celle à 90° est la même pour toutes les valeurs du ratio d'anisotropie A .

Intéressons nous à présent aux calculs champ de phase dynamiques pour ces différents ratios d'anisotropie. Le modèle utilisé pour simuler la croissance de ces structures est décrit dans la section 2.3 de ce manuscrit. Les paramètres sont identiques à ceux de la section précédente, mis à part le pas de grille qui varie de $0,76$ nm à $0,40$ nm à mesure que le ratio d'anisotropie augmente.

La figure 3.26 illustre les morphologies au voisinage de la pointe pour les différents ratios d'anisotropie. Nous observons tout d'abord que les pointes croissent dans la direction orthogonale au minimum de l'énergie élastique. Cela est cohérent car la position du minimum de cette énergie élastique favorise l'établissement d'une plaquette infinie perpendiculairement à cette direction. La morphologie est aciculaire lorsque $A \leq 4$ et elle présente un bout rectangulaire lorsque $A = 5$. Plusieurs explications permettraient d'expliquer a priori ce changement de morphologie. Entre les calculs avec $A \leq 4$ et le calcul avec $A = 5$, changent à la fois la valeur du minimum de l'énergie élastique à 90° qui rend compte, au premier ordre, des contraintes à l'intérieur du précipité, la valeur de l'énergie élastique à 0° et plus globalement, la répartition de l'énergie élastique entre 0 et 90° . Puisque le rapport entre la valeur de l'énergie élastique à 0° et à 90° est le même pour toutes les valeurs de A , alors les deux premières hypothèses se confondent. Pour exclure ces deux hypothèses, nous réalisons

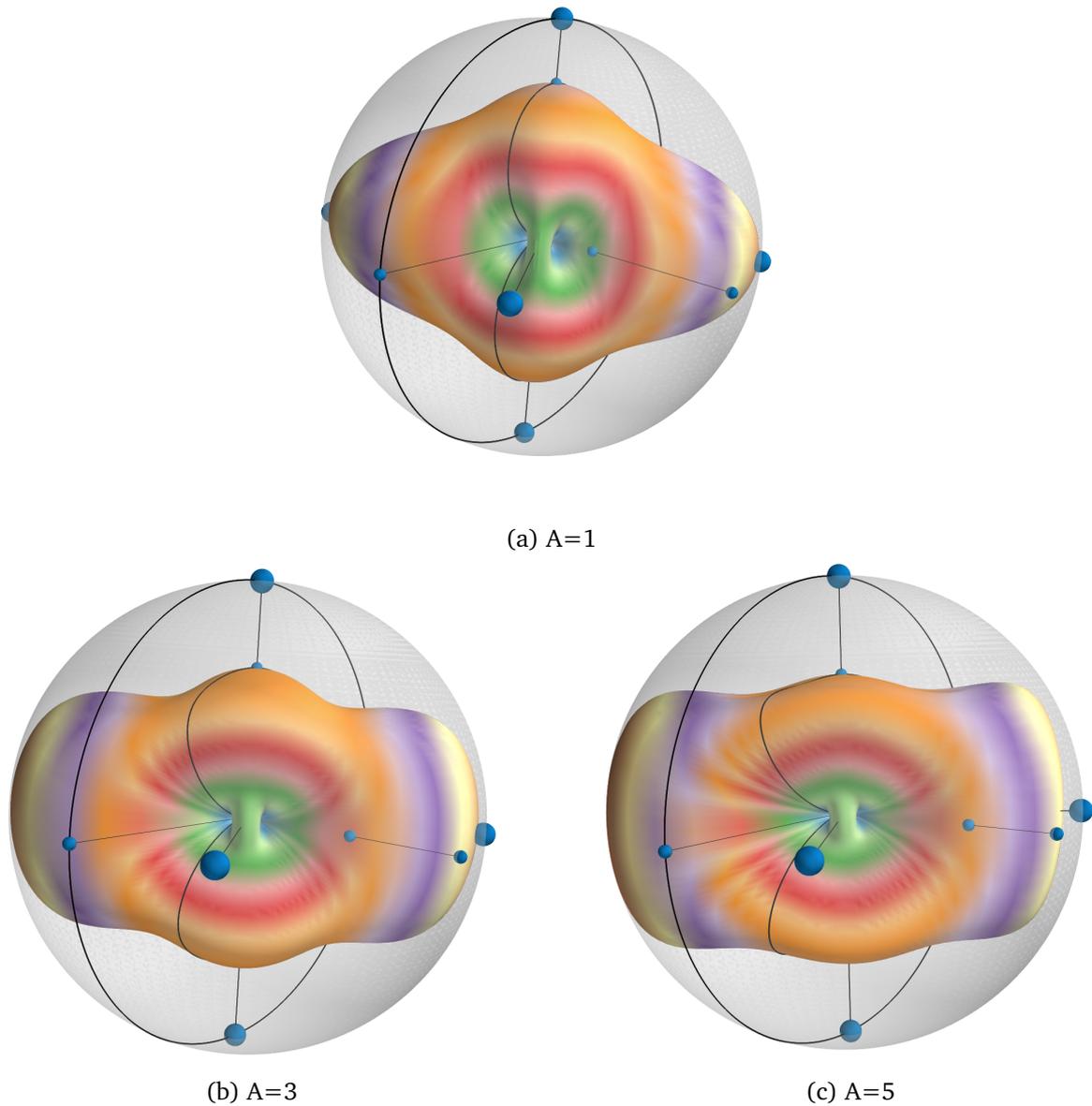


FIGURE 3.24 – Représentation de l'énergie élastique d'une plaquette infinie en fonction de l'orientation pour le tenseur de déformation libre correspondant à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ et les constantes élastiques correspondantes à 3 ratios d'anisotropie différents (voir Tableau 3.9)

une simulation avec pour constantes élastiques celles du calcul $A = 5$ mais multipliées par 1,252. Les constantes élastiques ainsi obtenues induisent une répartition de l'énergie élastique entre 0 et 90° identique au calcul $A = 5$ mais avec un minimum de l'énergie élastique identique au calcul $A = 3$. Puisque le rapport entre énergie à 0° et 90° est le même pour toutes les valeurs de A , ce calcul admet également la même valeur de l'énergie élastique à 0° que le calcul $A = 3$. Si la forme obtenue à partir d'un tel calcul a une morphologie aciculaire, alors cela signifie que la valeur du minimum de l'énergie élastique (ou celle à 0°) est responsable de la morphologie de la pointe. Dans le cas contraire, c'est la répartition

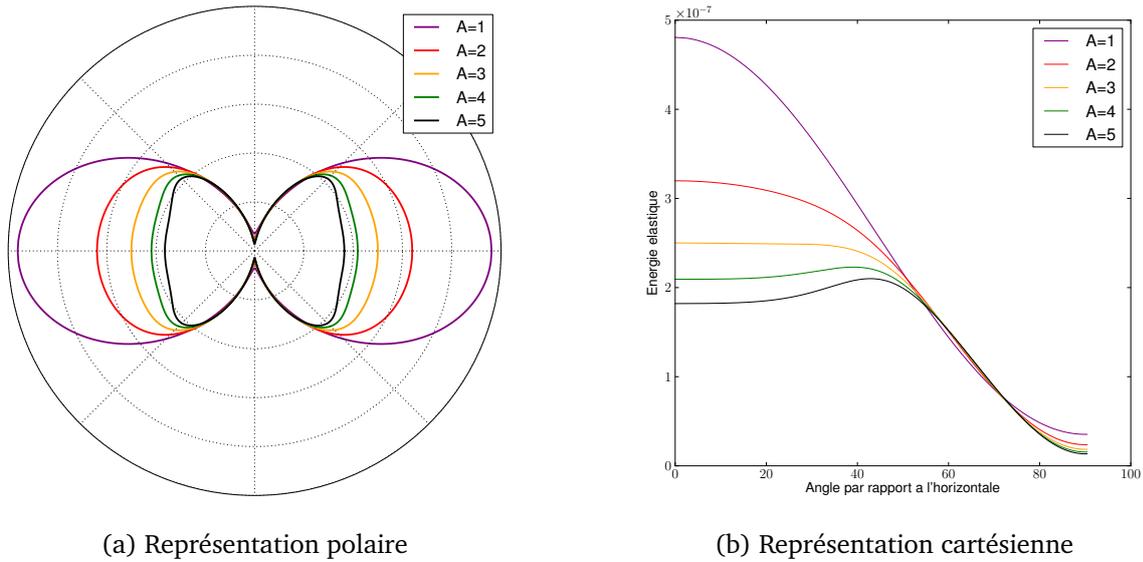


FIGURE 3.25 – Énergie élastique d'une plaquette infinie en fonction de l'orientation pour le tenseur de déformation libre correspondant à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ et des constantes élastiques présentant 5 ratio d'anisotropie différents (voir Tableau 3.9)

de l'énergie élastique entre 0 et 90° qui en est la cause. On observe que la morphologie du calcul ainsi construit est à bout rectangulaire. Donc, c'est la répartition de l'énergie élastique entre 0 et 90° qui permet d'expliquer le passage d'une morphologie aciculaire à une morphologie à bout rectangulaire. Lorsque l'énergie élastique entre 0 et 90° est monotone, c'est-à-dire pour $A \leq 3$, l'orientation de l'interface par rapport à l'horizontale au voisinage de la pointe évolue continûment, ce qui donne lieu à une morphologie aciculaire. Lorsque cette énergie n'est plus monotone, c'est-à-dire pour $A > 3$, la rupture de la monotonie semble correspondre à une discontinuité de l'interface au voisinage de la pointe, qui se traduit par une morphologie qui tend à être de plus en plus rectangulaire.

Lorsque $A = 5$, la forme n'est plus aciculaire et nous n'observons pas encore de croissance linéaire en temps pour les temps de croissance que nous avons simulé. Pour les ratio d'anisotropie vérifiant $A \leq 4$, on observe que la croissance a lieu linéairement en temps, après un état transitoire, comme le montre la figure 3.26, à droite. On observe que la valeur de la vitesse diminue, à mesure que le ratio d'anisotropie des constantes élastiques augmente. Nous avons également extrait de ces calculs la valeur du rayon de courbure de la pointe, en utilisant le même protocole que pour les calculs antérieurs. Celui-ci augmente avec le ratio d'anisotropie, comme le montre la figure 3.27, à gauche.

À partir de la vitesse et du rayon de courbure extraits de ces simulations, nous avons représenté sur la figure 3.27, à droite, la relation entre le nombre de Péclet et la sursaturation. On observe d'une part que l'écart à la prédiction d'Ivantsov est similaire dans les quatre cas. D'autre part, nous observons qu'à mesure que A augmente, la sursaturation réelle Ω augmente. Cela est dû à la diminution de la concentration à l'interface c_{int} . Cette diminution s'explique par l'augmentation du rayon de courbure de la pointe, fixé par l'élasticité, avec le

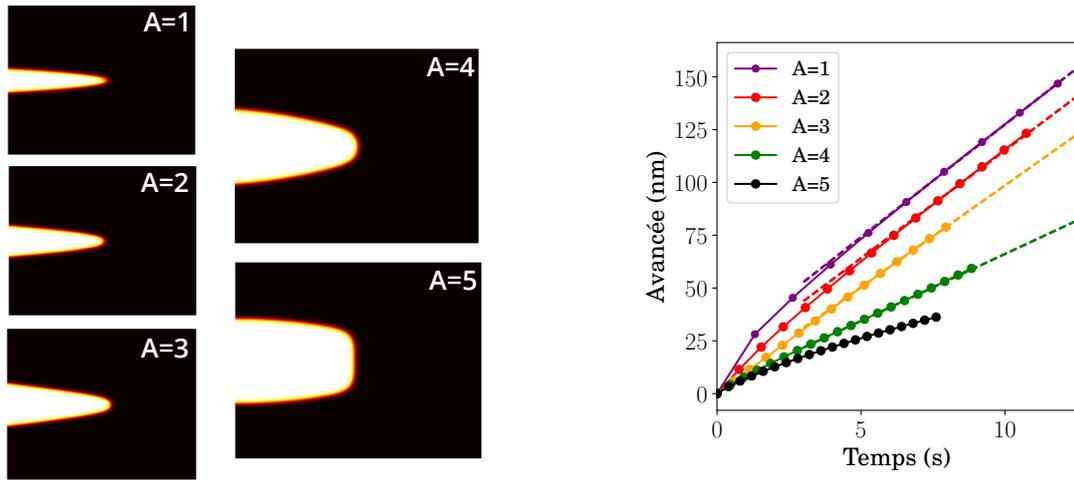


FIGURE 3.26 – Gauche : Illustration, à l'aide du champ φ de la morphologie de la pointe pour 5 ratio d'anisotropie des constantes élastiques différents – Droite : Allongement de la plaquette en fonction du temps pour 5 ratio d'anisotropie des constantes élastiques différents

ratio d'anisotropie des constantes élastiques A . Cette augmentation implique que l'effet de la courbure sur la concentration à l'interface (effet Gibbs-Thomson) est de moins en moins significatif. Ces calculs illustrent que les vitesses de croissance découlent simplement de la taille de la pointe fixée par l'élasticité. En effet, une fois cette taille fixée, la concentration à l'interface et donc la sursaturation réelle sont fixées. Le flux de soluté arrivant en amont de la pointe impose alors la vitesse de croissance.

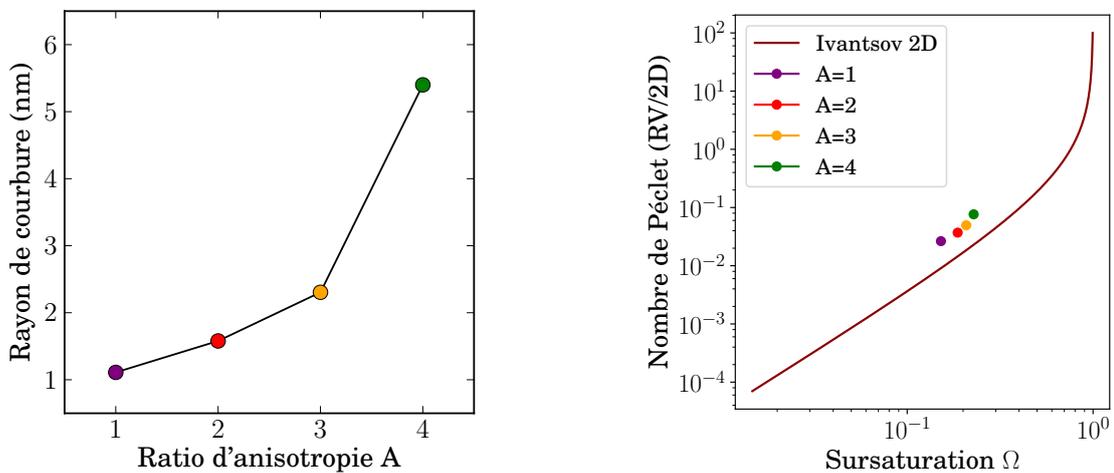


FIGURE 3.27 – Gauche : Rayon de courbure de la pointe en fonction de la sursaturation pour plusieurs ratios d'anisotropie A – Droite : Nombre de Péclet en fonction de la sursaturation. Ligne rouge : prédiction d'Ivantsov pour une plaquette. Points : informations extraites de simulations pour différents ratio d'anisotropie des constantes élastiques

En conclusion, nous avons étudié dans cette partie le rôle de l'anisotropie des constantes élastiques sur les caractéristiques de croissance des structures de Widmanstätten. Nous

avons montré que cette anisotropie ne jouait de rôle ni sur la direction de croissance du précipité, ni sur la croissance linéaire en temps dès lors que la morphologie aciculaire était conservée. En revanche, l'anisotropie des constantes élastiques intervient dans la répartition de l'énergie élastique en fonction de l'orientation et donc sur la taille et la morphologie de la pointe. Cette répartition semble jouer un rôle déterminant pour comprendre le passage d'une morphologie aciculaire à une morphologie à bout rectangulaire. Enfin, selon la littérature, les constantes élastiques seraient anisotropes pour le titane, avec un ratio d'anisotropie compris entre 3 et 5. Pour $A = 3$, le rayon de courbure mesuré est de 2,3 nm. Pour $A = 4$, il vaut 5,4 nm. Ces tailles sont du même ordre de grandeur que celles observées expérimentalement pour les alliages de titane, qui sont de l'ordre de 10 nm. Notre étude qualitative du rôle essentiel joué par l'élasticité sur l'établissement de la taille et de la forme de la pointe est renforcé ici par une approche quantitative, sur les alliages de titane. En utilisant les paramètres adéquats pour l'élasticité, c'est-à-dire un tenseur de déformation libre associé à la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$ et des constantes élastiques anisotropes comme estimés expérimentalement, le modèle parvient à prédire à la fois le caractère linéaire en temps de la croissance ainsi que des tailles de structures tout à fait réalistes.

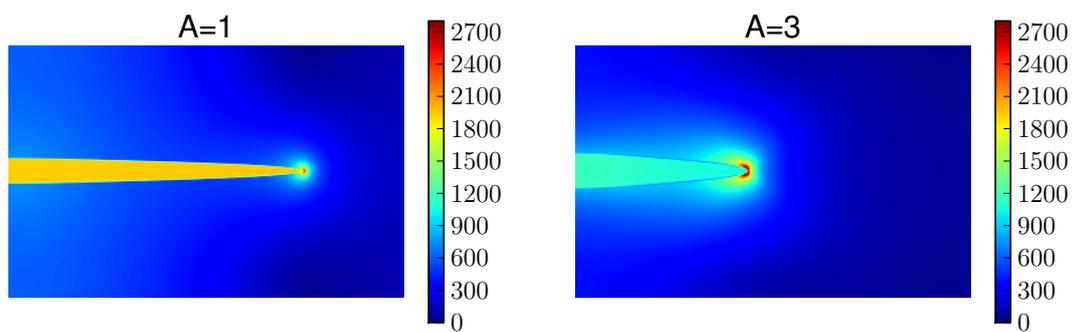


FIGURE 3.28 – Contrainte de Von Mises (en MPa) pour des constantes élastiques isotropes ($A=1$) et anisotropes ($A=3$) de pointes en cours de croissance à l'état stationnaire

Cependant, on observe sur la figure 3.28 que la contrainte de Von Mises au voisinage de la pointe est particulièrement élevée, de l'ordre de 2 à 3 GPa pour $A = 1$ ou 3. Il est donc assez vraisemblable que la plasticité puisse relaxer ces contraintes.

3.3 Rôle de la plasticité sur la croissance

Nous proposons d'étudier dans cette partie deux modes différents de relaxation plastique. Les deux approches proposées ici sont indépendantes l'une de l'autre. Dans la section 3.3.1, nous proposons d'étudier le rôle des défauts présents à l'interface entre la matrice et le précipité. Dans la section 3.3.2, nous étudierons le rôle d'une activité plastique dans la matrice.

3.3.1 Prise en compte des défauts d'interface

Dans les alliages de titane, l'interface entre la matrice β et le précipité α est incohérente¹. Cette interface présente plusieurs défauts structuraux : des dislocations d'accommodation et des marches. Les dislocations d'accommodation sont dites de type a lorsque leur vecteur de Burgers est $\mathbf{b}_a = 1/3 [2\bar{1}\bar{1}0]_\alpha$ et elles sont dites de type c lorsque leur vecteur de Burgers est $\mathbf{b}_c = 1/2 [0001]_\alpha$. Notre objectif est d'étudier la dynamique de croissance des structures de Widmanstätten en présence de ces dislocations. Pour cela, deux approches sont possibles à l'échelle mésoscopique (en excluant ainsi les modèles à l'échelle de ces défauts). La première consiste à modifier en amont le tenseur de déformation libre pour prendre en compte la présence de ces dislocations. La seconde consiste à ajouter des champs de déformation supplémentaires traduisant la présence de ces dislocations et de construire une dynamique dissipative pour ces champs. Le modèle correspondant à cette deuxième approche est décrit dans la section 2.5. Nous proposons d'examiner chacune de ces approches puis de les comparer.

Approche 1 : modification du tenseur de déformation libre

Nous proposons de modéliser la présence des dislocations de type a et de type c. Les travaux de Shi et al. [Shi et al., 2012] montrent qu'il est possible de prendre en compte la présence de ces dislocations en modifiant le tenseur de déformation libre qui rend compte de la transformation cristallographique $\beta \rightarrow \alpha$. Comme indiqué dans l'équation 3.12, le tenseur de déformation libre est construit à partir d'un gradient de transformation F. Sans défauts d'interface, ce gradient de transformation vaut $F = F_R F_0$ où F_R correspond à la rotation de corps solide et F_0 à la déformation homogène de la maille β en maille α . En présence uniquement de dislocations de type a, le gradient F devient $F = F_A F_R F_0$ où F_A rend compte de la présence de ces dislocations. Il est défini par :

$$F_A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -b_a & 0 \\ 0 & \lambda_a & 0 \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

où b_a est la norme du vecteur de Burgers des dislocations de type a et λ_a la distance entre chaque dislocation. Des mesures en microscopie électronique à transmission [Shi et al., 2012] ont montré que cette distance est de 9 à 13 en unité b_a . En supposant que $\frac{-b_a}{\lambda_a} = \frac{-1}{11}$, le tenseur de déformation libre devient :

$$\epsilon_A^* = \begin{pmatrix} 0,035 & 0 & 0 \\ 0 & -0,008 & -0,049 \\ 0 & -0,049 & -0,054 \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

1. Il en est de même dans de nombreux autres systèmes présentant des structures de Widmanstätten, mais nous ne traiterons que du cas des alliages de titane à titre illustratif.

En présence uniquement de dislocations de type c, le gradient devient $F = F_C F_R F_0$ où F_C est défini par :

$$F_C = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{-b_c}{\lambda_c} \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

où b_c est la norme du vecteur de Burgers des dislocations de type c et λ_c la distance entre chaque dislocation. Cette distance vaut environ $30 b_c$ d'après des observations expérimentales [Shi *et al.*, 2012]. En supposant que $\frac{-b_c}{\lambda_c} = \frac{-1}{30}$, le tenseur de déformation libre devient alors :

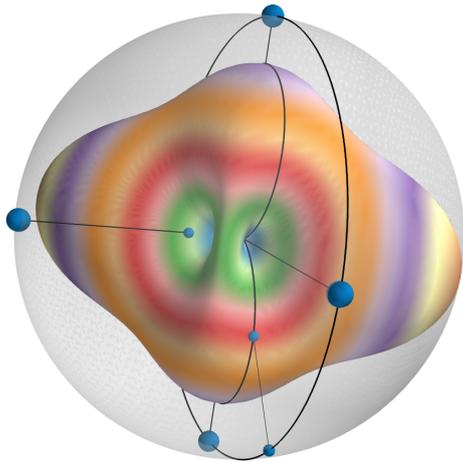
$$\varepsilon_C^* = \begin{pmatrix} 0,0009 & 0 & 0 \\ 0 & 0,0488 & -0,0994 \\ 0 & -0,0994 & -0,0088 \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

En présence des deux types de dislocations, le gradient de transformation F s'écrit $F = F_A F_C F_R F_0 = F_C F_A F_R F_0$ et le tenseur de déformation libre devient enfin :

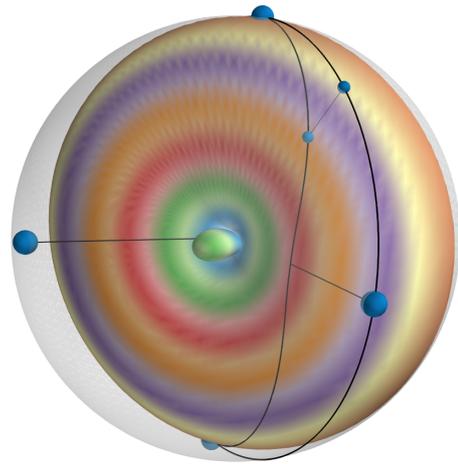
$$\varepsilon_{AC}^* = \begin{pmatrix} 0,001 & 0 & 0 \\ 0 & -0,0081 & -0,04855 \\ 0 & -0,04855 & -0,05395 \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

La figure 3.29 illustre l'énergie élastique d'une plaquette infinie en fonction de son orientation pour les quatre tenseurs de déformation libre : sans défauts, avec des dislocations de type a, de type c et les deux. Pour ces quatre cas, les constantes élastiques sont supposées homogènes et isotropes. L'énergie élastique associée au tenseur de déformation libre sans défauts à l'interface est représentée sur le graphe en haut à gauche. Il présente quatre lobes et deux paires de minima que l'on retrouve sur le graphe en bas à gauche associé au tenseur de déformation libre prenant en compte la présence de dislocations de type c. La topologie de cette énergie est modifiée de manière plus conséquente en présence de dislocations de type a.

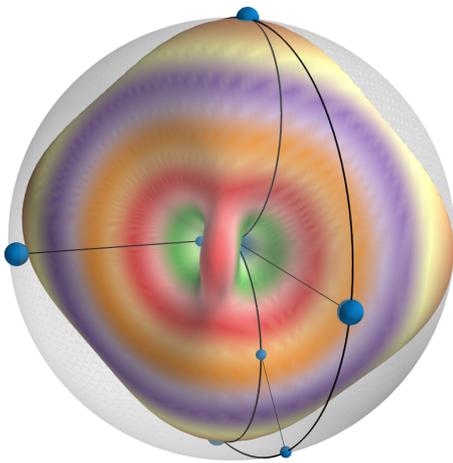
Les simulations que nous présentons dans cette partie ont été réalisées dans des boîtes en deux dimensions. Le plan de la boîte de simulation dans laquelle les calculs sont menés est le même pour tous les calculs. Ce plan est illustré par les traits noirs sur les 4 graphes ci-dessus. Il correspond au plan qui contient le minimum de l'énergie élastique quand l'interface ne présente pas de défauts. La direction de ce minimum est la même en présence de dislocations de type c. En revanche, en présence de dislocations de type a ou bien en présence des deux types de dislocations, on observe que le minimum de l'énergie élastique n'est pas inclus dans le plan de la boîte de simulation, mais à environ 30° en dehors du plan. Nous travaillons néanmoins dans le même plan pour les quatre simulations afin de pouvoir comparer ces



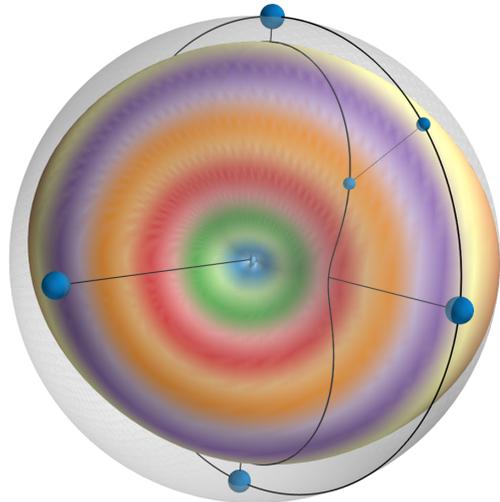
(a) Tenseur "cristallo" (éq. 3.12)



(b) Tenseur "cristallo+dislo a" (éq. 3.16)



(c) Tenseur "cristallo+dislo c" (éq. 3.18)



(d) Tenseur "cristallo+dislo a et c" (éq. 3.19)

FIGURE 3.29 – Représentation de l'énergie élastique d'une plaquette infinie en fonction de l'orientation pour différents tenseurs de déformation libre construits selon l'état de cohérence de l'interface

calculs à ceux de la partie suivante, dans laquelle les dislocations sont ajoutés via l'ajout d'un champ de déformation plastique.

La figure 3.30 à gauche représente l'énergie élastique en fonction de l'orientation des plans de coupe en traits noirs de la figure précédente. On y observe que le minimum de l'énergie élastique est dans la direction verticale. Par rapport au paysage énergétique associé à un tenseur de déformation libre sans défauts, la valeur du minimum de l'énergie élastique diminue en présence de dislocations de type c mais augmente en présence de dislocations de type a et des deux types de dislocations. L'énergie élastique associée à une interface sans défauts et avec des dislocations de type c d'une part, et celle associée à des dislocations de

type a et des deux types de dislocations d'autre part admettent une répartition de l'énergie élastique semblables.

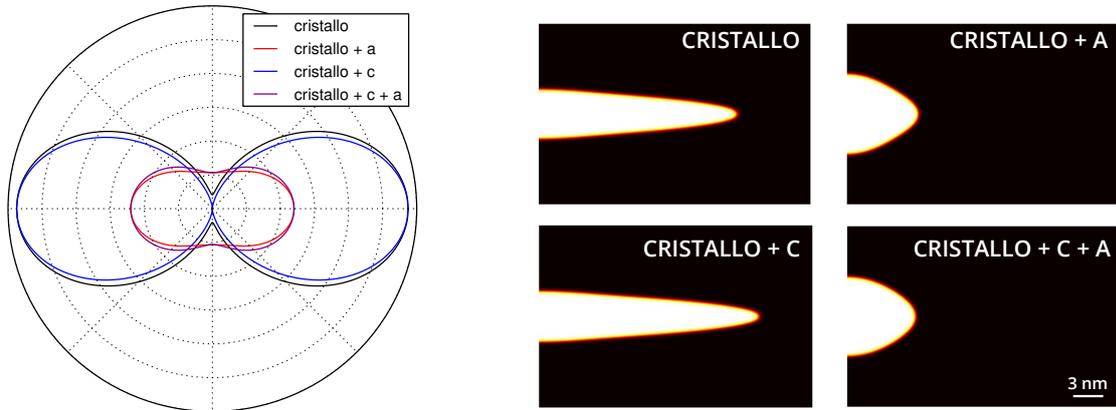


FIGURE 3.30 – Gauche : Représentation polaire de l'énergie élastique d'une plaquette infinie en fonction de l'orientation dans le plan de la boîte de simulation pour les tenseurs de déformations libres construits en fonction de l'état de cohérence de l'interface – Droite : Illustrations, à l'aide du champ φ , des plaquettes en cours de croissance à l'instant $t = 5$ s pour différents états de cohérence de l'interface

Nous nous intéressons à présent à la morphologie et à la dynamique de croissance des structures obtenues à l'aide de ces différents tenseurs de déformation libre. Pour cela, nous réalisons des calculs champ de phase à l'aide du modèle permettant le couplage entre diffusion et élasticité (section 2.3). Les paramètres utilisés sont précisés dans le tableau 3.10.

Paramètres du modèle				
W (J.m ⁻³)	λ (J.m ⁻¹)	K (J.m ⁻³)	Nombre de noeuds	Pas de grille (nm)
120×10^8	$2,4 \times 10^{-10}$	$92,3 \times 10^8$	2000×200×1	0,6

Paramètres physiques							
σ_{int} (mJ.m ⁻²)	δ (nm)	D (m ² .s ⁻¹)	c_p	c_m	c_{11} (GPa)	c_{12} (GPa)	c_{44} (GPa)
400	0,6	$21,7 \times 10^{-17}$	1	0	115,3	73,9	20,7

Conditions initiales	
Rayon initial du précipité (nm)	Sursaturation c_∞
12	0,25

TABLEAU 3.10 – Paramètres et conditions initiales des simulations présentées dans la partie 3.3.1

La figure 3.30 à droite présente la morphologie des structures pour les 4 configurations étudiées. Cette morphologie est aciculaire dans tous les cas. La croissance a lieu dans la direction horizontale car, comme l'indique la représentation de l'énergie élastique d'une plaquette infinie en fonction de l'orientation (figure 3.30 à gauche), le minimum de l'énergie élastique se situe dans la direction verticale.

Nous observons que le rayon de courbure de la pointe est le même en l'absence de dislocations et avec des dislocations de type c. Cela peut paraître surprenant si on compare

ces rayons de courbure avec la répartition de l'énergie élastique en fonction de l'orientation (courbes bleue et noire sur la figure 3.30 à gauche). En effet, le minimum de l'énergie élastique situé à 90° par rapport à l'horizontale est significativement différent pour les deux cas de figure. L'énergie élastique est très relaxée en présence de dislocations de type c et les contraintes à l'intérieur du précipité sont bien moins importantes en présence de ce type de dislocations. Nous observons qu'une relaxation de l'énergie élastique ou une diminution des contraintes à l'intérieur du précipité ne semble pas responsable du rayon de courbure de la pointe. Ce rayon de courbure est fixé par la valeur de l'énergie élastique dans la direction horizontale. Lorsque cette valeur est importante, cela implique qu'il est difficile d'établir une interface verticale et conduit à un rayon de courbure faible. À l'inverse, lorsque cette valeur est plus petite, il est énergétiquement plus favorable d'établir une interface verticale, d'où des rayons de courbure plus grands. Cela explique que le rayon de courbure des pointes est 3 fois plus important (environ 4 nm) en présence des deux types de dislocations ou uniquement celles de type a par rapport à celui des pointes en l'absence de dislocations ou avec des dislocations de type c (environ 1,2 nm) (figure 3.31, à droite).

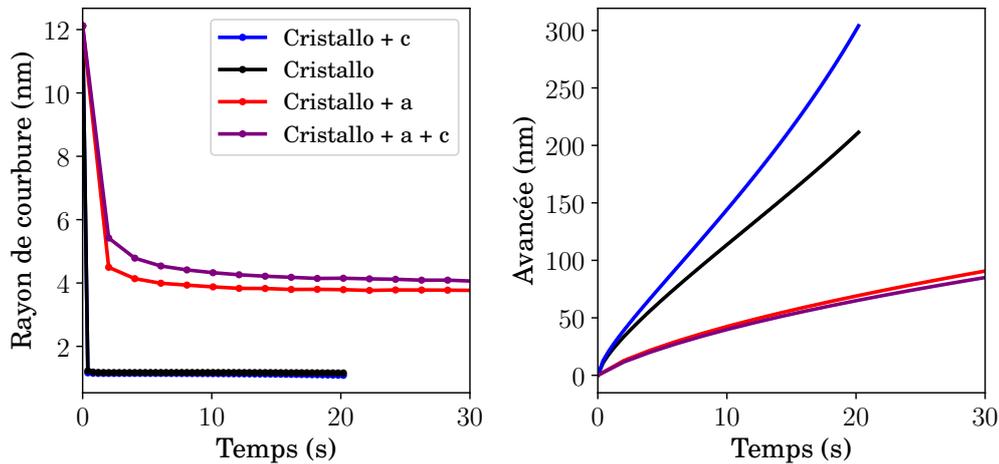


FIGURE 3.31 – Rayon de courbure de la pointe (gauche) et allongement de la plaquette (droite) en fonction du temps, pour 4 différents états de cohérence de l'interface

Du point de vue de la dynamique, la présence de dislocations d'accommodation ne modifie pas le caractère stationnaire de la croissance. Nous mesurons ensuite l'allongement de la plaquette en fonction du temps. Celui-ci est illustré sur la figure 3.31 à gauche.

Au premier ordre, la vitesse de croissance en l'absence de dislocations et en présence de dislocations de type c (courbes bleue et noire sur la figure 3.31) est la même. Celle-ci est significativement réduite par la présence de dislocations de type a (courbes rouge et mauve sur la figure 3.31). Cette réduction de vitesse s'explique par une taille plus importante dans ce cas de figure. Une fois la taille fixée par la répartition de l'énergie élastique, et le flux de soluté arrivant en amont de la pointe fixé par la concentration initiale dans la matrice, alors la vitesse de croissance des structures avec un grand rayon de courbure (en présence de dislocations de type a et de type a et c) est plus faible que celle des structures avec un

petit rayon de courbure (sans dislocations, ou avec des dislocations de type c).

Au second ordre, la vitesse de la plaquette avec des dislocations de type c est plus grande (courbe bleue) que celle pour laquelle l'interface est cohérente (courbe noire). Cette différence de vitesse ne s'explique pas par la différence de taille de la structure car le rayon de courbure de la pointe est identique dans les deux cas de figure. Elle ne s'explique pas non plus par la valeur de la concentration initiale dans la matrice qui est la même dans les deux cas ($c_\infty = 0,25$). Cette différence de vitesse s'explique cependant par la valeur de la concentration à l'interface issue des deux simulations. Cette valeur est en effet modifiée par les champs élastiques. Nous mesurons que cette valeur est inférieure en présence de dislocations de type c que lorsque l'interface est cohérente. Cela signifie donc que la sursaturation réelle est supérieure en présence de dislocations de type c, ce qui, à taille de pointe constante, induit une vitesse plus élevée.

Cette première approche nous renseigne sur la taille et la dynamique de croissance, mais nécessite de connaître l'état de cohérence de l'interface et en particulier l'espacement entre dislocations d'accommodation. Nous proposons de comparer cette approche avec l'approche ci-dessous, qui ne nécessite pas d'introduire a priori l'espacement entre dislocations.

Approche 2 : introduction d'un champ de déformation supplémentaire

Il apparaît que les dislocations de type a ont un effet plus sensible sur le rayon de courbure de la pointe. Nous proposons dans un premier temps de modéliser la présence de ces dislocations à l'aide du modèle décrit dans la section 2.5. Ce modèle permet le couplage entre diffusion et élasticité. Il décrit la présence des dislocations de type a grâce à l'introduction d'un champ de déformation ε^d . Ce champ dépend d'un paramètre a qui ne dépend que de la distance entre dislocations. Les paramètres utilisés dans cette partie sont présentés dans le tableau 3.11.

Paramètres du modèle				
W (J.m ⁻³)	λ (J.m ⁻¹)	K (J.m ⁻³)	Nombre de noeuds	Pas de grille (nm)
120×10 ⁸	2,4×10 ⁻¹⁰	92,3×10 ⁸	2000×200×1	0,4

Paramètres physiques							
σ_{int} (mJ.m ⁻²)	δ (nm)	D (m ² .s ⁻¹)	c_p	c_m	c_{11} (GPa)	c_{12} (GPa)	c_{44} (GPa)
400	0,4	21,7×10 ⁻¹⁷	1	0	115,3	73,9	20,7

Conditions initiales	
Rayon initial du précipité (nm)	Sursaturation c_∞
6	0,25

TABLEAU 3.11 – Paramètres et conditions initiales des simulations présentées dans la partie 3.3.1

La figure 3.32 (a et b) montre que la morphologie aciculaire est conservée en présence des dislocations d'accommodation. Le rayon de courbure de la pointe est alors plus grand dans ce cas de figure.

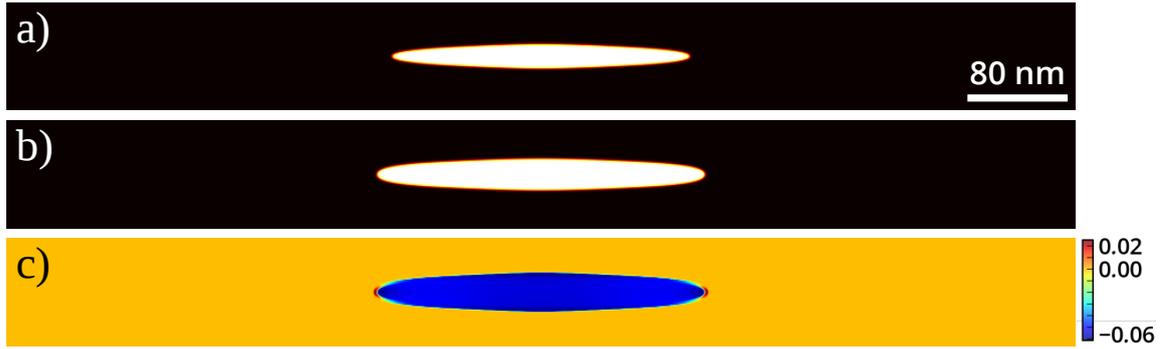


FIGURE 3.32 – a) Illustration, à l'aide du champ φ , de la plaquette en cours de croissance sans défauts d'interface – b) Illustration, à l'aide du champ φ de la même plaquette avec des dislocations de type a – c) Illustration du champ a traduisant la distance entre dislocations de type a à l'instant $t = 15s$

Conformément à la nature du modèle, la déformation ε_d et donc le paramètre a est nul à l'extérieur du précipité, comme l'illustre la figure 3.32 c. À partir de ce champ de déformation, nous pouvons en déduire la distance entre dislocations d'accommodation. À l'intérieur du précipité, cette valeur évolue très peu en fonction de la position, comme le montre la figure 3.33 à gauche. Cette figure illustre en effet la distance entre dislocations d'accommodation le long de la ligne horizontale, au centre de la boîte de simulation. Nous observons que cette distance varie entre 16 et 19 plans d'atomes. Au voisinage de la pointe, l'espacement entre dislocations diminue ce qui peut s'expliquer par la concentration de contraintes qu'il est possible de relaxer. Il est par ailleurs observé par microscopie électronique une dislocation de type a tous les 9 à 13 plans d'atome environ [Shi *et al.*, 2012]. Le modèle que nous utilisons prédit donc le bon ordre de grandeur de cette distance entre dislocations. Nous mesurons cette distance entre dislocations d'accommodation au cours du temps, au centre du précipité. Nous observons sur la figure 3.33 à droite qu'au cours de la transformation, cette distance entre dislocations augmente légèrement.

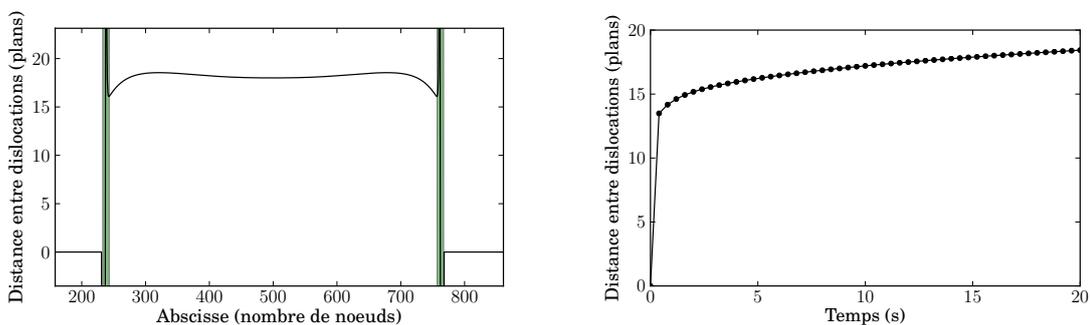


FIGURE 3.33 – Gauche : Distance entre dislocations de type a extraites des simulations le long de la plaquette – Droite : Distance entre dislocations de type a en fonction du temps

Du point de vue de la dynamique, il apparaît qu'en présence de dislocations d'accommo-

dation, la caractéristique singulière de croissance à vitesse constante continue d'être observée comme le montre la figure 3.34 à gauche. Au centre, on observe qu'après un court état transitoire, le rayon de courbure de la pointe est constant. Celui-ci est 2 fois plus grand en présence de dislocations d'accommodation. La figure de droite met en évidence que l'ajout de dislocations d'accommodation ne change pas la proximité entre simulation et prédiction d'Ivantsov. Une fois encore, l'élasticité rend possible la morphologie aciculaire et fixe la taille de la pointe. Le rayon de courbure de la pointe influe alors sur la concentration à l'interface (effet Gibbs-Thomson) qui, avec la sursaturation dans la matrice fixe le flux de soluté qui arrive en amont de la pointe. Ce flux donne ainsi lieu à une vitesse de croissance qui est proche de celle que suggère Ivantsov dans sa description analytique.

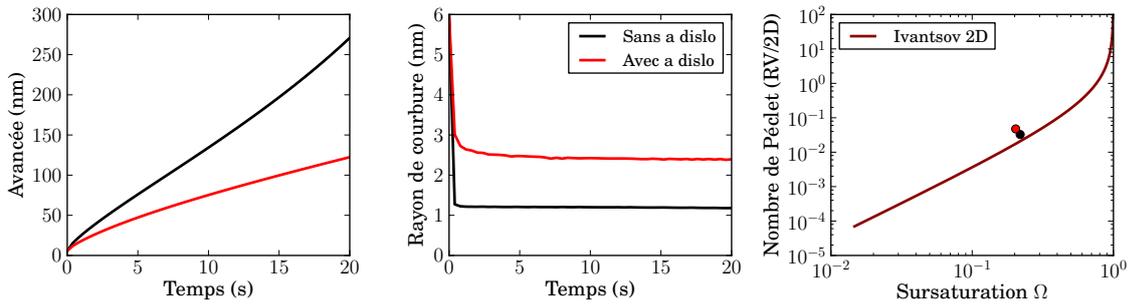


FIGURE 3.34 – Gauche : Allongement de la plaquette en fonction du temps avec ou sans dislocations de type a – Centre : Rayon de courbure de la pointe en fonction du temps avec ou sans dislocations de type a – Droite : Nombre de Péclet en fonction de la sursaturation. Ligne rouge : prédiction d'Ivantsov pour une plaquette. Points : informations extraites des simulations pour des plaquettes avec ou sans dislocations de type a

Nous reproduisons la même approche pour modéliser la présence de dislocations de type c, sans dislocations de type a. Pour cela, nous utilisons le modèle présenté dans la section 2.5 avec pour paramètres ceux qui figurent dans le tableau 3.11. Le détail de la résolution numérique est décrit dans l'annexe B.

Nous observons que la morphologie de la plaquette en cours de croissance ne change pas en présence de dislocations de type c, comme le montre la figure 3.35 (a et b).

La figure 3.35 c présente le champ ϱ qui traduit l'espace entre dislocations de type c. Il est nul dans la matrice car il s'agit ici de modéliser des défauts à l'interface qui génère une déformation à l'intérieur du précipité. Celle-ci s'avère homogène à l'intérieur de la plaquette. À partir de cette carte, nous pouvons extraire la distance entre dislocations d'accommodation dans toute la longueur de la boîte de simulation, au centre. Cette distance est présentée sur la figure 3.36, à gauche. À l'image de ce qui a été observé en présence de dislocations de type a, la distance entre dislocations d'accommodation est constante le long de la plaquette, à l'exception du voisinage de la pointe où cette distance diminue. Après un court état stationnaire, cette distance est constante en temps (figure 3.36, à droite). Elle vaut environ 34 plans atomiques, ce qui est très proche des 30 plans atomiques mesurés par microscopie.

La vitesse de croissance et le rayon de courbure de la pointe restent inchangés en pré-

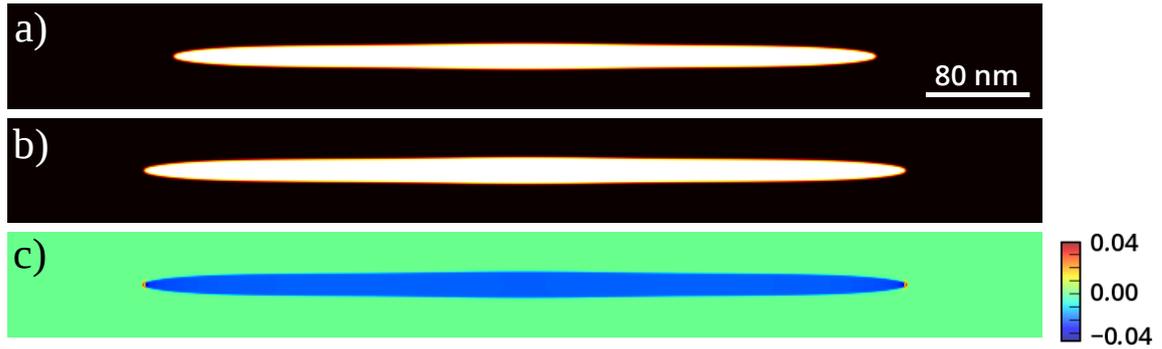


FIGURE 3.35 – a) Illustration, à l'aide du champ φ , de la plaquette en cours de croissance sans défauts d'interface – b) Illustration, à l'aide du champ φ de la même plaquette avec des dislocations de type a – c) Illustration du champ ϱ traduisant la distance entre dislocations de type c à l'instant $t= 15$ s

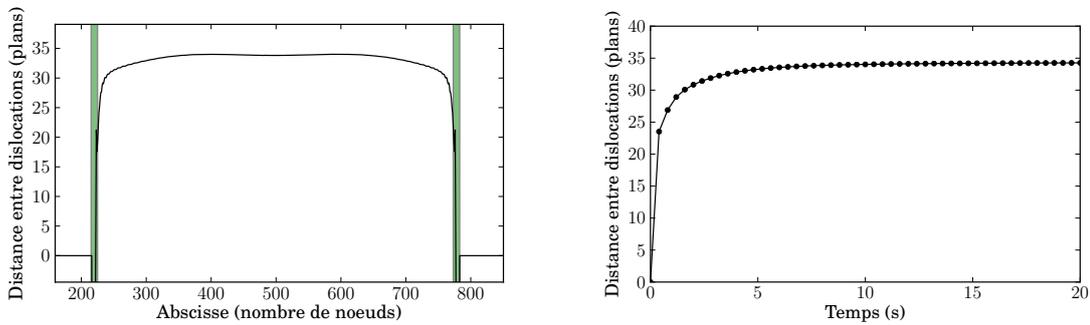


FIGURE 3.36 – Gauche : Distance entre dislocations de type c extraites des simulations le long de la plaquette – Droite : Distance entre dislocations de type c en fonction du temps

sence ou non de dislocations de type c (figure 3.37, à gauche et au centre). L'effet des dislocations de type c décrit ici confirme celui déduit des simulations obtenues dans la partie précédente en modifiant en amont le tenseur de déformation libre. Puisque la vitesse de croissance et le rayon de courbure de la pointe ne changent pas en présence de dislocations de type c, alors le nombre de Péclet en fonction de la sursaturation reste proche de la prédiction théorique comme le montre la figure 3.37, à droite.

Discussion

Cette deuxième approche est plus riche que la première car la première nécessite de connaître la distance entre dislocations d'accommodation alors que celle-ci découle naturellement d'une minimisation de l'énergie pour la deuxième approche. Qualitativement, les deux approches apportent les mêmes informations sur la taille et la cinétique de croissance des structures de Widmanstätten. En présence de dislocations d'accommodation, la répartition de l'énergie élastique en fonction de l'orientation, et en particulier sa valeur dans la direction horizontale, permet d'obtenir des rayons de courbure de la pointe plus grands que sans dislocations. Quantitativement, le rayon de courbure des pointes prédit pour les

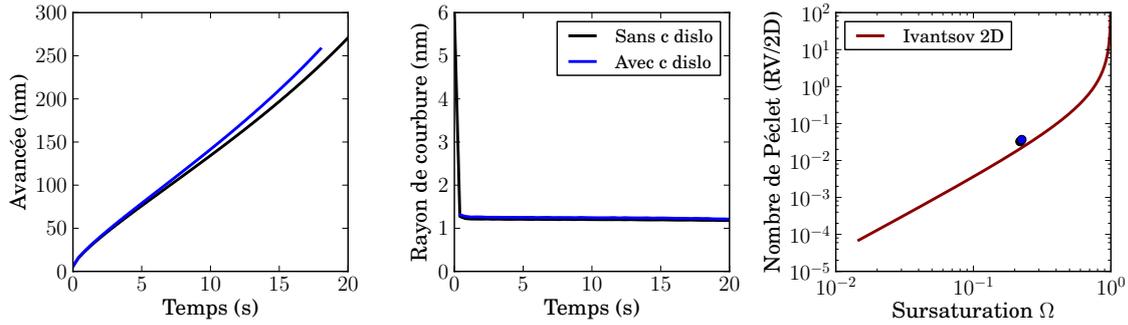


FIGURE 3.37 – Gauche : Allongement de la plaquette en fonction du temps avec ou sans dislocations de type c – Centre : Rayon de courbure de la pointe en fonction du temps avec ou sans dislocations de type c – Droite : Nombre de Péclet en fonction de la sursaturation. Ligne rouge : prédiction d’Ivantsov pour une plaquette. Points : informations extraites des simulations pour des plaquettes avec ou sans dislocations de type c

deux approches est différent puisque le nombre de dislocations d’accommodation n’est pas le même dans les deux cas.

Ces calculs renforcent une fois encore le rôle important que l’élasticité joue sur la morphologie et la cinétique de croissance. En effet, l’anisotropie de l’énergie élastique permet de rendre compte de caractéristiques singulières de la croissance des structures de Widmanstätten : morphologie aciculaire, croissance à vitesse constante. S’il était prouvé que la plasticité faisait disparaître l’anisotropie de l’énergie élastique, l’élasticité pourrait être négligée. Or, ces simulations montrent le contraire. Prendre en compte la relaxation par déformation plastique conforte les caractéristiques de croissance singulières permises par l’anisotropie de l’énergie élastique, et elle les renforce en prédisant des tailles de structures plus réalistes.

Les défauts de cohérence à l’interface ne sont pas les seuls modes de relaxation par déformation plastique. En particulier, ces défauts ne permettent pas de relaxer les contraintes à l’extérieur du précipité. Ces contraintes sont importantes (comme le montre la figure 3.28) et justifient l’étude proposée dans la partie suivante.

3.3.2 Prise en compte d’une activité plastique dans la matrice

Nous étudions ici le rôle de l’activité plastique dans la matrice. Pour cela, nous utilisons le modèle décrit dans la partie 2.6 de ce manuscrit. L’évolution du champ de déformation plastique introduit dans le modèle est décrite par une loi phénoménologique, dite loi de Norton. Les paramètres de cette loi sont indiqués dans le tableau 3.12. Les paramètres K_{vis} et n sont choisis à partir des paramètres des lois de comportement macroscopiques utilisés pour certains alliages de titane [Kuzmenkov, 2012]. La limite d’élasticité dans le précipité R_0^{prec} est choisie arbitrairement grande puisque nous souhaitons modéliser la déformation plastique dans la matrice uniquement.

Paramètres du modèle

W (J.m ⁻³)	λ (J.m ⁻¹)	K (J.m ⁻³)	Nombre de noeuds	Pas de grille (nm)	K _{vis} (MPa.s ^{1/n})	n	R ₀ ^{prec} (MPa)
7,65×10 ⁸	9,40×10 ⁻¹⁰	5,88×10 ⁸	2000×500×1	0,8	150	4	20000

Paramètres physiques

σ _{int} (mJ.m ⁻²)	δ (nm)	D (m ² .s ⁻¹)	c ₁₁ (GPa)	c ₁₂ (GPa)	c ₄₄ (GPa)	ε ₀ (%)
200	0,8	21,7×10 ⁻¹⁷	200	100	50	3

Conditions initiales

Rayon initial du précipité (nm)	c _∞
16	0,30

TABLEAU 3.12 – Paramètres et conditions initiales des calculs présentés dans la partie 3.3.2

Le tenseur de déformation libre utilisé ici est le tenseur générique présenté dans l'équation 3.2. Des calculs ont été menés pour plusieurs valeurs de la limite d'élasticité dans la matrice R_0^{mat} . La figure 3.38 illustre la morphologie des précipités pour différentes valeurs de la limite d'élasticité dans la matrice. Plus R_0^{mat} est grand, plus on se rapproche du cas élastique. Précisément, lorsque R_0^{mat} est supérieur à la valeur maximale de la contrainte dans la matrice, alors cela correspond exactement au cas élastique. On observe que la morphologie aciculaire est conservée lorsque R_0^{mat} est suffisamment grand. Plus R_0^{prec} est petit, plus la morphologie est isotrope. Pour $R_0^{\text{mat}} = 200$ MPa, la morphologie aciculaire est complètement perdue.

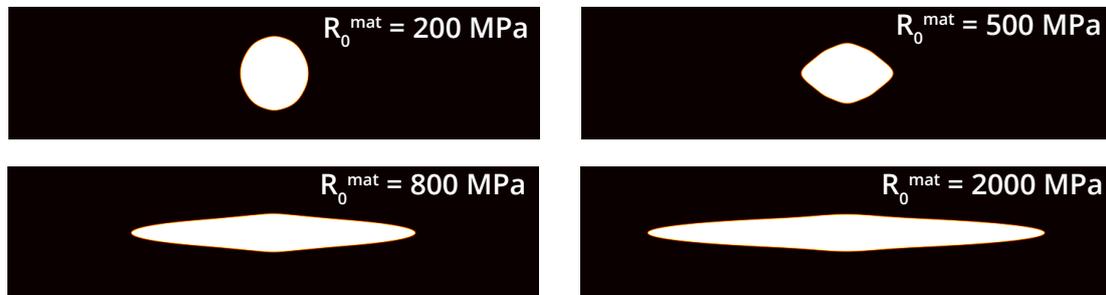


FIGURE 3.38 – Illustrations, à l'aide du champ φ , de la morphologie des précipités pour différentes valeurs de la limite d'élasticité dans la matrice

Ces morphologies sont tout à fait cohérentes avec la relaxation des contraintes permise par la viscoplasticité. La figure 3.39 présente, pour différentes limites d'élasticité dans la matrice, la contrainte de Von Mises au voisinage de la pointe. On observe que cette contrainte est d'autant plus petite que la limite d'élasticité est petite.

Lorsque R_0^{mat} vaut 500 ou 800 MPa, la dynamique de croissance continue d'être linéaire en temps. La vitesse de la pointe diminue et son rayon de courbure augmente à mesure que la relaxation plastique augmente. Lorsque la relaxation plastique est trop importante, nous

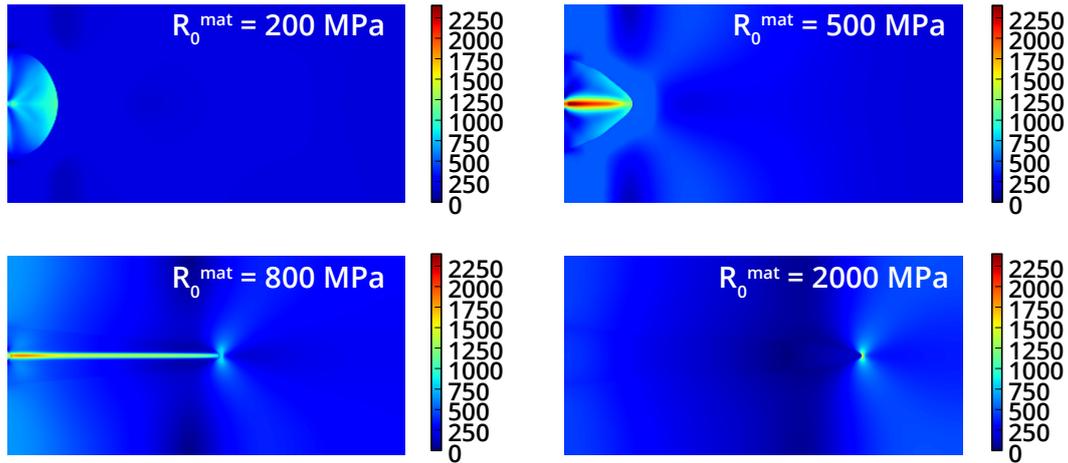


FIGURE 3.39 – Illustrations de la contrainte de Von Mises au voisinage de la pointe pour différentes valeurs de la limite d'élasticité dans la matrice

n'observons plus de croissance linéaire en temps pour la taille du système étudié et le temps total atteint. La dynamique de croissance des structures de Widmanstätten semble liée à la morphologie aciculaire de ces structures. Lorsque l'anisotropie de l'énergie élastique rend possible l'établissement et la conservation d'une morphologie aciculaire, alors il apparaît que la transformation pilotée par la diffusion a lieu à vitesse constante. À l'inverse, lorsque la relaxation de l'énergie élastique est trop importante, la morphologie n'est plus aciculaire et la vitesse de croissance n'est plus constante. Il est à noter qu'une forte énergie élastique, préservée par une faible relaxation plastique, ne garantit pas en elle-même la morphologie aciculaire. Nous avons en effet pu observer dans la partie 3.2.2 que la nature de l'anisotropie de l'énergie élastique, c'est-à-dire la répartition de cette énergie dans le plan dans lequel la plaquette croît, joue un rôle important.

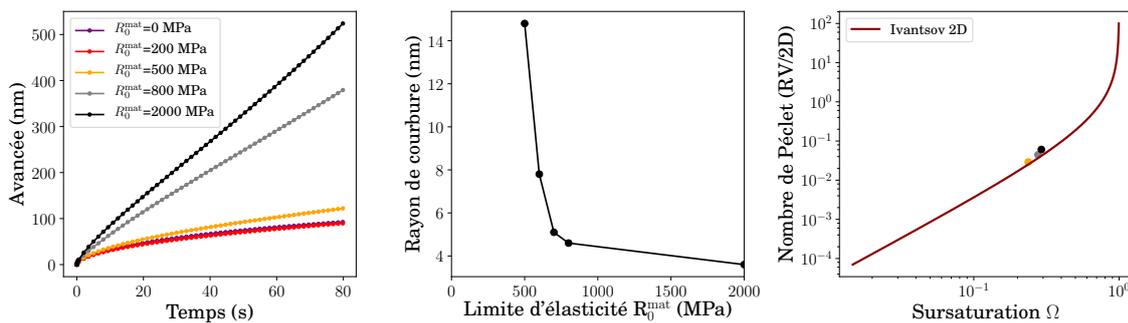


FIGURE 3.40 – Gauche : Allongement de la plaquette en fonction du temps pour différentes limites d'élasticité – Centre : Rayon de courbure de la pointe en fonction de la limite d'élasticité de la matrice – Droite : Nombre de Péclet en fonction de la sursaturation. Ligne verte : prédiction d'Ivantsov pour une plaquette. Points : informations extraites des simulations champ de phase

Ces calculs montrent en outre qu'il existe un jeu de paramètres pour lesquels la plasticité

n'annihile pas les effets de l'anisotropie de l'énergie élastique sur la forme et la dynamique de croissance. Lorsque la relaxation plastique n'est pas trop importante, l'anisotropie de l'énergie élastique continue de fixer la forme aciculaire et permet la croissance linéaire en temps. La relaxation plastique joue un rôle sur la taille et la vitesse de croissance de la structure, sans modifier le flux global de soluté qui arrive en amont la pointe comme l'illustre la proximité de nos simulations avec la prédiction d'Ivantsov (figure 3.40, à droite).

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mené une étude à l'échelle mésoscopique sur la croissance des structures de Widmanstätten. Nous avons mis en évidence que l'anisotropie de l'énergie élastique portée par les constantes élastiques et le tenseur de déformation libre, traduisant le changement de structure cristallographique, jouait un rôle majeur sur la morphologie et la croissance des structures de Widmanstätten. Nous avons aussi montré que le rayon de courbure de la pointe était principalement déterminé par la compétition entre énergie élastique et énergie d'interface. Pour l'exemple de l'alliage de titane, nous avons réussi à être quantitatif sur la taille de la structure. Nous avons ensuite modélisé deux modes de relaxation par déformation plastique ayant lieu au cours des transformations de phase à l'origine des structures de Widmanstätten. Cette étude a permis de confirmer l'importance de l'anisotropie de l'énergie élastique qui ne semble pas être annihilée en présence de plasticité. Par ailleurs, nous avons observé, pour ces deux modes de relaxation, que la vitesse diminuait et le rayon de courbure de la pointe augmentait en présence de plasticité. Cependant, ces modèles ne nous renseignent pas sur le rôle joué, à une échelle plus fine, par la dynamique propre à l'interface. C'est ce qui justifie les travaux présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre **4**

Étude de la dynamique des marches

Sommaire

4.1 Introduction	76
4.2 Présentation du bruit	77
4.3 Avancée latérale d'une marche (2D)	79
4.4 Dissolution d'un précipité sphérique (2D)	87
4.5 Croissance d'un précipité sphérique (2D)	90
4.6 Conclusion	95

4.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence le rôle important joué par l'anisotropie de l'énergie élastique ainsi que les différents modes de relaxation par déformation plastique sur la morphologie et la croissance des structures de Widmanstätten. À une échelle spatiale plus fine, les observations par microscopie électronique à transmission montrent parfois la présence de marches atomiques et la propagation de ces marches à l'interface entre la matrice et le précipité [Laird et Aaronson, 1969; Weatherly, 1971b; Kinsman *et al.*, 1975]. Cette propagation confère à l'interface une cinétique particulière. Bien que la transformation de phase à l'origine des structures de Widmanstätten soit pilotée par la diffusion, le rôle joué par cette cinétique propre à l'interface sur la dynamique globale de croissance reste mal compris.

Les simulations présentées précédemment ne tiennent pas compte de la présence de marches, ni d'une dynamique propre à l'interface. Dans ce chapitre, nous proposons donc de développer un formalisme permettant d'étudier la nucléation et la croissance de marches. Ce travail s'inscrit dans la volonté plus globale de comprendre l'importance de la dynamique des marches sur la dynamique globale de croissance.

Nous avons alors développé une approche champ de phase permettant de simuler le déplacement d'atomes sur un réseau cristallin. Le modèle développé repose sur deux idées importantes : la première consiste à utiliser une l'épaisseur de l'interface réduite et la seconde consiste à ajouter un terme stochastique à la loi d'évolution du champ de phase. Une épaisseur d'interface qui diminue entraîne un ralentissement de plus en plus important des variations du champ de phase, du fait du frottement sur la grille. Lorsque l'interface est suffisamment abrupte, les frottements sur la grille empêchent alors toute variation du champ φ . La variation du champ est alors rendue possible par l'ajout d'un terme stochastique à la loi d'évolution. L'amplitude de ce terme est reliée à la mobilité du champ de phase grâce au théorème de fluctuation-dissipation.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons au profil d'énergie d'une marche en fonction de sa position en l'absence de fluctuations thermiques afin de comprendre le mécanisme d'avancée latérale de la marche. Puis, en présence de fluctuations thermiques, nous caractériserons l'avancée latérale d'une marche et le phénomène de nucléation. Nous nous intéresserons pour finir à la dissolution et la croissance d'une sphère.

Pour mener cette étude, nous utilisons le modèle présenté dans la section 2.7.1 du manuscrit. Dans ce modèle, la microstructure est décrite par un champ φ , non conservé, qui permet de discriminer la matrice (où $\varphi = 0$) du précipité (où $\varphi = 1$). Le modèle repose sur la fonctionnelle d'énergie libre :

$$F(\varphi) = \int_V dV \left[W \varphi^2 (1 - \varphi)^2 + \frac{\lambda}{2} |\nabla \varphi|^2 - \Delta h(\varphi) \right] \quad (4.1)$$

où W et λ permettent de décrire une interface d'énergie et d'épaisseur fixes. Le paramètre Δ permet de favoriser énergétiquement le précipité à la matrice. En effet, dans tous les

modèles utilisés jusqu'ici, nous avons utilisé le double puits symétrique $f(\varphi) = \varphi^2(1-\varphi)^2$ qui admet des puits de même profondeur. Ce terme ne favorisait ni la matrice, ni le précipité. Une manière de favoriser le précipité consiste alors à remplacer ce double puits $f(\varphi) = \varphi^2(1-\varphi)^2$ par la fonction $f(\varphi) = \varphi^2(1-\varphi)^2 - \Delta h(\varphi)$ où h est un polynôme d'interpolation défini par $h(\varphi) = 3\varphi^2 - 2\varphi^3$ (voir figure 4.1). Cette expression de $h(\varphi)$ permet de ne pas modifier la position des minimums en $\varphi = 0$ et $\varphi = 1$.

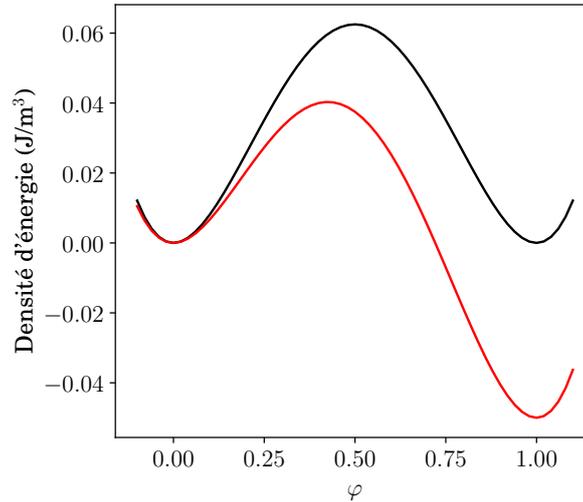


FIGURE 4.1 – Illustration du double puits de la fonctionnelle d'énergie libre sans tilt pour $W=1$ (courbe noire) et avec tilt pour $W=1$ et $\Delta=0.05$ (courbe rouge)

La loi d'évolution du champ φ s'écrit :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -L \frac{\delta F}{\delta \varphi} + \eta \quad (4.2)$$

où L est un coefficient cinétique constant et η un terme de bruit, de fonction d'autocorrélation :

$$\langle \eta(r, t) \eta(r', t') \rangle = 2 k_B T L \delta(r - r') \delta(t - t') \quad (4.3)$$

où δ correspond à la distribution de Dirac, k_B à la constante de Boltzmann et T à la température. L'amplitude du terme stochastique est fixée par le théorème fluctuation-dissipation (voir annexe F). Le détail de l'implémentation numérique est présenté dans l'annexe B.

4.2 Présentation du bruit

Les paramètres utilisés dans cette partie sont présentés dans le tableau 4.1 ci-dessous.

En initialisant le champ φ à 0 dans toute la boîte de simulation, on laisse les fluctuations s'installer pendant 1000 pas de temps afin d'attendre un état d'équilibre (figure 4.2 à gauche). La figure 4.2 au centre illustre la moyenne spatiale et temporelle du champ φ

W (J.m ⁻³)	λ (J.m ⁻¹)	Δ (unité W)	Nombre de noeuds	Pas de grille d (nm)
6×10 ⁸	12×10 ⁻¹⁰	0	500×500×1	1

TABLEAU 4.1 – Paramètres et conditions initiales des simulations présentées dans la partie 4.2

en fonction de la température. Cette moyenne est calculée sur toute la boîte de simulation, sur 20 différents instants, après les 1000 premiers pas de temps. Nous observons que cette moyenne dépend linéairement de la température, de pente $6,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

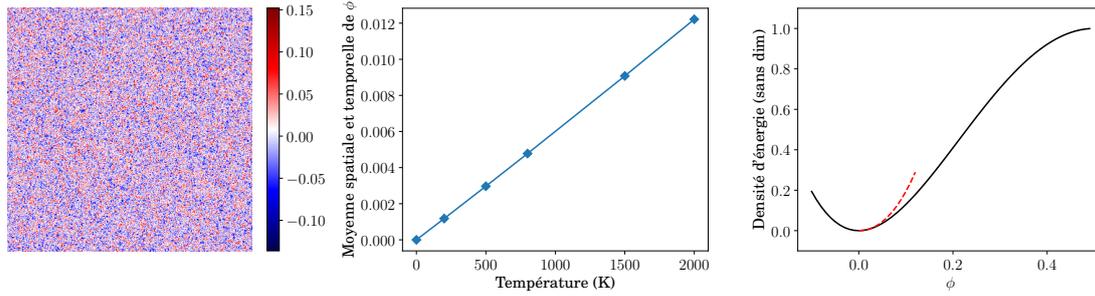


FIGURE 4.2 – Gauche : Illustration, après 4000 pas de temps, du champ ϕ , pour $T=500\text{K}$ – Centre : Moyenne de la valeur du champ ϕ sur toute la boîte de simulation et à 20 différents instants en fonction de la température – Droite : Illustration, au voisinage de $\phi = 0$, de la dissymétrie du double puits de la fonctionnelle d'énergie libre

Cette moyenne du champ ϕ est strictement positive, ce qui s'explique par l'anharmonicité, au voisinage de 0, du terme de double-puits de la fonctionnelle d'énergie libre $f(\phi) = \phi^2 (1 - \phi)^2$. Comme le montre la figure 4.2 à droite, en partant de $\phi = 0$, la valeur de $f(\phi)$ augmente plus rapidement dans le sens des valeurs de ϕ négatives que dans le sens des valeurs de ϕ positives. Les pointillés rouges illustrent la position du puits au voisinage de $\phi = 0$, s'il était symétrique par rapport à la droite $\phi = 0$.

Dans ces travaux de thèse, Bronchart [Bronchart, 2006] a montré qu'il était possible d'estimer, en trois dimensions et pour une fonctionnelle en $\phi^2 - \phi^4$, l'écart $\delta\phi$ à la position d'équilibre causé par les fluctuations thermiques. Cette estimation repose sur une troncature au plus bas ordre du terme de corrélation spatiale des fluctuations du champ. En s'appuyant sur cette étude, nous avons déduit que pour notre fonctionnelle d'énergie libre et en deux dimensions, l'écart $\delta\phi$ vaut théoriquement, à 12% près :

$$\delta\phi = \frac{3}{2} \frac{k_B T}{W d^3 + 2 \lambda d} \quad (4.4)$$

Au plus bas ordre, cette analyse suggère donc que la position d'équilibre s'écarte linéairement de la température, avec une pente égale à $6,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Nous retrouvons, à 11,6% près, la pente identifiée plus haut à partir de nos simulations en présence de fluctuations thermiques.

4.3 Avancée latérale d'une marche (2D)

Nous nous intéressons à présent à la croissance et la nucléation des marches. Pour cela, nous réalisons plusieurs simulations avec les paramètres présentés dans le tableau 4.2.

Paramètres du modèle

W ($J.m^{-3}$)	λ ($J.m^{-1}$)	Δ (unité W)	Nombre de noeuds	Pas de grille d (nm)
24×10^8	3×10^{-10}	0,05	$1000 \times 60 \times 1$	1

Paramètres physiques

σ_{int} ($mJ.m^{-2}$)	δ (nm)
200	0,25

TABLEAU 4.2 – Paramètres et conditions initiales des simulations présentées dans la partie 4.3 (sur l'avancée latérale d'une marche)

Nous supposons que l'énergie σ_{int} et l'épaisseur d'interface δ définies pour une interface diffuse sont identiques, au premier ordre, à celles de nos simulations pour lesquelles l'interface est abrupte. Les paramètres W et λ sont choisis de manière à maintenir l'énergie d'interface constante et le ratio δ/d (où d est le pas de grille) égal à 0,25. Ce ratio implique la présence d'environ 2 points à l'interface. Les interfaces des simulations présentées dans cette partie sont donc abruptes. À titre de comparaison, dans le chapitre précédent, le ratio δ/d était égal à 1. Ce ratio permettait d'avoir 5 à 6 points à l'interface qui était donc diffuse. Deux exemples d'interface, l'une diffuse, l'autre abrupte, sont présentés sur la figure 4.3 à gauche. Le champ φ est initialisé comme illustré sur la figure 4.3 à droite. Cette configuration permet d'étudier, dans la même boîte de simulation, l'avancée de 4 marches, de hauteur 1 pixel. Nous faisons l'hypothèse que l'avancée de chacune des marches est indépendante des 3 autres, ce qui est plausible au regard de la distance entre l'extrémité de chacune des marches.

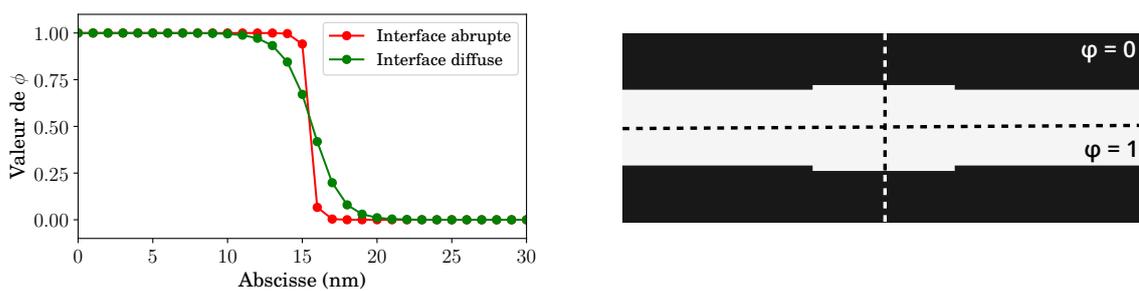


FIGURE 4.3 – Gauche : Comparaison de deux profils du champ φ pour une interface abrupte (rouge) et diffuse (verte) – Droite : Illustration de l'initialisation du champ φ pour l'étude de la croissance latérale de 4 marches

Tout d'abord, analysons le comportement de la marche sans fluctuations thermiques, c'est-à-dire lorsque $T=0K$. Lorsque l'interface est diffuse, pour toute valeur de $\Delta > 0$, le précipité lamellaire croît dans la direction verticale, indépendamment de la présence de la

marche, et cela jusqu'à ce que la matrice disparaisse. En effet, dans ce cas, le frottement sur le réseau de la grille est négligeable et le précipité ($\varphi = 1$) est favorisé énergétiquement par rapport à la matrice ($\varphi = 0$). En revanche, dans cette étude, l'interface est abrupte. Le frottement sur le réseau de la grille implique qu'il existe une valeur critique Δ_{crit} de l'inclinaison du puits de potentiel. Pour $\Delta < \Delta_{\text{crit}}$, la marche reste immobile. Pour $\Delta > \Delta_{\text{crit}}$, on observe que la marche croit latéralement dans la direction horizontale. Une fois celle-ci arrivée aux bords de la boîte de simulation, le précipité lamellaire n'évolue plus. En effet, d'une part, cette géométrie est celle qui minimise la surface de l'interface et donc l'énergie d'interface, et d'autre part, la nucléation d'une nouvelle marche n'est pas possible en l'absence de terme stochastique.

Nous mesurons que la valeur critique Δ_{crit} vaut $1,38 \times 10^8 \text{ J.m}^{-3}$, soit 0,0575 en unité W .

Afin de comprendre le mécanisme sous-jacent à la propagation latérale de la marche, nous proposons de décrire le paysage énergétique de la marche en fonction de sa position. Nous allons voir en particulier que cette analyse va nous permettre de mieux comprendre la valeur Δ_{crit} que nous venons d'identifier.

En l'absence de fluctuations et en supposant que le double puits n'est pas incliné, l'énergie de la marche en fonction de la position dans la boîte de simulation est périodique, de période spatiale d'un pas de grille. Les extréma de cette énergie doivent correspondre à des positions de symétrie particulières. Nous avons effectivement constaté que le minimum est atteint lorsque la position de la marche correspond à un noeud du réseau, tandis qu'au maximum, la marche est à une position équidistante de deux noeuds consécutifs. Ceci est schématisé sur la figure 4.4.

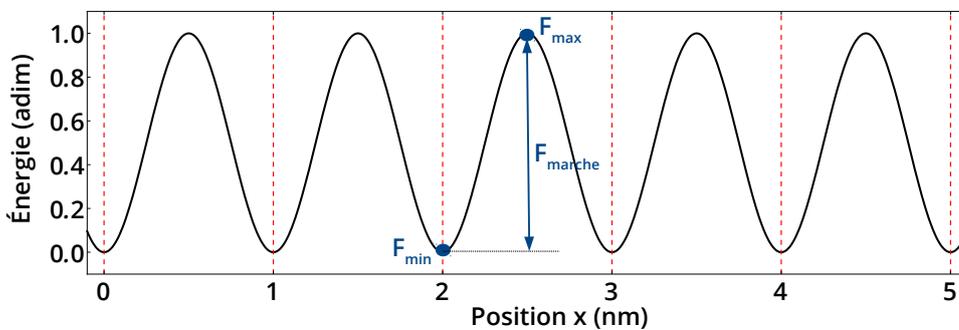


FIGURE 4.4 – Illustration schématique de l'énergie libre en fonction de la position

Afin de déterminer la barrière d'énergie F_{marche} , que la marche doit franchir pour passer d'un noeud du réseau à l'autre, nous proposons un protocole permettant de déterminer le minimum d'énergie au noeud F_{min} et le maximum d'énergie entre les deux noeuds F_{max} . L'énergie F_{min} correspond à l'énergie associée à la présence d'une marche lorsque celle-ci est sur un équilibre stable. Le profil de la marche est alors symétrique par rapport au milieu de deux noeuds consécutifs et la valeur du champ φ vaut 1 d'un côté de la marche et 0 de l'autre. L'énergie F_{max} correspond à un maximum d'énergie et la marche est alors instable. Son profil est alors symétrique par rapport à un noeud de la grille. Le champ φ vaut 0,5 sur ce noeud, il vaut 1 d'un côté de la marche et 0 de l'autre.

Pour déterminer F_{\min} et F_{\max} , nous réalisons alors trois simulations avec trois configurations initiales du champ φ différentes (figure 4.5) et les paramètres présentés dans le tableau 4.3.

Paramètres du modèle					
W (J.m ⁻³)	λ (J.m ⁻¹)	Δ (unité W)	T (K)	Nombre de noeuds	Pas de grille d (nm)
24×10^8	3×10^{-10}	0	0	15000×60×1	1

Paramètres physiques	
σ_{int} (mJ.m ⁻²)	δ (nm)
200	0,25

TABLEAU 4.3 – Paramètres et conditions initiales des simulations présentées dans la partie 4.3 (sur la description du profil d'énergie)

La première configuration (calcul 1) est une lamelle horizontale. La deuxième configuration (calcul 2) est une lamelle horizontale avec 4 marches. Le champ φ est initialisé ici à $\varphi = 0$ pour la matrice et $\varphi = 1$ pour le précipité. Le terme de double-puits de la fonctionnelle d'énergie libre $f(\varphi) = \varphi^2(1 - \varphi)^2$ est minimum pour $\varphi = 0$ et $\varphi = 1$. Après relaxation de l'interface, l'équilibre atteint par le système est un équilibre stable. La troisième configuration (calcul 3) est également une lamelle horizontale avec 4 marches. Le champ φ est initialisé de la même manière à l'exception de l'extrémité de chacune des marches où $\varphi = 0,5$. Le terme de double puits étant maximum pour $\varphi = 0,5$ avec une dérivée nulle en ce point, cela implique qu'après relaxation de l'interface, l'équilibre atteint par le système est instable. Cet équilibre ne devrait donc pas subsister sur une échelle de temps longue car le moindre bruit numérique (et en toute généralité, l'interaction entre les marches situées sur un même côté de la lamelle) est suffisant pour briser cet équilibre instable et conduire les marches vers leurs positions d'équilibre stable. Nous pouvons toutefois espérer qu'il existe une fenêtre de temps pendant laquelle les positions d'équilibre instable pourrait subsister.

Pour ces trois calculs, nous mesurons l'énergie libre à l'intérieur de la boîte en fonction du temps (figure 4.5 à droite). Pour la configuration 3, qui a pour but de calculer l'énergie d'une situation où les marches sont en position d'équilibre instable, nous observons effectivement une portion de temps fini pendant laquelle les 4 marches, après une rapide relaxation, restent en position d'équilibre instable avant finalement de relaxer vers leurs positions d'équilibre stable (voir figure 4.5, à droite). À partir des configurations analysées, nous pouvons déduire les expressions suivantes pour les énergies de marche F_{\min} , F_{\max} et la barrière F_{marche} :

$$F_{\min} = \frac{F_2 - F_1}{4}$$

$$F_{\max} = \frac{F_3 - F_1}{4}$$

$$F_{\text{marche}} = F_{\max} - F_{\min}$$

où F_1 , F_2 et F_3 sont les énergies totales associées aux configurations 1, 2 et 3 respectivement.

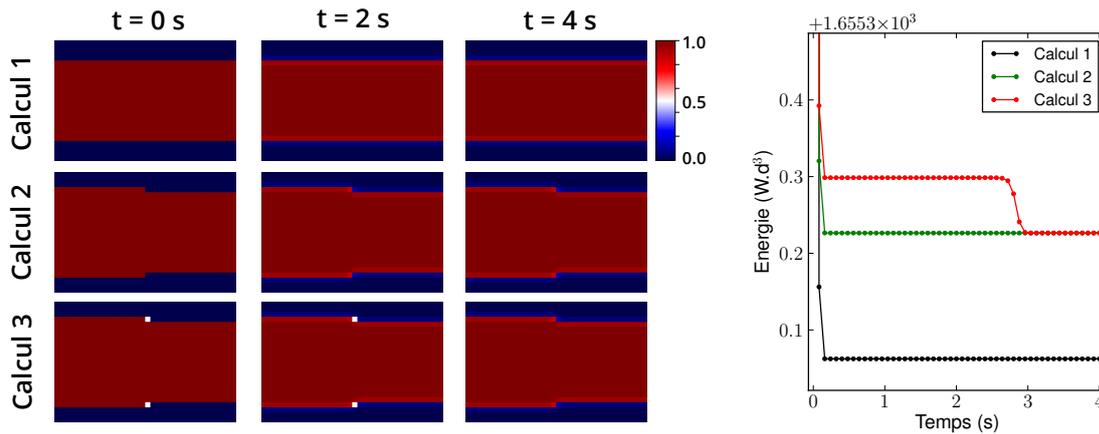


FIGURE 4.5 – Gauche : Illustration du champ φ , à 3 instants, pour trois configurations initiales différentes – Droite : Énergie libre dans la boîte de simulation en fonction du temps pour trois configurations initiales différentes : lamelle horizontale (calcul 1), lamelle horizontale avec 4 marches - champ φ initialisé à 0 et 1 (calcul 2), lamelle horizontale avec 4 marches - champ φ initialisé à 0, à 1 et à 0,5 au voisinage des marches

Comme discuté plus haut, il faut noter que l'énergie F_3 doit être estimée lorsque le champ φ atteint un régime stationnaire correspondant à l'équilibre instable des quatre marches. En unité Wd^3 , les valeurs numériques sont les suivantes :

$$F_1 = 1655,36231$$

$$F_2 = 1655,52642$$

$$F_3 = 1655,59856$$

En utilisant les relations ci-dessus, nous obtenons (en unité Wd^3) la valeur suivante pour la hauteur de la barrière F_{marche} :

$$F_{\text{marche}} = 0,01804$$

L'énergie d'une marche en fonction de sa position est périodique, de période un pas de grille et d'amplitude F_{marche} dont la valeur vient d'être obtenue. Afin de finaliser la construction de ce paysage énergétique, il est nécessaire de choisir une fonction analytique respectant les contraintes de périodicité et d'amplitude.

Puisqu'il s'agit d'une fonction périodique, il est naturel de supposer qu'au plus bas ordre, l'énergie de marche en fonction de sa position suit une sinusoïde : $x \mapsto \frac{F_{\text{marche}}}{2} [1 - \cos(2\pi x)]$ (figure 4.6, à gauche).

Revenons maintenant au mouvement latéral de la marche. En l'absence de bruit, la valeur critique du terme qui contrôle la différence de profondeur des puits $\varphi = 0$ et $\varphi = 1$ Δ_{crit} , au-delà de laquelle la marche se déplace peut être estimée de la manière suivante.

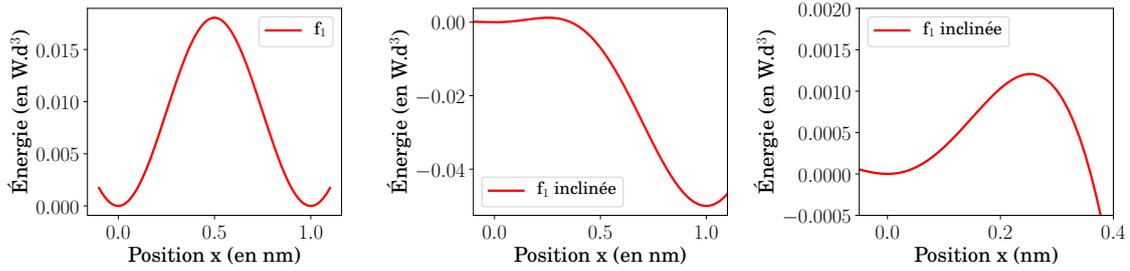


FIGURE 4.6 – Gauche : Énergie libre en fonction de la position, sans inclinaison du potentiel – Centre : Même énergie avec inclinaison du potentiel – Droite : Zoom, entre $x=0$ et $x=0,4$, de l'énergie libre en fonction de la position avec inclinaison du potentiel

Puisque ce terme apporte une contribution égale à Δd^3 lorsque la marche avance d'un pas de grille, nous pouvons estimer qu'au plus bas ordre, la contribution de Δd^3 à l'énergie de la marche est linéaire en x . En conséquence, la valeur critique $\Delta_{\text{crit}} d^3$ au-delà de laquelle la marche se déplace latéralement est égale à la plus grande pente de la courbe qui représente l'énergie de la marche en fonction de x en l'absence du terme Δ . L'analyse graphique de la figure 4.6 à gauche conduit ainsi à $\Delta_{\text{crit}} d^3 \approx 0,06$ (en unité Wd^3), valeur proche de la valeur $\Delta_{\text{crit}} = 0,057$ (en unité W) identifiée numériquement plus haut, ce qui confirme la validité de notre raisonnement, fondé sur l'hypothèse de l'existence d'une énergie de marche qui varie continûment avec sa position x .

Nous choisissons d'étudier la croissance latérale de marches pour une valeur de $\Delta = 0,05\text{W}$ (voir tableau 4.2). Puisque $\Delta < \Delta_{\text{crit}}$, alors les fluctuations thermiques sont nécessaires pour que la croissance soit possible. L'énergie de la marche n'est plus celle illustré figure 4.6 à gauche car le noeud à la position $x=1$ (où le champ φ vaut 0), adjacent au noeud à la position $x=0$ (où le champ φ vaut 1) au voisinage de la marche, a une énergie inférieure de Δd^3 . Nous avons vu que l'énergie de marche varie continûment avec sa position x , en faisant l'hypothèse que l'inclinaison de l'énergie en fonction de la position est interpolée avec le même polynôme h que pour la fonctionnelle d'énergie libre, alors, nous pouvons écrire que l'énergie d'une marche en fonction de la position s'écrit :

$$f_1 : x \mapsto \frac{F_{\text{marche}}}{2} [1 - \cos(2\pi x)] - \Delta d^3 (3x^2 - 2x^3)$$

Cette énergie est représentée sur la figure 4.6, au centre. On observe que celle-ci n'est pas monotone entre $x=0$ et $x=1$. En zoomant entre $x=0$ et $x=0,4$ (figure 4.6, à droite), il apparaît que la fonction croît puis décroît. Le maximum de la fonction correspond à la barrière d'énergie lorsque le potentiel est incliné. La valeur de cette barrière est de $0,00120$ (en unité Wd^3). Celle-ci est naturellement bien plus faible (d'un facteur 15) que la barrière d'énergie lorsque l'énergie n'est pas inclinée, c'est-à-dire F_{marche} .

Nous réalisons à présent des simulations champ de phase de croissance latérale de marches, avec les paramètres présentés dans le tableau 4.2 et pour plusieurs valeurs de

la température T , paramètre qui pilote l'amplitude du terme stochastique. En fonction de la valeur de T , nous observons 3 régimes différents. Lorsque $T < 50K$, les 4 marches restent immobiles après plus de 5 millions de pas de temps (figure 4.7 b). Lorsque $50K \leq T < 400K$, on observe que les marches avancent latéralement (figure 4.7 c). Pour ces valeurs de la température, aucune nucléation de nouvelles marches n'est observée après plus de 5 millions de pas de temps. Enfin, lorsque $T \geq 400K$, la propagation latérale des marches s'accompagne d'une nucléation sur plusieurs sites (figure 4.7 d). La nucléation est d'autant plus fréquente que la température est élevée.



FIGURE 4.7 – (a) Illustration du champ φ à l'état initial – (b) Illustration, après 6000 pas de temps de l'absence de propagation des marches pour $T=25K$, (c) de la propagation des marches pour $T=150K$ et (d) de la propagation des marches accompagnée de nucléation pour $T=450K$

Nous proposons dans un premier temps de caractériser la croissance latérale de la marche, puis dans un deuxième temps le phénomène de nucléation.

Caractérisation de la croissance. Intéressons nous au régime de croissance sans nucléation, c'est-à-dire lorsque T est compris entre 50 et 400K. Pour chaque température simulée, nous réalisons 5 fois le même calcul avec un tirage aléatoire différent. Puisqu'il y a 4 marches dans chaque boîte de simulation, cela implique que nous étudions pour chaque température 20 réalisations aléatoires et indépendantes. Nous mesurons, pour ces 20 réalisations, l'avancée de la marche en fonction du temps.

La position d'une des 20 avancées, pour $T=200K$, est présentée sur la figure 4.8 à gauche. La moyenne de ces 20 avancées est présentée sur la figure 4.8 au centre, pour plusieurs températures. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type des 20 réalisations divisé par $\sqrt{20}$. On observe que l'avancée latérale des marches a lieu à vitesse constante. La relation entre le logarithme de cette vitesse et $1/T$ est linéaire (figure 4.8 à droite). Cela implique que l'avancée latérale de la marche est un phénomène thermiquement activé. L'énergie d'activation ΔE de ce phénomène peut facilement être déduit de la constante de Boltzmann k_B et de la pente de la droite ω reliant $\text{Log}(v)$ et $1/T$.

Cette énergie d'activation vaut $\Delta E = -\omega k_B = 3,88 \times 10^{-21}J$. En prenant comme unité d'énergie Wd^3 , on obtient $\Delta E = 0,00164$. Cette valeur est cohérente. En effet, elle est proche

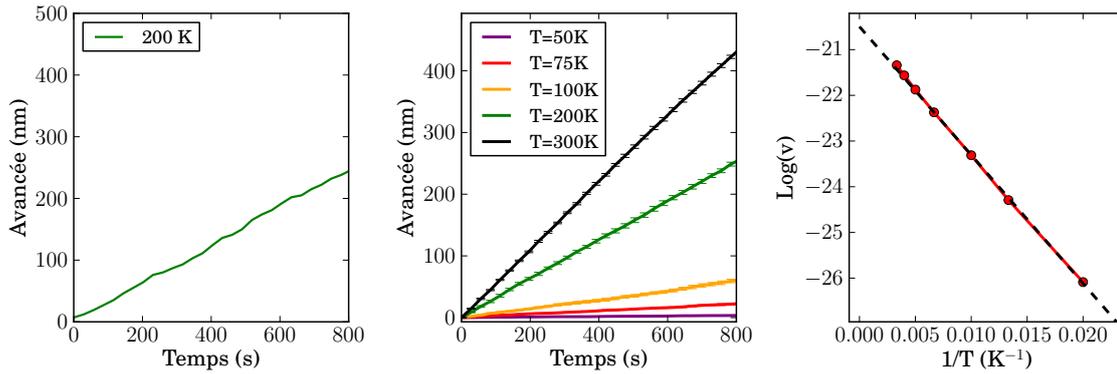


FIGURE 4.8 – Gauche : Pour $T=200\text{K}$, avancée latérale d’une marche en fonction du temps – Centre : Moyenne de 10 avancées latérales de marches en fonction du temps, pour plusieurs valeurs de T – Droite : Logarithme de la vitesse latérale en fonction de $1/T$

de celle prédite dans la partie précédente par la fonction d’énergie f_1 (0,00120).

Caractérisation de la nucléation. Intéressons nous à présent au régime où la croissance a lieu avec de la nucléation, c’est-à-dire lorsque T est supérieur à 400K.

Pour cela, nous lançons des simulations avec les paramètres présentés dans le tableau 4.4.

<i>Paramètres du modèle</i>					
	W ($\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$)	λ ($\text{J}\cdot\text{m}^{-1}$)	Δ (unité W)	Nombre de noeuds	Pas de grille d (nm)
Boîte 1	24×10^8	3×10^{-10}	0,05	$200\times 5\times 1$	1
Boîte 2	.	.	.	$200\times 10\times 1$.
Boîte 3	.	.	.	$200\times 20\times 1$.

<i>Paramètres physiques</i>	
σ_{int} ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	δ (nm)
200	0,25

TABLEAU 4.4 – Paramètres et conditions initiales des simulations présentées dans la partie 4.3 (sur la nucléation)

Le champ φ est initialisé à 0 dans toute la boîte de simulation à l’exception d’une lamelle verticale, d’épaisseur 15 pixels, au centre de la boîte de simulation. Dans un premier temps, nous travaillons dans trois tailles de boîte différentes : $200\times 5\times 1$ noeuds, $200\times 10\times 1$ noeuds et $200\times 20\times 1$ noeuds. Ces boîtes diffèrent par le nombre de sites de nucléation, qui est de 5×2 dans la première boîte (5 sites de chaque côté de la lamelle), 10×2 dans la deuxième boîte et 20×2 dans la troisième.

Dès qu’une marche nucléée sur un des sites de nucléation, on observe que la propagation de la marche a lieu rapidement (par rapport au temps caractéristique de nucléation) dans la direction verticale indiquée par les flèches jaune sur la figure 4.9.

Pour caractériser la nucléation, nous mesurons alors l’avancée de la lamelle dans la direction horizontale, indiquée par les flèches vertes (figure 4.9 c et d). Nous faisons l’hypothèse

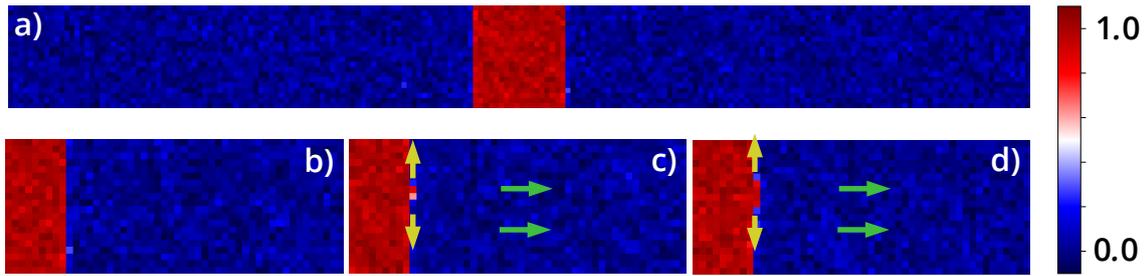


FIGURE 4.9 – a) Illustration, à l'aide du champ φ , d'une lamelle en cours de croissance pilotée par la nucléation de marches à l'instant $t=1100$ s – b) Même illustration en zoomant au voisinage de l'interface précipité/matrice – c) Illustration de la nucléation d'une marche à l'instant suivant – d) Illustration de la croissance de la marche (flèches jaunes) qui entraîne la croissance de la lamelle (flèches vertes)

que la croissance à gauche de la lamelle est indépendante de celle de droite. Nous réalisons 10 calculs avec un tirage aléatoire différent. Cela signifie que nous observons 20 réalisations aléatoires et indépendantes. L'avancée de la lamelle d'une des réalisations est présentée sur la figure 4.10, à gauche. La moyenne des 20 avancées, illustrée sur la figure 4.10 au centre, montre que l'avancée de la lamelle, pilotée par la nucléation, a lieu linéairement en temps. Elle est d'autant plus rapide que la boîte est grande, c'est-à-dire que le nombre de sites de nucléation est important. Plus précisément, on observe que l'avancée de la lamelle est proportionnelle au nombre de sites de nucléation, comme l'illustre la figure 4.10, à droite.

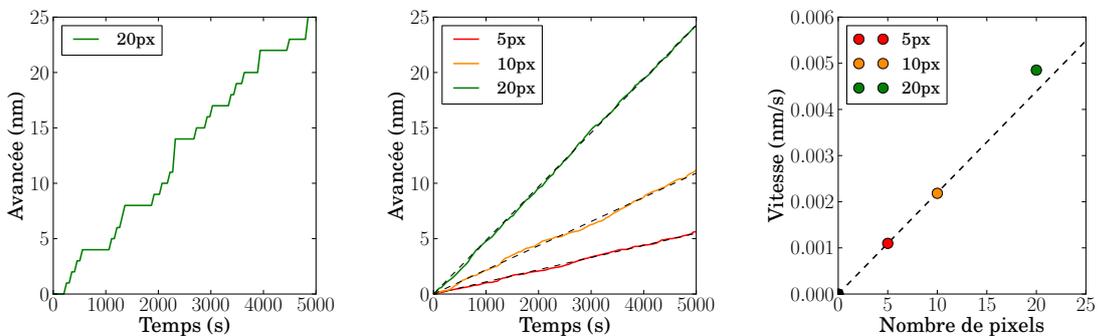


FIGURE 4.10 – Gauche : Avancée d'une lamelle pilotée par la nucléation de marches en fonction du temps (200×20 noeuds) – Centre : Moyenne de 20 avancées de lamelles en fonction du temps pour trois tailles de boîte différentes (couleurs), fit linéaire (pointillés noirs) – Droite : Vitesse en fonction de la taille de la boîte de simulation (points), fit linéaire (pointillés noirs)

Il est alors possible de déduire une vitesse de nucléation (nombre de nucléations, par site, par seconde) en divisant par n la vitesse de croissance de la lamelle mesurée dans une boîte d'épaisseur n pixels. Il faut cependant noter qu'une telle vitesse n'a de sens que lorsque les précipités étudiés sont de petite taille. Pour des précipités de plus grande taille, cette analyse n'est pas valable car le temps caractéristique de croissance latérale de la marche

n'est plus négligeable par rapport au temps caractéristique de nucléation.

À présent, nous mesurons l'avancée de 20 lamelles évoluant dans des boîtes de $200 \times 5 \times 1$ noeuds, pour plusieurs températures. La moyenne de ces 20 avancées est présentée, pour plusieurs températures, sur la figure 4.11, à gauche. La lamelle, dont la croissance est pilotée par la nucléation de marches, évolue à vitesse constante. Cette vitesse augmente avec la température. Nous traçons la courbe illustrant le logarithme de cette vitesse par rapport à $1/T$. Cette courbe est une droite (figure 4.11, à droite), de pente ω_2 , ce qui implique que la nucléation de marche est un phénomène activé thermiquement. L'énergie d'activation de ce phénomène vaut $\Delta_{\text{nuc}}E = -\omega_2 k_B$ où k_B est la constante de Boltzmann. En prenant comme unité d'énergie Wd^3 , on trouve alors $\Delta_{\text{nuc}}E = 0,0350$. On note que l'énergie d'activation pour la nucléation est environ 30 fois plus importante que celle pour la croissance.

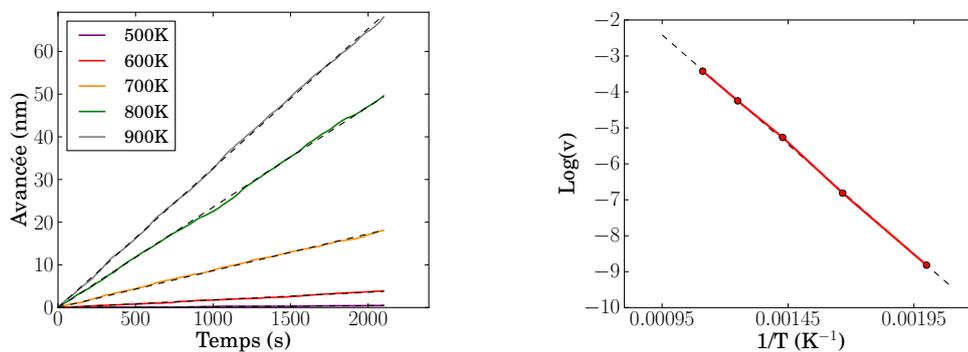


FIGURE 4.11 – Gauche : Moyenne de 20 avancées de lamelles pilotées par la nucléation de marches en fonction du temps pour plusieurs températures (couleurs), fit linéaire (pointillés noirs) – Droite : Logarithme de la vitesse de croissance des lamelles en fonction de $1/T$

Dans le cas d'une géométrie très simple, c'est-à-dire une marche d'un pixel évoluant sur une lamelle verticale, nous avons réussi à décrire l'énergie d'une marche en fonction de sa position. Nous avons observé que la croissance latérale d'une marche, rendue possible par l'ajout de fluctuations thermiques, avait lieu linéairement en temps. Ce phénomène de croissance latérale est thermiquement activé, d'énergie d'activation très proche de celle déduite de la courbe qui représente l'énergie de la marche en fonction de sa position, déterminée dans la partie précédente. Enfin, l'étude de la nucléation de marches a montré que celle-ci était thermiquement activée, d'énergie d'activation bien plus importante que celle associée à la croissance.

4.4 Dissolution d'un précipité sphérique (2D)

Nous nous intéressons à présent à des morphologies plus complexes. Dans cette partie, nous étudions la dissolution d'une sphère. Pour cela, nous lançons des simulations avec les paramètres présentés dans le tableau 4.5.

Le champ φ est initialisé à 0 dans toute la boîte, à l'exception du centre de la boîte où un disque de rayon 70 pixels est initialisé à 1, simulant ainsi la présence d'un précipité.

Paramètres du modèle

	W (J.m ⁻³)	λ (J.m ⁻¹)	Δ (unité W)	Nombre de noeuds	Pas de grille d (nm)
δ/d = 1	6×10 ⁸	12×10 ⁻¹⁰	0	200×200×1	1
δ/d = 0.35	17,4×10 ⁸	4,3×10 ⁻¹⁰	0	200×200×1	1
δ/d = 0.25	24×10 ⁸	3×10 ⁻¹⁰	0	200×200×1	1

Paramètres physiques

	σ _{int} (mJ.m ⁻²)	δ (nm)
δ/d = 1	200	1
δ/d = 0,35	200	0,35
δ/d = 0,25	200	0,25

TABLEAU 4.5 – Paramètres et conditions initiales des simulations présentées dans la partie 4.4

Nous choisissons de ne pas incliner le double-puits de la fonctionnelle d'énergie libre en fixant $\Delta = 0$. Ainsi, ni la matrice ni le précipité ne sont favorisés d'un point de vue énergétique. La dissolution a lieu car le système tend à minimiser son énergie d'interface. Les paramètres du modèle sont choisis de manière à maintenir l'énergie d'interface, définie sans fluctuations, constante à 200 mJ.m⁻². Puisque cette énergie est isotrope, alors en l'absence de fluctuations et de frottement sur le réseau de la grille, la morphologie reste sphérique pendant la dissolution. C'est ce qu'on observe sur la figure 4.12, à gauche. En présence de fluctuations thermiques, pour T=900K, on observe que la morphologie du précipité reste également sphérique en cours de dissolution.

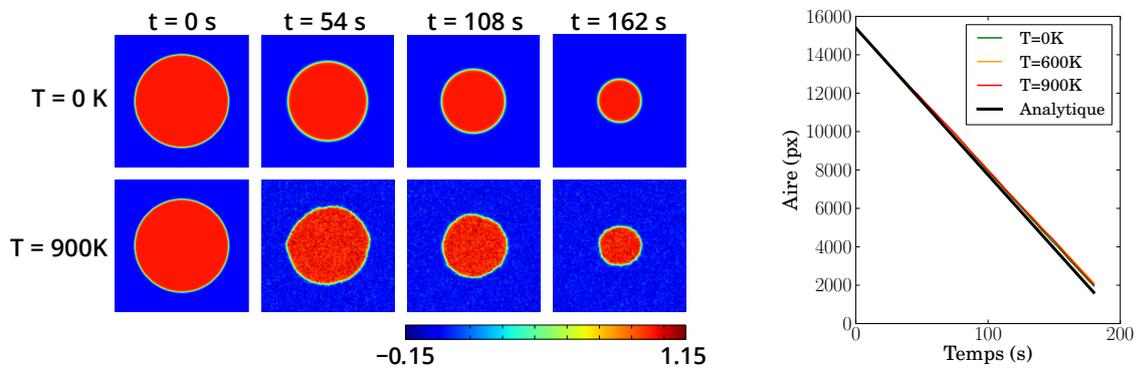


FIGURE 4.12 – Gauche : Illustrations, à l'aide du champ ϕ , de la dissolution d'un précipité sphérique pour $\delta/d=1$, à 4 différents instants, pour $T=0$ K et $T=900$ K – Droite : Moyenne de l'aire de 10 précipités en fonction du temps pour plusieurs températures (couleurs) et solution analytique correspondante (ligne noire)

En l'absence de fluctuations thermiques et lorsque l'interface est diffuse ($\delta/d=1$), un calcul analytique permet d'exprimer le rayon du précipité en fonction du temps. Ce calcul est présenté dans l'Annexe H. Il met en évidence que l'aire du précipité décroît linéairement en temps. La figure 4.12 à droite montre que la dissolution simulée pour $T=0$ K, illustrée par la courbe rouge, s'effectue conformément à la prédiction analytique, illustrée par la courbe noire. En effet, l'écart relatif entre la vitesse de dissolution simulée (74,51 px².s⁻¹) et ana-

lytique ($76,53 \text{ px}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est de 2,6%. En présence de fluctuations thermiques, les différentes aires en fonction du temps présentées sur la figure 4.12 correspondent à la moyenne de l'aire de 10 réalisations aléatoires et indépendantes. L'aire du précipité est définie ici comme le nombre de noeuds pour lesquels la valeur du champ φ est supérieure à 0,5. On observe qu'en présence de fluctuations, l'évolution de l'aire du précipité en fonction du temps est identique à celle obtenue pour $T=0\text{K}$. Ceci indique que, pour la gamme de température analysée ici, l'énergie d'interface est peu modifiée par les fluctuations. Nous reviendrons sur ce point dans la section 4.5.

Afin que l'on puisse voir s'exprimer une dynamique où interviendrait du frottement, il est nécessaire de diminuer l'épaisseur de l'interface. Nous analysons alors la dissolution d'un précipité pour une interface plus abrupte, avec environ 3 points sur l'interface. Pour cela, nous choisissons les paramètres du modèle afin que $\delta/d = 0,35$. En l'absence de fluctuations, pour $T=0\text{K}$, le précipité reste immobile, stoppé par le frottement sur la grille (figure 4.13 à gauche). Les fluctuations thermiques rendent possible la dissolution du précipité. Celle-ci est d'autant plus rapide que l'amplitude des fluctuations est importante, comme le montre la figure 4.13 à droite. On observe que les vitesses de dissolution sont toujours plus faibles que celle prédite par la solution analytique qui ne prend pas en compte les effets de frottement, décrite par la droite noire.

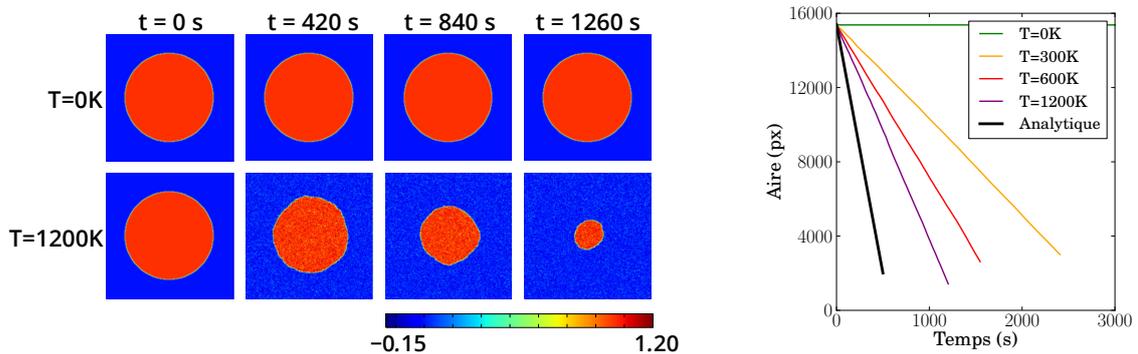


FIGURE 4.13 – Gauche : Illustrations à l'aide du champ φ de la dissolution d'un précipité sphérique pour $\delta/d=0,35$, à 4 différents instants, pour $T=0\text{ K}$ et $T=900\text{ K}$ – Droite : Moyenne de l'aire de 10 précipités en fonction du temps pour plusieurs températures (couleurs) et solution analytique correspondante (ligne noire)

En réduisant encore l'épaisseur de l'interface, avec $\delta/d=0,25$, il n'y a plus que 2 points sur l'interface. Dans ce cas de figure, pour des valeurs de T de 0 à 1000K , on observe que la dissolution est bloquée. Ici, les barrières d'énergies sont très grandes, de l'ordre de $0,018$ en unité $\text{W} \cdot \text{d}^3$. Les températures utilisées pour nos simulations sont bien trop faibles pour que les fluctuations thermiques puissent jouer un rôle.

La force motrice de la réduction de la surface de l'interface est inférieure au frottement généré par la grille. L'ajout de cette amplitude de fluctuations thermiques ne permet pas de neutraliser ce frottement.

4.5 Croissance d'un précipité sphérique (2D)

Dans cette partie, nous nous intéressons à la croissance d'un précipité sphérique. Pour cela, nous lançons des simulations avec les paramètres présentés dans le tableau 4.6.

<i>Paramètres du modèle</i>					
	W (J.m ⁻³)	λ (J.m ⁻¹)	Δ (unité W)	Nombre de noeuds	Pas de grille d (nm)
δ/d = 1	6×10 ⁸	12×10 ⁻¹⁰	0,05	200×200×1	1
δ/d = 0.25	24×10 ⁸	3×10 ⁻¹⁰	0,05	200×200×1	1

<i>Paramètres physiques</i>		
	σ _{int} (mJ.m ⁻²)	δ (nm)
δ/d = 1	200	1
δ/d = 0,25	200	0,25

TABLEAU 4.6 – Paramètres et conditions initiales des simulations présentées dans la partie 4.5

Le champ φ est initialisé à 0 dans toute la boîte de simulation, à l'exception d'un germe initial sphérique de rayon 15 pixels au centre de la boîte où φ est fixé à 1. En l'absence de force motrice, la croissance du précipité n'est pas possible. C'est pourquoi le terme de double puits de la fonctionnelle d'énergie libre est incliné de manière à favoriser le précipité à la matrice. Comme pour notre analyse sur l'avancée latérale d'une marche en présence de fluctuations thermiques, Δ est choisi égal à $0,05W$. Cette analyse est divisée en deux parties. Nous étudierons dans un premier temps la croissance d'une sphère lorsque l'interface est diffuse ($\delta/d = 1$) puis, nous analyserons la croissance pilotée par la propagation de marches pour une interface abrupte ($\delta/d = 0,25$).

Interface diffuse. Lorsque l'interface est diffuse et en l'absence de fluctuations, le précipité sphérique croît. L'absence de source d'anisotropie (d'origine physique ou numérique) explique que le précipité reste sphérique au cours de la croissance. Cette croissance est illustrée sur la figure 4.14. Un développement analytique, présenté dans l'Annexe H, permet de prédire l'évolution du rayon du précipité R en fonction du temps. L'équation différentielle qui régit l'évolution de R en fonction du temps est la suivante :

$$\frac{dR}{dt} = L\lambda \left(\frac{\Delta}{\sigma_{\text{int}}} - \frac{1}{R} \right) \quad (4.5)$$

où, pour rappel, L est un coefficient cinétique constant, λ le pré-facteur du terme de gradient de la fonctionnelle d'énergie libre, σ_{int} l'énergie d'interface et Δ le paramètre permettant d'incliner le double puits de la fonctionnelle. Cette équation différentielle fait intervenir un rayon critique $R^* = \sigma_{\text{int}}/\Delta$. En dessous de cette valeur, le précipité se dissout puis disparaît. Au-dessus de cette valeur, le précipité croît. Pour les paramètres choisis, $R^* = 6,6$ nm. Puisque le précipité a pour rayon initial 15 nm, il croît.

On observe que la solution à cette équation, décrite par les croix en rouge sur la figure 4.14 à droite, est proche de la courbe rouge en trait plein qui correspond à notre simulation pour $T=0K$.

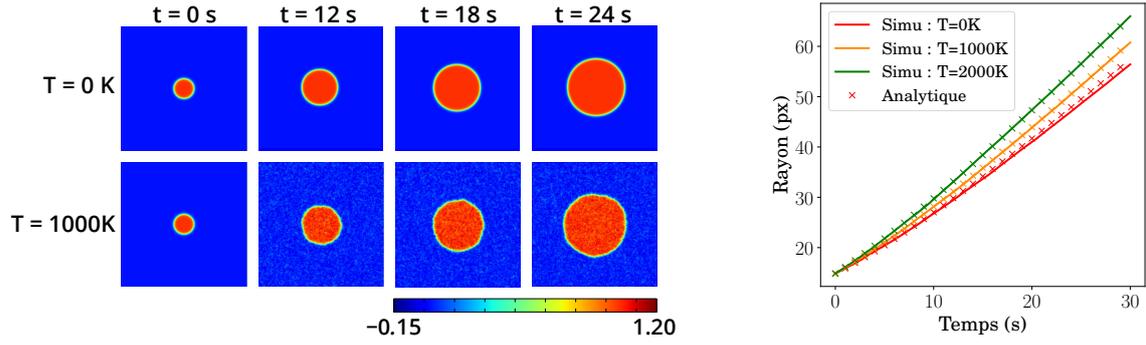


FIGURE 4.14 – Gauche : Illustrations à l’aide du champ φ de la croissance d’un précipité sphérique pour $\delta/d=1$, à 4 différents instants, pour $T=0$ K et $T=1000$ K – Droite : Moyenne du rayon de 10 précipités en fonction du temps, pour plusieurs températures (traits pleins) et solutions analytiques correspondantes (pointillés)

En présence de fluctuations, pour $T=1000$ K et $T=2000$ K, la croissance du précipité est plus rapide. Cela peut s’expliquer par l’effet des fluctuations thermiques sur la valeur de l’énergie d’interface. Nous proposons de modifier l’expression de l’énergie d’interface σ_{int} à l’aide de la relation suivante :

$$\sigma_{\text{int}}^{\text{fluc}} \simeq \sigma_{\text{int}} - \frac{1}{\delta^2} k_B T \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad (4.6)$$

où $\sigma_{\text{int}}^{\text{fluc}}$ est l’énergie d’interface en présence de fluctuations thermiques et ΔE la barrière d’énergie que doit franchir une marche pour passer d’un noeud à un autre. Nous avons identifié cette valeur ΔE dans le cadre de notre étude de la croissance latérale d’une marche en présence de fluctuations. L’expression donnée dans l’équation 4.6 peut être justifiée de la manière suivante. Nous avons vu plus haut que, pour se déplacer, l’interface procède par le déplacement latéral de marches. Ces dernières ont une épaisseur finie. Ce caractère leur confère une nature discrète et est responsable de leur frottement sur le réseau. Ce frottement est formellement associé à une barrière d’énergie que les marches peuvent franchir à l’aide des fluctuations thermiques générées par la température. Pour rendre compte de cette mobilité, nous pouvons, en première approximation, estimer l’énergie de l’interface mobile en assimilant la barrière d’énergie au premier niveau d’excitation qui apparaît dans un développement basse température associé à des degrés de liberté discrets. Nous aboutissons alors à la formule proposée ci-dessus, où le pré-facteur $1/\delta^2$ correspond à la dégénérescence des marches, c’est-à-dire à leur densité.

En remplaçant σ_{int} par $\sigma_{\text{int}}^{\text{fluc}}$ dans l’équation différentielle 4.5, on observe que la relation entre le rayon de la sphère et le temps obtenue analytiquement pour $T=1000$ K et $T=2000$ K (croix sur la figure 4.14, à droite) est proche de celle obtenue à partir de nos simulations (en traits pleins sur la figure 4.14, à droite). Il est à noter que cette expression permet également d’expliquer pourquoi dans la partie précédente, les fluctuations thermiques de l’ordre de 1000K ne modifiaient pas la cinétique de dissolution du précipité. En effet, pour

ces calculs, le double puits n'était pas incliné, ce qui implique que la barrière d'énergie qu'une marche doit franchir est très grande (environ 11 fois ΔE) et la correction de l'énergie d'interface en présence de fluctuations moindre.

Interface abrupte. Lorsque l'interface est abrupte, c'est-à-dire pour $\delta/d=0,25$, on observe qu'en l'absence de fluctuations thermiques, le précipité sphérique initial reste immobile comme le montre la figure 4.15.

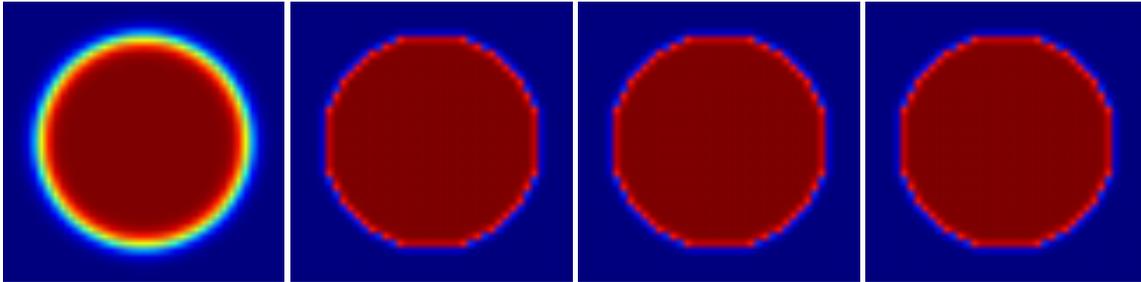


FIGURE 4.15 – Illustration, à l'aide du champ φ , du blocage par la grille d'un précipité sphérique, pour $T=0K$

Pour des températures intermédiaires (autour de 550 K), on observe que la croissance a lieu en deux temps. Tout d'abord, la sphère initiale de diamètre D devient un carré de côté D , comme le montre la première ligne de la figure 4.16.

Puis, dans un deuxième temps, la croissance du précipité a lieu grâce aux nucléations de marches qui se produisent sur une face du carré. Après chacune de ces nucléations, une croissance de la marche a lieu sur le long du côté du carré. Lorsqu'une nucléation, suivie d'une croissance a lieu sur une face, le précipité est temporairement rectangulaire. Mais la probabilité de nucléation devient plus importante sur une des longues faces du rectangle. Une nucléation puis une croissance de marche a donc lieu avec une plus grande probabilité sur une de ces faces. Cela permet d'expliquer pourquoi le précipité reste, dans l'ensemble, de forme carrée. Lorsque la surface du précipité devient importante, nucléation et croissance de marches ont lieu en même temps car d'une part, le nombre de sites de nucléation devient plus important ce qui rend l'occurrence de ce phénomène plus probable et d'autre part, le temps de croissance sur une face du carré est plus importante car le déplacement d'une marche a lieu à vitesse constante et le côté du carré est plus grand.

Nous proposons à présent d'analyser la cinétique de croissance d'un précipité, pour deux températures différentes $T=575K$ et $T=600K$. Pour cela, nous mesurons l'aire du précipité pour 10 réalisations aléatoires et indépendantes. L'aire est ici définie comme le nombre de valeurs de φ supérieures à 0,5. Les courbes rouge et verte de la figure 4.17 illustrent, pour chacune de deux températures, la moyenne des 10 aires.

Afin de rationaliser ces cinétiques de croissance, nous développons une description analytique permettant de prédire l'évolution de l'aire d'un précipité en fonction du temps. Cette description est présentée dans les paragraphes suivants. Dans le cadre de cette description, nous faisons l'hypothèse que le temps de croissance latérale de la marche est négligeable

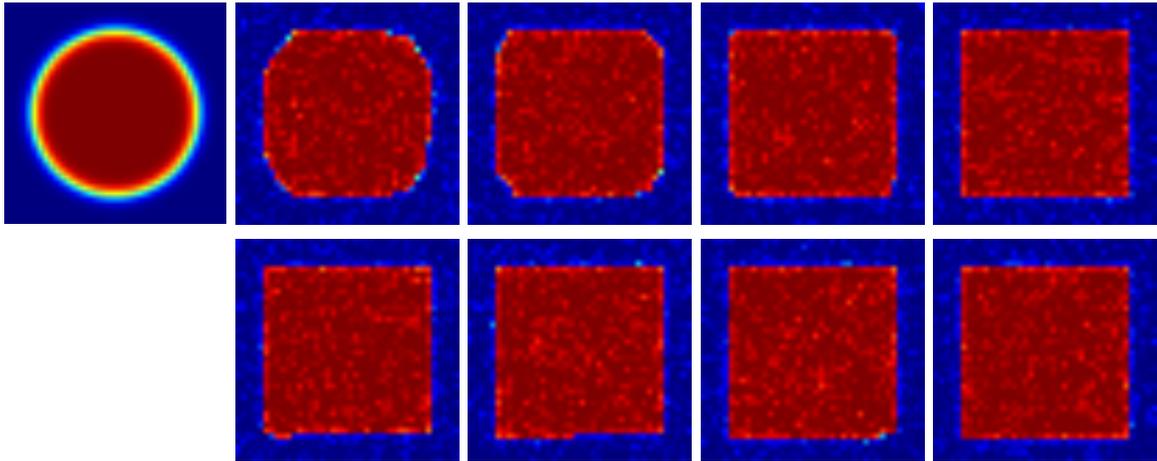


FIGURE 4.16 – Illustration, à l’aide du champ φ , de la croissance d’un précipité à 9 différents instants, pour $T=550\text{K}$

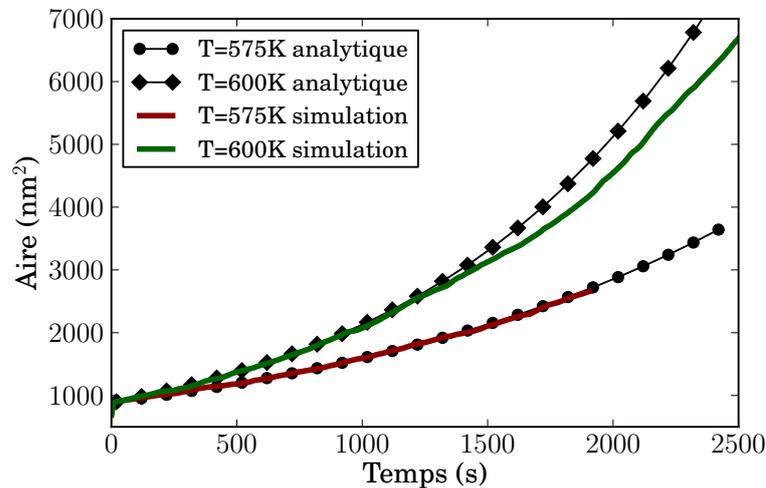


FIGURE 4.17 – Aire du précipité simulé en fonction du temps pour $T=575\text{K}$ (courbe rouge) et $T=600\text{K}$ (courbe verte) – Aire en fonction du temps déduite d’une description analytique de croissance pilotée par la nucléation (courbes noires)

par rapport au temps de nucléation. C’est-à-dire que lorsqu’une nucléation a lieu, le temps parcouru par la marche du lieu de la nucléation jusqu’au bord du précipité carré n’est pas pris en compte.

Soit $N_G(\delta t)$ le nombre moyen de nucléations ayant lieu pendant une durée δt . Ce nombre est égal au nombre de sites N_s de nucléation multiplié par le taux de nucléation α , correspondant au nombre de nucléations par site et par unité de temps, et par la durée δt :

$$N_G(\delta t) = N_s \alpha \delta t \quad (4.7)$$

À l’instant t , le nombre de sites est égal au périmètre du carré à cet instant $P(t)$. D’où :

$$N_G(\delta t) = P(t) \alpha \delta t \quad (4.8)$$

Exprimons à présent le périmètre du précipité à l'instant $t + \delta t$, $P(t + \delta t)$ par rapport au périmètre à l'instant t , $P(t)$. Soit δt^* le temps caractéristique qui sépare deux nucléations successives, c'est-à-dire la durée δt^* telle que $N_G(\delta t^*) = 1$. Le périmètre augmente de 2 pixels pour chaque durée δt^* car après chaque nucléation, la marche remplit la face du carré où elle a nucléé, ce qui signifie qu'au périmètre précédent, s'ajoute 1 pixel sur l'ensemble de la face sur laquelle la marche a crû. Puisque le périmètre augmente de 2 pixels en une durée δt^* , il augmente de $2N_G(\delta t)$ en une durée δt . On obtient alors :

$$P(t + \delta t) = P(t) + 2 N_G(\delta t) \quad (4.9)$$

$$= P(t) + 2 P(t) \alpha \delta t \quad (4.10)$$

En réarrangeant l'équation précédente, on obtient :

$$\frac{dP}{dt} = 2 \alpha P(t) \quad (4.11)$$

Ce qui, intégré, devient :

$$P(t) = P(0) \exp(2 \alpha t) \quad (4.12)$$

Soit $A(t)$ l'aire du précipité en fonction du temps. En exprimant l'aire d'un carré par rapport à son périmètre, on obtient in fine :

$$A(t) = A(0) \exp(4 \alpha t) \quad (4.13)$$

Nous utilisons l'expression analytique ainsi obtenue pour la comparer aux cinétiques de croissance extraites de nos simulations. Le coefficient α est déduit des simulations de la partie précédente qui nous ont permis de caractériser la nucléation d'une marche. Dans ce cadre de cette analyse, nous avons mis en évidence que le phénomène de nucléation d'une marche est thermiquement activé, d'énergie d'activation $\Delta_{\text{nuc}}E$ et nous avons pu extraire une vitesse par site de nucléation (voir figure 4.11, à droite). Cette vitesse correspond au coefficient α utilisé ici.

La figure 4.17 illustre la comparaison entre les cinétiques de croissance obtenues à partir de nos simulations et celles obtenues grâce à notre description analytique d'une croissance pilotée par la nucléation. Nous observons que cette description rend parfaitement compte de la croissance globale pour $T=575\text{K}$. Cependant, lorsque $T=600\text{K}$, la description ne rend exactement compte de la croissance que pour des temps inférieurs à 1000 secondes, c'est-à-dire lorsque le précipité est de petite taille. À partir d'une certaine taille, notre description

analytique surestime la croissance du précipité. Cela est tout à fait cohérent. En effet, notre description analytique suppose que le temps nécessaire pour la croissance d'une marche une fois que la nucléation a eu lieu est négligeable. Or, cette hypothèse est d'autant plus valable que le précipité est petit. En effet, la vitesse de croissance d'une marche étant constante (voir figure 4.8), le temps nécessaire pour parcourir la longueur d'une face du carré est donc plus court lorsque le précipité est petit que lorsque celui-ci est grand.

Enfin, pour des températures plus élevées (supérieures à 700 K), la nucléation et la croissance de marches ont lieu simultanément car la nucléation a lieu significativement plus fréquemment.

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé un formalisme permettant d'étudier la nucléation et la croissance de marches. Ce formalisme repose à la fois sur une diminution de l'épaisseur d'interface et l'ajout de fluctuations thermiques grâce à un terme stochastique sur la loi d'évolution du champ de phase φ .

En l'absence de fluctuations thermiques, nous avons tout d'abord pu calculer l'énergie associée à la présence d'une marche lorsque celle-ci est à l'équilibre stable d'une part, et à l'équilibre instable d'autre part. Nous avons pu en déduire l'énergie d'une marche en fonction de sa position le long de l'interface et extraire l'énergie d'activation associée à la croissance d'une marche.

En présence de fluctuations thermiques, nous avons pu observer que la croissance d'une marche avait lieu à vitesse constante et que le processus était thermiquement activé. Nous avons ensuite mesuré l'énergie d'activation associée à ce phénomène et nous avons découvert que celle-ci était très proche de celle déduite de la courbe reproduisant l'énergie d'une marche en fonction de sa position, prouvant en cela que la marche, bien que très localisée vis à vis du pas du réseau, peut être considérée comme un objet dont la position varie continûment le long de l'interface et dont l'énergie peut être considérée comme une fonction continue de cette position. Nous avons également caractérisé le phénomène de nucléation d'une marche et extrait l'énergie d'activation associée à ce phénomène thermiquement activé.

Nous nous sommes enfin intéressés à l'évolution d'une morphologie plus complexe. Nous avons étudié la dissolution, puis la croissance d'une sphère. Dans ce dernier cas, nous avons pu en rationaliser la cinétique en développant une description analytique de croissance globale pilotée par la nucléation, s'appuyant sur l'énergie d'activation du phénomène de nucléation d'une marche obtenue dans la partie précédente.

Ce chapitre est une preuve de concept. Il illustre que le formalisme développé ici est adapté à l'étude de la croissance via la présence de marches. Un travail plus approfondi s'appuyant sur l'étude d'un champ conservé, et un couplage avec l'élasticité, sera nécessaire pour conclure sur le rôle précis joué par la dynamique de l'interface sur la dynamique globale de croissance.

Conclusion & Perspectives

Conclusion

Des travaux antérieurs ont montré que les structures de Widmanstätten, de morphologie aciculaire, croissent grâce à la diffusion des éléments d'alliage. Le travail séminal d'Ivantsov a rendu possible la résolution du problème de diffusion autour d'une pointe parabolique. Cela a permis d'exprimer la relation entre la sursaturation dans la matrice et le produit du rayon de courbure de la pointe, la vitesse de croissance et le coefficient de diffusion dans la matrice. Cependant, cette expression ne permet pas, connaissant la sursaturation, de prédire à la fois le rayon de courbure de la pointe et la vitesse de croissance. Elle ne permet pas non plus d'identifier l'ingrédient physique anisotrope responsable de l'anisotropie de la morphologie et de la croissance. Enfin, elle ne permet pas de savoir si la dynamique propre à l'interface influe sensiblement sur la dynamique globale de croissance. Depuis, la littérature n'a pas apporté des réponses claires à ces questions. C'est ce qui a justifié cette étude, dont l'objectif est de renforcer la compréhension des mécanismes de croissance des structures de Widmanstätten.

À l'aide de modèles champ de phase, nous avons tout d'abord mené une étude à l'échelle mésoscopique. Nous avons mis en évidence que l'anisotropie de l'énergie élastique permettait d'expliquer la morphologie aciculaire et la cinétique singulière des structures de Widmanstätten. Nous avons observé que le rayon de courbure de la pointe était indépendant de la sursaturation, donc de la dynamique de croissance. En comparant les rayons de courbure des formes dynamiques en cours de croissance et ceux des formes d'équilibre, nous avons mis en évidence que le rayon de courbure de la pointe était sélectionné par la compétition entre l'énergie élastique et l'énergie d'interface. Nous avons ensuite analysé l'impact sur la croissance de la loi de Vegard et de l'anisotropie de l'énergie d'interface. Puis, nous avons prolongé cette étude qualitative par une étude plus quantitative en utilisant des tenseurs de déformation libre déduits des paramètres de maille et des mécanismes de transformations de phase ayant lieu dans les alliages de titane et dans les aciers. Nous avons montré que l'anisotropie des constantes élastiques impactait la morphologie et la taille de la pointe. Avec des constantes élastiques anisotropes proches de celles déduites expérimentalement, nous avons obtenu par simulation une taille de structure proche de celle mesurée expérimenta-

lement. Les transformations de phase à l'origine des structures de Widmanstätten ont lieu à des températures élevées. Cela implique la présence de relaxation par déformation plastique. Nous avons donc modélisé la présence de défauts à l'interface d'une part, et l'activité plastique dans la matrice d'autre part. Dans les deux cas, la présence de plasticité ne modifie ni la morphologie aciculaire, ni le caractère stationnaire de la croissance, mais elle permet de prédire des tailles de structures plus réalistes. Ces observations renforcent l'importance de l'anisotropie de l'énergie élastique sur la croissance des structures de Widmanstätten car cette anisotropie n'est pas annulée par la présence de plasticité.

Cependant, le formalisme utilisé ici se situe à une échelle qui ne peut pas nous renseigner sur le rôle de la dynamique de l'interface sur la dynamique globale de croissance. C'est pourquoi nous avons mené une étude à une échelle plus fine. Nous avons simulé les phénomènes de nucléation et de croissance de marches. Pour cela, nous avons développé un formalisme qui consiste d'une part, à tirer profit du frottement du réseau sur la grille de la boîte de simulation qui apparaît en champ de phase lorsque l'épaisseur d'interface est abrupte, et d'autre part à ajouter un terme stochastique sur la loi d'évolution du champ de phase. Nous avons pu décrire le profil énergétique au voisinage d'une marche, caractériser les phénomènes de nucléation et d'avancée latérale d'une marche, puis étudier la dissolution et la croissance d'une sphère.

Perspectives

Cette étude a mis en évidence la physique pertinente pour comprendre la croissance des structures de Widmanstätten. Ces structures étant très anisotropes, les simulations avec un seul précipité rendent compte des caractéristiques principales de la croissance. Il serait cependant intéressant d'étudier l'interaction entre plusieurs précipités, celle entre les différents variants cristallographiques, l'effet des joints de grain et de la taille des grains sur la morphologie et la croissance des structures de Widmanstätten. Plusieurs études existent à ce sujet [Shi et Wang, 2013; Balachandran *et al.*, 2016; Qiu *et al.*, 2016; Radhakrishnan *et al.*, 2016], un approfondissement de celles-ci permettrait de mieux prédire la texture de la microstructure des alliages qui constitue un enjeu majeur pour l'amélioration de la durée de vie en fatigue. Nous sommes parvenus, dans le cas des alliages de titane avec des constantes élastiques anisotropes, à être quantitatif sur la taille de la structure. Il serait intéressant de prolonger ce travail à d'autres catégories d'alliage en particulier les alliages d'aluminium dont le tenseur de déformation libre a une forme simple. Cela présuppose néanmoins sur un travail expérimental important afin de déterminer les constantes élastiques aux transformations auxquelles les transformations ont lieu, les paramètres de maille, l'énergie d'interface et les coefficients de diffusion du soluté dans la matrice.

Enfin, le formalisme développé ici à une échelle plus fine pour simuler le comportement des marches mériterait d'être utilisé pour réaliser des simulations en 3D. En effet, dans ce cas, la géométrie est plus riche et peut être de nature à modifier les mécanismes, et en particulier les lois de croissance [Shore *et al.*, 1992]. Il serait également intéressant d'utiliser

ce formalisme avec un champ non conservé et d'analyser le rôle de la sursaturation sur la nucléation et la croissance de marches. Les simulations pourraient nous renseigner sur le comportement à cette échelle en présence de diffusion, comportement qu'il est a priori difficile de prévoir, en particulier lorsque le temps caractéristique associé à la diffusion est du même ordre que celui associé à la nucléation et à la croissance de marches. Enfin, il serait pertinent d'introduire de l'élasticité à ce modèle car la présence de défauts à cette échelle implique l'existence de champs de déformation qu'il est pertinent de considérer.

Relations paramètres champ de phase - paramètres physiques

Notons F la fonctionnelle d'énergie libre définie par la relation :

$$F = \int_V W\varphi^2(1 - \varphi)^2 + \frac{\lambda}{2}|\nabla\varphi|^2 dV \quad (\text{A.1})$$

Cette fonctionnelle, couramment utilisée dans les modèles champ de phases, permet de discriminer deux phases. Elle permet de définir une interface avec une énergie et une épaisseur fixe. Dans cette annexe, nous proposons de relier les paramètres W et λ de cette fonctionnelle aux paramètres physiques σ_{int} (l'énergie d'interface) et δ (l'épaisseur d'interface).

Notons $f(\varphi) = W\varphi^2(1 - \varphi)^2$. Cette fonction est illustrée sur la figure A.1. Elle a la forme d'un double puits dont la hauteur vaut $\frac{W}{16}$.

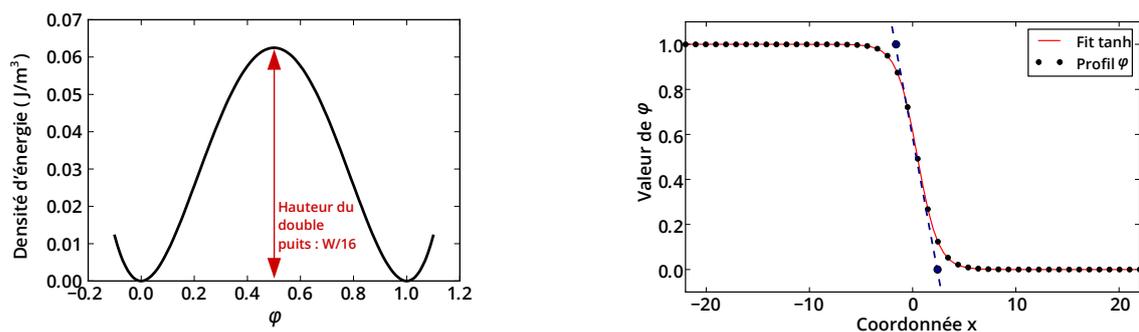


FIGURE A.1 – Gauche : Représentation graphique de la fonction f – Droite : Illustration du champ φ (profil en tangente hyperbolique) à l'interface

A l'équilibre, $\frac{\delta F}{\delta \varphi} = 0$. Par conséquent :

$$\frac{\delta f}{\delta \varphi} - \lambda \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{A.2})$$

En réarrangeant l'équation précédente :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\delta f}{\delta \varphi} = \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \quad (\text{A.3})$$

L'équation devient :

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\lambda}{2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 \right) \quad (\text{A.4})$$

En intégrant, on obtient :

$$f(\varphi) = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 \quad (\text{A.5})$$

En remplaçant $f(\varphi)$ par sa valeur et en réarrangeant l'équation :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \sqrt{\frac{2W}{\lambda}} \varphi(1 - \varphi) \quad (\text{A.6})$$

En séparant les variables :

$$\frac{d\varphi}{\varphi(1 - \varphi)} = \sqrt{\frac{2W}{\lambda}} dx \quad (\text{A.7})$$

Finalement, en intégrant :

$$\varphi(x) = \frac{1}{2} \left(1 - \tanh \left(\frac{x}{2} \sqrt{\frac{2W}{\lambda}} \right) \right) \quad (\text{A.8})$$

Nous avons alors : $\delta = \sqrt{\frac{\lambda}{2W}}$.

A l'équilibre, et pour une telle fonctionnelle, l'énergie d'interface est la seule énergie d'excès. Alors :

$$F = \sigma_{\text{int}} = \int_{dV} 2W\varphi^2(1 - \varphi^2) = \frac{\sqrt{2W\lambda}}{6} \quad (\text{A.9})$$

Annexe **B**

Résolution numérique des équations de champ de phases

Modèle Allen-Cahn

Pour un état légèrement hors-équilibre, on peut considérer que la vitesse de variation du paramètre d'ordre φ est proportionnelle à la variation de l'énergie libre par rapport à ce paramètre d'ordre. Un écart positif de l'énergie par rapport au paramètre d'ordre entraîne une modification négative de ce paramètre, d'où :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -L \frac{\delta F}{\delta \varphi} \quad (\text{B.1})$$

où L est une constante de relaxation. On a :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -L \frac{\delta f}{\delta \varphi} - \lambda \nabla^2 \varphi \quad (\text{B.2})$$

En passant dans l'espace de Fourier :

$$\frac{\widehat{\partial \varphi}}{\partial t} = -L(-\lambda(ik)^2 \widehat{\varphi} + \frac{\partial \widehat{f_{\text{homo}}}}{\partial \varphi}(k, t)) \quad (\text{B.3})$$

En discrétisant en temps, à l'aide d'un modèle semi-implicite :

$$\frac{\widehat{\varphi}(t + \Delta t) - \widehat{\varphi}(t)}{\Delta t} = -L(\lambda k^2 \widehat{\varphi}(t + \Delta t) + \frac{\partial \widehat{f_{\text{homo}}}}{\partial \varphi}(k, t)) \quad (\text{B.4})$$

Donc :

$$\widehat{\varphi}(t + \Delta t) = \frac{\widehat{\varphi}(t) - L\Delta t \frac{\partial \widehat{f_{\text{homo}}}}{\partial \varphi}(k, t)}{1 + L\lambda\Delta t k^2} \quad (\text{B.5})$$

Modèle Cahn-Hilliard

Les équations de Cahn-Hilliard décrivent l'évolution d'un mélange biphasé.

A l'équilibre thermodynamique, le potentiel chimique $\frac{\partial F}{\partial c}$ est nul. A supposer que le gradient du potentiel chimique soit proportionnel à la variation spatiale de la concentration, alors :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = M \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta c} \quad (\text{B.6})$$

où M est une constante liée à la diffusion.

Le passage dans l'espace de Fourier donne :

$$\widehat{\frac{\partial c}{\partial t}} = -Mk^2 \left(\widehat{\frac{\partial f_{\text{homo}}}{\partial c}} + \lambda k^2 c \right) \quad (\text{B.7})$$

Puis, en discrétisant en temps, en semi-implicite :

$$\frac{\hat{c}(t + \Delta t) - \hat{c}(t)}{\Delta t} = -Mk^2 \left(\widehat{\frac{\partial f_{\text{homo}}}{\partial c}} + \lambda k^2 \hat{c}(t + \Delta t) \right) \quad (\text{B.8})$$

Donc :

$$\hat{c}(t + \Delta t) = \frac{\hat{c}(t) - Mk^2 \Delta t \widehat{\frac{\partial f_{\text{homo}}}{\partial c}}}{1 + M\lambda k^4 \Delta t} \quad (\text{B.9})$$

Ces équations discrétisées et passées dans l'espace de Fourier sont indiquées dans l'article [Chen et Shen, 1998] qui présente également des modèles plus complexes et plus stables.

Modèle permettant le couplage entre diffusion et élasticité

Soit F l'énergie libre mésoscopique définie par :

$$F = \int_V \frac{\lambda}{2} |\nabla \phi|^2 + f_{\text{homo}}(\phi, c) dV \quad (\text{B.10})$$

A supposer que df est une différentielle exacte, alors :

$$df = \left. \frac{\partial f}{\partial c} \right|_{\phi} dc + \left. \frac{\partial f}{\partial \phi} \right|_c d\phi \quad (\text{B.11})$$

$$\frac{df}{dt} = \left. \frac{\partial f}{\partial c} \right|_{\phi} \frac{dc}{dt} + \left. \frac{\partial f}{\partial \phi} \right|_c \frac{d\phi}{dt} \quad (\text{B.12})$$

En réinjectant cette équation dans (B.1) :

$$\frac{dF}{dt} = \int_{\Omega} \left. \frac{\partial f}{\partial c} \right|_{\phi} \frac{dc}{dt} + \left. \frac{\partial f}{\partial \phi} \right|_c \frac{d\phi}{dt} + \lambda \frac{\partial \phi}{\partial t} \frac{\partial \phi}{\partial x} dx \quad (\text{B.13})$$

$$\frac{dF}{dt} = \int_{\Omega} \left. \frac{\partial f}{\partial c} \right|_{\phi} \frac{dc}{dt} \left(\left. \frac{\partial f}{\partial \phi} \right|_c + \lambda \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \frac{d\phi}{dt} dx \quad (\text{B.14})$$

En posant $\dot{c} = \frac{dc}{dt}$ et $\dot{\varphi} = \frac{d\varphi}{dt}$ alors :

$$\frac{dF}{dt} = \int_{\Omega} \left. \frac{\partial f}{\partial c} \right|_{\varphi} \dot{c} + \left(\frac{\partial f}{\partial \varphi} - \lambda \Delta \varphi \right) \dot{\varphi} dx + \int_S \lambda \dot{\varphi} \frac{d\varphi}{dx} dS \quad (\text{B.15})$$

Nous travaillons en condition de limite périodique, d'où : $\int_S \lambda \dot{\varphi} \frac{d\varphi}{dx} dS = 0$ et :

$$\frac{dF}{dt} = \int_{\Omega} \left. \frac{\partial f}{\partial c} \right|_{\varphi} \dot{c} + \left(\frac{\partial f}{\partial \varphi} - \lambda \Delta \varphi \right) \dot{\varphi} dx \quad (\text{B.16})$$

Le champ de concentration est un champ conservé. Soit J le flux de concentration, l'équation de conservation est donnée par :

$$\dot{c} + \frac{\partial J}{\partial x} = 0 \quad (\text{B.17})$$

D'où :

$$\frac{\partial f}{\partial c} \dot{c} + \frac{\partial f}{\partial c} \frac{\partial J}{\partial x} = 0 \quad (\text{B.18})$$

Sachant que :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(J \frac{\partial f}{\partial c} \right) = \frac{\partial J}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial c} + J \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial c} \quad (\text{B.19})$$

$$= -\frac{df}{dc} \dot{c} + J \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial c} \quad (\text{B.20})$$

En réinjectant dans (B.7) :

$$\frac{dF}{dt} = \int_{\Omega} J \frac{\partial}{\partial x} \frac{\delta f}{\delta c} - \frac{\partial}{\partial x} \left(J \frac{\delta f}{\delta c} \right) + \left(\frac{\delta f}{\delta \varphi} - \lambda \Delta \varphi \right) \dot{\varphi} dx \quad (\text{B.21})$$

$$\frac{dF}{dt} = \int_{\Omega} J \frac{\partial}{\partial x} \frac{\delta f}{\delta c} - \frac{\partial}{\partial x} \left(J \frac{\delta f}{\delta c} \right) + \left(\frac{\delta f}{\delta \varphi} - \lambda \Delta \varphi \right) \dot{\varphi} dx - \int_S J \frac{\delta f}{\delta c} \quad (\text{B.22})$$

En condition de limite périodique, $\int_S J \frac{\delta f}{\delta c} = 0$, d'où :

$$\frac{dF}{dt} = \int_{\Omega} J \frac{\partial}{\partial x} \frac{\delta f}{\delta c} + \left(\frac{\delta f}{\delta \varphi} - \lambda \Delta \varphi \right) \dot{\varphi} dx \quad (\text{B.23})$$

D'après le second principe de la thermodynamique, $\frac{dF}{dt} \leq 0$, d'où :

$$J \frac{\partial}{\partial x} \frac{\delta f}{\delta c} + \left(\frac{\delta f}{\delta \varphi} - \lambda \Delta \varphi \right) \dot{\varphi} \leq 0 \quad (\text{B.24})$$

On a in fine :

$$J \frac{\partial}{\partial x} \frac{\delta f}{\delta c} \leq 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\delta f}{\delta \varphi} - \lambda \Delta \varphi \right) \dot{\varphi} \leq 0 \quad (\text{B.25})$$

Loi d'évolution sur φ

D'après l'équation B.25, en faisant une hypothèse de régime linéaire, alors la loi d'évolution sur φ s'écrit :

$$\dot{\varphi} = -L \left(\frac{\partial f}{\partial \varphi} - \lambda \Delta \varphi \right) \quad (\text{B.26})$$

Après passage dans l'espace de Fourier et discrétisation en temps, la loi d'évolution devient :

$$\frac{\hat{\varphi}(t + dt) - \hat{\varphi}(t)}{dt} = -L \left(\lambda q^2 \hat{\varphi}(t + dt) + \frac{\delta f}{\delta \varphi} \right) \quad (\text{B.27})$$

En réarrangeant l'équation :

$$\hat{\varphi}(t + dt) = \frac{\hat{\varphi}(t) - Ldt \frac{\delta f}{\delta \varphi}(t)}{1 + Ldt \lambda q^2} \quad (\text{B.28})$$

Loi d'évolution sur c

D'après l'équation B.25, en faisant une hypothèse de régime linéaire, alors :

$$J = -M \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{\delta f}{\delta c} \right) \quad (\text{B.29})$$

Posons : $\mu = \frac{\delta f}{\delta c}$. Supposons maintenant que $\mu(\varphi, c)$ est une différentielle exacte.

Alors :

$$d\mu = \frac{\delta \mu}{\delta \varphi} d\varphi + \frac{\delta \mu}{\delta c} dc \quad (\text{B.30})$$

L'équation devient :

$$\frac{\partial \mu}{\partial x} = \frac{\delta \mu}{\delta \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\delta \mu}{\delta c} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{B.31})$$

En remplaçant μ par sa valeur :

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\delta f}{\delta c} = \frac{\delta f}{\delta \varphi \delta c} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\delta^2 f}{\delta c^2} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{B.32})$$

En réinjectant cette équation dans B.29 :

$$J = -M \left(\frac{\delta f}{\delta \varphi \delta c} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\delta^2 f}{\delta c^2} \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (\text{B.33})$$

Or, le flux est conservé : $\dot{c} + \frac{\partial J}{\partial x} = 0$.

La loi d'évolution pour le champ de concentration c devient :

$$\dot{c} = M \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\delta f}{\delta \varphi \delta c} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\delta^2 f}{\delta c^2} \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (\text{B.34})$$

En discrétisant en temps, on obtient finalement :

$$c(t + dt) = c(t) + Mdt \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\delta f}{\delta \phi} \frac{\partial \phi}{\delta c} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + Mdt \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\delta^2 f}{\delta c^2} \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (\text{B.35})$$

La fonctionnelle f_{homo} que nous utilisons dans le chapitre 3 lorsque l'énergie d'interface est isotrope s'écrit :

$$f_{\text{homo}}(c, \phi, \varepsilon) = W\phi^2 (1 - \phi)^2 + \frac{1}{2} \lambda |\nabla \phi|^2 + \frac{1}{2} K (c - h(\phi))^2 + \frac{1}{2} (\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ij}^*) C_{ijkl} (\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^*) \quad (\text{B.36})$$

où W et λ sont les paramètres permettant de décrire une interface avec une énergie et une épaisseur fixes, K le paramètre décrivant la courbure de concentration, ε la déformation totale et ε^* le tenseur de déformation libre.

Les lois d'évolution sur ϕ et c font intervenir 3 termes dont l'expression varie en fonction de la dépendance ou non du tenseur de déformation libre à ϕ et c .

Ces termes sont : $\frac{\delta^2 f}{\delta \phi^2}$, $\frac{\delta^2 f}{\delta c \delta \phi}$ et $\frac{\delta^2 f}{\delta c^2}$.

- Lorsque $\varepsilon^*(\phi) = h(\phi) \varepsilon_{\text{prec}}^*$:

$$\begin{aligned} \frac{\delta f}{\delta \phi} &= W\phi(1 - \phi)(1 - 2\phi) - K \frac{dh}{d\phi} (c - h(\phi)) - \sigma \frac{dh}{d\phi} (\varepsilon_p^* - \varepsilon_m^*) \\ \frac{\delta f}{\delta c \delta \phi} &= -K \frac{dh}{d\phi} \\ \frac{\delta^2 f}{\delta c^2} &= K \end{aligned}$$

- Lorsque $\varepsilon^*(\phi) = h(\phi) \varepsilon_{\text{prec}}^* + \beta_0 c (1 - h(\phi)) I + \beta_1 (1 - c) h(\phi) I$ (loi de Vegard) :

$$\begin{aligned} \frac{\delta f}{\delta \phi} &= W\phi(1 - \phi)(1 - 2\phi) - K \frac{dh}{d\phi} (c - h(\phi)) - \sigma \frac{dh}{d\phi} (\varepsilon_p^* - \varepsilon_m^* - \beta_0 c I + \beta_1) \\ \frac{\delta f}{\delta c \delta \phi} &= -K \frac{dh}{d\phi} + C \left(\frac{dh}{d\phi} (\varepsilon_p^* - \varepsilon_m^* - \beta_0 c I + \beta_1 (1 - c) I) \right) (\beta_0 (1 - h(\phi)) I - \beta_1 h(\phi) I) + \sigma \left(\frac{dh}{d\phi} (\beta_0 + \beta_1) I \right) \\ \frac{\delta^2 f}{\delta c^2} &= K + C (\beta_0 (1 - h(\phi)) I - \beta_1 h(\phi) I)^2 \end{aligned}$$

Prise en compte des dislocations de type a

Pour prendre en compte les dislocations de type a, nous avons introduit le tenseur de déformation ε^d . Dans la base (e_1, e_2, e_3) constituée des vecteurs e_1 de direction $[010]_\beta$, e_2 de direction $[\bar{1}01]_\beta$ et e_3 de direction $[101]_\beta$, le tenseur de déformation s'écrit :

$$\varepsilon^d(\phi) = h(\phi) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.37})$$

où a est un paramètre qui traduit la distance entre dislocations. Les calculs sont menés dans des boîtes de simulation en 2D, dans un plan qui contient les vecteurs orthogonaux e'_1 et e'_2 . Le vecteur e'_1 contient le minimum de l'énergie élastique et le vecteur e'_2 est le produit vectoriel de e'_1 et du vecteur dont la direction est celle du second minimum de l'énergie élastique.

Lorsque les constantes élastiques sont isotropes, il suffit de réaliser une rotation R du tenseur de déformation ε^d afin de réaliser les calculs dans le plan souhaité. Celui-ci devient :

$$R^T \varepsilon^d(\varphi) R = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0,604 a & -0,489 a \\ 0 & -0,489 a & 0,396 a \end{pmatrix} \quad (\text{B.38})$$

Par rapport au modèle permettant de coupler diffusion et élasticité, il est nécessaire de recalculer certains termes. La loi de relaxation du champ de phase φ fait intervenir le terme $\frac{\delta F}{\delta \varphi}$ dont l'expression change. Celle du champ de concentration ne fait intervenir aucun terme dont l'expression a été modifiée par cette approche. La loi de relaxation sur le paramètre a fait intervenir le nouveau terme $\frac{\delta F}{\delta a}$. Les termes $\frac{\delta F}{\delta \varphi}$ et $\frac{\delta F}{\delta a}$ sont recalculés ici.

Calcul de $\frac{\delta F}{\delta \varphi}$:

Soit F la fonctionnelle d'énergie libre, $F_{\text{él}}$ la contribution de l'élasticité et $F_{\text{sans él}}$ la contribution restante. Alors :

$$F = F_{\text{él}} + F_{\text{sans él}} \quad (\text{B.39})$$

La dérivée fonctionnelle de F par rapport à φ est la somme des dérivées de $F_{\text{él}}$ et $F_{\text{sans él}}$. La dérivée de $F_{\text{sans él}}$ n'est pas modifiée par la prise en compte des dislocations de type a . Nous calculons ici celle du terme élastique :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\delta F}{\delta \varphi} \right|_{\text{él}} &= -C (\varepsilon - \varepsilon^*(\varphi) - \varepsilon^d(\varphi)) \left[\frac{d\varepsilon^*}{d\varphi} + \frac{d\varepsilon^d}{d\varphi} \right] \\ &= \sigma \left[\frac{d\varepsilon^*}{d\varphi} + \frac{d\varepsilon^d}{d\varphi} \right] \end{aligned}$$

avec $\frac{d\varepsilon^d}{d\varphi} = h'(\varphi) \varepsilon^d$

Calcul de $\frac{\delta F}{\delta a}$:

La fonctionnelle d'énergie libre s'exprime :

$$\begin{aligned}
F &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^6 C(2, j) [\varepsilon(2) - \varepsilon^*(2) - 0,604 h(\varphi) a]^2 \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^6 C(3, j) [\varepsilon(3) - \varepsilon^*(3) - 0,396 h(\varphi) a]^2 \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^6 C(4, j) [\varepsilon(4) - \varepsilon^*(4) + 0,489 h(\varphi) a]^2 \\
&+ \text{Termes indépendents de } a
\end{aligned}$$

Par conséquent,

$$\begin{aligned}
\frac{\delta F}{\delta a} &= -0,604 h(\varphi) \sum_{j=1}^6 C(2, j) (\varepsilon(2) - \varepsilon^*(2) - 0,604 h(\varphi) a) \\
&- 0,396 h(\varphi) \sum_{j=1}^6 C(3, j) (\varepsilon(3) - \varepsilon^*(3) - 0,396 h(\varphi) a) \\
&+ 0,489 h(\varphi) \sum_{j=1}^6 C(4, j) (\varepsilon(4) - \varepsilon^*(4) + 0,489 h(\varphi) a) \\
&= -0,604 \sigma(2) - 0,396 \sigma(3) + 0,489 \sigma(4)
\end{aligned}$$

Prise en compte des dislocations de type c

Dans le repère (e_1, e_2, e_3) , le tenseur qui rend compte de la présence de dislocation de type c s'exprime :

$$\varepsilon^c(\varphi) = h(\varphi) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varrho \end{pmatrix} \quad (\text{B.40})$$

Après rotation, le tenseur devient :

$$R_2^T \varepsilon^c(\varphi) R_2 = h(\varphi) \begin{pmatrix} \varrho & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.41})$$

Dans la partie précédente, nous avons montré qu'il était nécessaire de recalculer deux dérivées fonctionnelles pour tenir compte de la présence de dislocations de type a. De manière analogue, nous recalculons ici $\left. \frac{\delta F}{\delta \varphi} \right|_{\varepsilon^c}$ et $\frac{\delta F}{\delta \varrho}$.

Calcul de $\frac{\delta F}{\delta \varphi}$:

$$\begin{aligned}\left. \frac{\delta F}{\delta \varphi} \right|_{\text{él}} &= -C (\varepsilon - \varepsilon^*(\varphi) - \varepsilon^c(\varphi)) \left[\frac{d\varepsilon^*}{d\varphi} + \frac{d\varepsilon^c}{d\varphi} \right] \\ &= \sigma \left[\frac{d\varepsilon^*}{d\varphi} + \frac{d\varepsilon^c}{d\varphi} \right]\end{aligned}$$

avec $\frac{d\varepsilon^c}{d\varphi} = h'(\varphi) \varepsilon^c$

Calcul de $\frac{\delta F}{\delta \varrho}$:

La fonctionnelle d'énergie libre s'exprime :

$$F = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^6 C(1, j) [\varepsilon(1) - \varepsilon^*(1) - h(\varphi) \varrho]^2 + \text{Termes indépendents de } \varrho \quad (\text{B.42})$$

Par conséquent,

$$\frac{\delta F}{\delta c} = -h(\varphi) \sum_{j=1}^6 C(1, j) (\varepsilon(1) - \varepsilon^*(1) - h(\varphi) \varrho) \quad (\text{B.43})$$

Modèle Allen-Cahn avec fluctuations

Soit φ le champ de phase, L la mobilité, $\eta_i(t)$ le terme stochastique à un instant t et V_d le volume de discrétisation. En version continu, la loi d'évolution du champ φ s'exprime :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t}(\vec{r}, t) = -L \frac{\delta F}{\delta \varphi} + \eta(\vec{r}, t) \quad (\text{B.44})$$

En version discret, elle s'écrit :

$$\frac{d\varphi_i}{dt}(t) = -\frac{L}{V_d} \frac{\partial F}{\partial \varphi_i} + \eta_i(t) \quad (\text{B.45})$$

En discrétisant en temps, on obtient :

$$\varphi_i(t + dt) - \varphi_i(t) = \int_t^{t+dt} \left. \frac{d\varphi}{dt} \right|_{t'} dt' \quad (\text{B.46})$$

$$= \int_t^{t+dt} \left(-\frac{L}{V_d} \left. \frac{\partial F}{\partial \varphi_i} \right|_{t'} + \eta_i(t') \right) dt' \quad (\text{B.47})$$

$$= -\frac{L}{V_d} \int_t^{t+dt} \left. \frac{\partial F}{\partial \varphi_i} \right|_{t'} dt' + \int_t^{t+dt} \eta_i(t') dt' \quad (\text{B.48})$$

Posons $\xi_i(t) = \frac{1}{\sqrt{dt}} \int_t^{t+dt} \eta_i(t') dt'$.

Alors,

$$\langle \xi_i(t) \rangle = \frac{1}{\sqrt{dt}} \int_t^{t+dt} \langle \eta_i(t') \rangle dt' = 0 \quad (\text{B.49})$$

L'autocorrélation de $\xi_i(t)$ vaut :

$$\langle \xi_i(t) \xi_j(t') \rangle = 2k_B T \delta_{ij} \frac{L}{V_d} \quad (\text{B.50})$$

pour $t' = t + \alpha dt$ (avec $\alpha \in \mathbb{N}$).

On peut déduire la loi d'évolution du champ φ :

$$\begin{aligned} \varphi_i(t + dt) - \varphi_i(t) &= -Ldt \left. \frac{\partial F}{\partial \varphi_i} \right|_t + \sqrt{dt} \xi_i(t) \\ &= -Ldt \left[-\lambda \nabla^2 \varphi_i(t + dt) + \frac{df}{d\varphi} \right] + \sqrt{dt} \sqrt{2kTL} \xi_i^{\text{ad}}(t) \end{aligned}$$

En passant dans l'espace de Fourier, on obtient :

$$\left[1 + \lambda Ldt q^2 \right] \widehat{\varphi}_i(t + dt) = \widehat{\varphi}_i(t) - Ldt \frac{d\widehat{f}}{d\varphi} + \sqrt{2kTLdt} \widehat{\xi}_i^{\text{ad}}(t)$$

Finalement,

$$\widehat{\varphi}_i(t + dt) = \frac{\widehat{\varphi}_i(t) - Ldt \frac{d\widehat{f}}{d\varphi} + \sqrt{2kTLdt} \widehat{\xi}_i^{\text{ad}}(t)}{1 + \lambda Ldt q^2} \quad (\text{B.51})$$

Résolution numérique : modèle avec anisotropie de l'énergie d'interface

Soit F la fonctionnelle d'énergie libre définie par :

$$F = \int_V \left[\frac{\lambda}{2} |\Delta\varphi|^2 + f(\varphi) \right] dV \quad (\text{C.1})$$

Cette annexe a pour objet d'expliquer pourquoi il est possible de décrire une énergie d'interface anisotrope en remplaçant le terme " $1 + L dt \lambda q^2$ " de la loi d'évolution sur φ (voir Annexe B) par le terme " $1 + L dt \sum \lambda_{ij} q_i q_j$ ".

En discrétisant spatialement F , on obtient :

$$\begin{aligned} F(\{\varphi_{\vec{n}}\}) &= \sum_{\vec{n}} f(\varphi_{\vec{n}}) + \frac{1}{2d^2} \sum_{ij} \lambda_{ij} (\varphi_{\vec{n}+\vec{e}_i} - \varphi_{\vec{n}}) (\varphi_{\vec{n}+\vec{e}_j} - \varphi_{\vec{n}}) \\ &= \dots + f(\varphi_{\vec{n}_0}) + \frac{1}{2d^2} \sum_{ij} \lambda_{ij} (\varphi_{\vec{n}_0+\vec{e}_i} - \varphi_{\vec{n}_0}) (\varphi_{\vec{n}_0+\vec{e}_j} - \varphi_{\vec{n}_0}) \\ &\quad + \frac{1}{2d^2} \sum_{ij} \lambda_{ij} (\varphi_{\vec{n}_0} - \varphi_{\vec{n}_0-\vec{e}_i}) (\varphi_{\vec{n}_0-\vec{e}_i+\vec{e}_j} - \varphi_{\vec{n}_0-\vec{e}_i}) \\ &\quad + \frac{1}{2d^2} \sum_{ij} \lambda_{ij} (\varphi_{\vec{n}_0-\vec{e}_j+\vec{e}_i} - \varphi_{\vec{n}_0-\vec{e}_j}) (\varphi_{\vec{n}_0} - \varphi_{\vec{n}_0-\vec{e}_j}) + \dots \end{aligned}$$

Calculons $\frac{\partial F}{\partial \varphi_{\vec{n}_0}}$.

$$\frac{\partial F}{\partial \varphi_{\vec{n}_0}} = f'(\varphi_{\vec{n}_0}) + \frac{1}{2d^2} \sum_{ij} \lambda_{ij} \left[-\varphi_{\vec{n}_0+\vec{e}_i} - \varphi_{\vec{n}_0+\vec{e}_j} + 2\varphi_{\vec{n}_0} + \varphi_{\vec{n}_0-\vec{e}_i+\vec{e}_j} - \varphi_{\vec{n}_0-\vec{e}_i} + \varphi_{\vec{n}_0+\vec{e}_i-\vec{e}_j} - \varphi_{\vec{n}_0-\vec{e}_j} \right]$$

Faisons un développement limité à l'ordre 2 de $\varphi_{\vec{n}_0+\vec{e}_i}$ et de $\varphi_{\vec{n}_0+\vec{e}_i-\vec{e}_j}$ autour de \vec{n}_0 .

$$\begin{aligned}
\varphi_{\vec{n}_0+\vec{e}_i} &= \varphi_{\vec{n}_0} + \left. \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \right|_{\vec{n}_0} d + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \varphi}{(\partial x_i)^2} \right|_{\vec{n}_0} d^2 + \dots \\
\varphi_{\vec{n}_0+\vec{e}_i-\vec{e}_j} &= \varphi_{\vec{n}_0-\vec{e}_j} + \left. \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \right|_{\vec{n}_0-\vec{e}_j} d + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \varphi}{(\partial x_i)^2} \right|_{\vec{n}_0-\vec{e}_j} d^2 + \dots \\
&= \varphi_{\vec{n}_0} + \left. \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} \right|_{\vec{n}_0} (-d) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \varphi}{(\partial x_j)^2} \right|_{\vec{n}_0} d^2 + \left. \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \right|_{\vec{n}_0} d + \left. \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\vec{n}_0} (-d^2) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \varphi}{(\partial x_i)^2} \right|_{\vec{n}_0} + \dots \\
&= \varphi_{\vec{n}_0} + \left. \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \right|_{\vec{n}_0} d - \left. \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} \right|_{\vec{n}_0} d + \frac{1}{2} d^2 \left(\left. \frac{\partial^2 \varphi}{(\partial x_i)^2} \right|_{\vec{n}_0} + \left. \frac{\partial^2 \varphi}{(\partial x_j)^2} \right|_{\vec{n}_0} - 2 \left. \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\vec{n}_0} \right)
\end{aligned}$$

Les développements limités de $\varphi_{\vec{n}_0+\vec{e}_j}$, $\varphi_{\vec{n}_0-\vec{e}_i+\vec{e}_j}$, $\varphi_{\vec{n}_0-\vec{e}_i}$ et $\varphi_{\vec{n}_0-\vec{e}_j}$ peuvent être déduits sans difficultés des deux calculs précédents. En réinjectant ces développements dans l'expression de $\frac{\partial F}{\partial \varphi_{\vec{n}_0}}$. On obtient alors :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F}{\partial \varphi_{\vec{n}_0}} &= f'(\varphi_{\vec{n}_0}) + \frac{1}{2d^2} \sum_{ij} \lambda_{ij} d^2 \left[-\frac{\partial^2 \varphi}{(\partial x_i)^2} - \frac{\partial^2 \varphi}{(\partial x_j)^2} + \left(\frac{\partial^2 \varphi}{(\partial x_i)^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{(\partial x_j)^2} - 2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_j} \right) \right] \\
&= f'(\varphi_{\vec{n}_0}) + \frac{1}{2} \sum_{ij} (-2) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_j} \lambda_{ij} \\
&= f'(\varphi_{\vec{n}_0}) - \sum_{ij} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_j} \lambda_{ij}
\end{aligned}$$

• **Pour que l'énergie d'interface soit isotrope** : Il suffit que $\lambda_{11} = \lambda_{22} = \lambda_{33} = \lambda$ et que $\lambda_{i \neq j} = 0$. Dans ce cas :

$$\frac{\partial F}{\partial \varphi_{\vec{n}_0}} = f'(\varphi_{\vec{n}_0}) - \lambda \nabla^2 \varphi_{\vec{n}_0}$$

ce qui, dans l'espace de Fourier s'exprime par : $f'(\hat{\varphi}_{\vec{n}_0}) + \lambda q^2 \hat{\varphi}_{\vec{n}_0}$.

• **Pour que l'énergie d'interface soit anisotrope** : il suffit que λ_{11} , λ_{22} et λ_{33} ne soient pas tous trois égaux. Dans ce cas :

$$\frac{\partial F}{\partial \varphi_{\vec{n}_0}} = f'(\varphi_{\vec{n}_0}) - \sum_{ij} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_j} \lambda_{ij}$$

ce qui, dans l'espace de Fourier s'exprime par : $f'(\hat{\varphi}_{\vec{n}_0}) + \sum_{ij} \lambda_{ij} q_i q_j \hat{\varphi}$.

Allen-Cahn à moyenne du champ constant

Soit F l'énergie libre mésoscopique sans contrainte sur la moyenne du champ définie par :

$$F(\varphi(x, t)) = \int_V g(\varphi) + \frac{\epsilon^2}{2} |\nabla \varphi|^2 dV \quad (\text{D.1})$$

Soit V_0 la valeur moyenne du champ φ . La contrainte sur cette valeur est donnée par :

$$\int_V \varphi dV - V_0 = 0 \quad (\text{D.2})$$

Soit λ le multiplicateur de Lagrange, la fonctionnelle d'énergie libre L qui conserve la moyenne du champ est alors donnée par :

$$L(\varphi(x, t)) = F(\varphi(x, t)) - \lambda \left[\int_V \varphi dV - V_0 \right] \quad (\text{D.3})$$

Il s'agit ici de trouver l'inconnue λ .

La variation de L avec le temps est donnée par :

$$\frac{dL}{dt} = \int_V \left[\frac{dg}{d\varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \epsilon^2 |\nabla \varphi| \nabla \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right] dV - \lambda \int_V \frac{\partial \varphi}{\partial t} dV - \frac{d\lambda}{dt} \left[\int_V \varphi dV - V_0 \right] \quad (\text{D.4})$$

Sachant que $\nabla \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} \nabla \varphi \right) = \nabla \varphi \nabla \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{\partial \varphi}{\partial t} \Delta \varphi$, alors en remplaçant dans D.4 :

$$\frac{dL}{dt} = \int_V \left[\frac{dg}{d\varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \epsilon^2 \left(\nabla \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} \nabla \varphi \right) - \Delta \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right) - \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right] dV - \frac{d\lambda}{dt} \left[\int_V \varphi dV - V_0 \right] \quad (\text{D.5})$$

En réarrangeant l'équation précédente :

$$\frac{dL}{dt} = \int_V \frac{\partial \varphi}{\partial t} \left[\frac{dg}{d\varphi} - \lambda - \epsilon^2 \Delta \varphi \right] dV + \epsilon^2 \int_S \frac{\partial \varphi}{\partial t} (\nabla \varphi \cdot n) dS - \frac{d\lambda}{dt} \left[\int_V \varphi dV - V_0 \right] \quad (\text{D.6})$$

Nous travaillons en condition périodique, ainsi : $\nabla \varphi \cdot n = 0$.

D'après D.2, $\int_V \varphi dV - V_0 = 0$.

On a, in fine :

$$\frac{dL}{dt} = \int_V \frac{\partial \varphi}{\partial t} \left[\frac{dg}{d\varphi} - \lambda - \epsilon^2 \Delta \varphi \right] dV \quad (\text{D.7})$$

Nous faisons l'hypothèse de régime linéaire, soit M une constante de relaxation, alors :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -M \frac{\delta L}{\delta \varphi} = -L \left(\epsilon^2 \Delta \varphi + \lambda - \frac{dg}{d\varphi} \right) \quad (\text{D.8})$$

D'après D.2 : $\int_V \varphi dV = V_0$, d'où :

$$\int_V \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0 \quad (\text{D.9})$$

À partir des équations D.2 et D.7, nous pouvons déduire :

$$\int_V \left(\epsilon^2 \Delta \varphi + \lambda - \frac{dg}{d\varphi} \right) dV = 0 \quad (\text{D.10})$$

En réarrangeant l'équation précédente :

$$\int_V \nabla(\epsilon^2 \nabla \varphi) dV + \int_V \lambda - \frac{dg}{d\varphi} dV = 0 \quad (\text{D.11})$$

Alors :

$$\int_S \epsilon^2 (\nabla \varphi \cdot n) dS + \int_V \lambda - \frac{dg}{d\varphi} dV = 0 \quad (\text{D.12})$$

En condition périodique, alors :

$$\int_V \lambda - \frac{dg}{d\varphi} dV = 0 \quad (\text{D.13})$$

D'où :

$$\lambda V = \int_V \frac{dg}{d\varphi} \quad (\text{D.14})$$

In fine :

$$\lambda = \frac{1}{V} \int_V \frac{dg}{d\varphi} dV \quad (\text{D.15})$$

Résolution du problème de diffusion autour d'une pointe parabolique

Écriture de l'équation de diffusion dans le repère idoine

Soit D le coefficient de diffusion du soluté dans la matrice. Dans le repère cartésien immobile (de coordonnées X, Y, Z), l'équation de diffusion s'écrit :

$$\left. \frac{\partial c}{\partial t} \right|_{X, Y, Z} = D \Delta c = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} \right) \quad (\text{E.1})$$

Les conditions limites sont :

- A l'interface, $(c^o - c^p)v = -D \left. \frac{\partial c}{\partial N} \right|^o$
- A l'infini, $c = c^\infty = \text{cste}$

Dans le repère cartésien adimensionné et mobile à la vitesse v constante, on a :

$$x = \frac{X}{R} \quad y = \frac{Y}{R} \quad z = \frac{Z}{R} - \frac{Vt}{R} \quad (\text{E.2})$$

En différentiant, on obtient :

$$dx = \frac{dX}{R} \quad dy = \frac{dY}{R} \quad dz = \frac{dZ}{R} - \frac{Vdt}{R} \quad (\text{E.3})$$

En supposant que dc est une différentielle exacte, la différentielle de c s'écrit :

$$dc = \frac{\partial c}{\partial t} dt + \frac{\partial c}{\partial X} dX + \frac{\partial c}{\partial Y} dY + \frac{\partial c}{\partial Z} dZ \quad (\text{E.4})$$

D'après E.3 et E.4 :

$$dc = \frac{\partial c}{\partial t} dt + \frac{\partial c}{\partial x} dx + \frac{\partial c}{\partial y} dy + \frac{\partial c}{\partial z} dz \quad (\text{E.5})$$

$$= \frac{\partial c}{\partial t} dt + \frac{\partial c}{\partial x} \frac{1}{R} dX + \frac{\partial c}{\partial y} \frac{1}{R} dY + \frac{\partial c}{\partial z} \left(\frac{1}{R} dZ - \frac{V}{R} dt \right) \quad (\text{E.6})$$

$$= \left(\frac{\partial c}{\partial t} - \frac{V}{R} \frac{\partial c}{\partial z} \right) + \frac{\partial c}{\partial x} \frac{1}{R} dX + \frac{\partial c}{\partial y} \frac{1}{R} dY + \frac{\partial c}{\partial z} \frac{1}{R} dZ \quad (\text{E.7})$$

Par identification dans E.4 et E.7 :

$$\frac{\partial c}{\partial t} \Big|_{X,Y,Z} = \frac{\partial c}{\partial t} \Big|_{x,y,z} - \frac{V}{R} \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{x,y,t} \quad (\text{E.8})$$

$$\frac{\partial c}{\partial X} \Big|_{t,Y,Z} = \frac{1}{R} \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{t,y,z} \quad (\text{E.9})$$

$$\frac{\partial c}{\partial Y} \Big|_{t,X,Z} = \frac{1}{R} \frac{\partial c}{\partial y} \Big|_{t,x,z} \quad (\text{E.10})$$

$$\frac{\partial c}{\partial Z} \Big|_{t,X,Y} = \frac{1}{R} \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{t,x,y} \quad (\text{E.11})$$

On peut déduire des équations précédentes l'équation de diffusion dans le repère mobile et adimensionné (elle est écrite dans le repère fixe dans l'équation E.1), en effet :

$$\frac{\partial c}{\partial t} \Big|_{X,Y,Z} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} \right) \quad (\text{E.12})$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} \Big|_{x,y,z} - \frac{V}{R} \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{x,y,t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} \right) \quad (\text{E.13})$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} \Big|_{x,y,z} - \frac{V}{R} \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{x,y,t} = \frac{D}{R^2} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (\text{E.14})$$

Soit $P = \frac{RV}{2D}$. A l'état stationnaire, l'équation de diffusion s'écrit :

$$- \frac{V}{R} \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{x,y,t} = \frac{D}{R^2} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (\text{E.15})$$

Et, in fine :

$$- 2P \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{x,y,t} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (\text{E.16})$$

Autour d'un paraboloïde de révolution

Soient x, y, z des réels et ω un réel positif. L'équation d'une parabole est :

$$\frac{x^2}{\omega} + \frac{y^2}{\omega} = \omega - 2z \quad (\text{E.17})$$

Posons $T(\omega, x, y) = 1 + \frac{x^2}{\omega^2} + \frac{y^2}{\omega^2}$. En différentiant l'équation précédente, on obtient :

$$\frac{2x}{\omega} dx - \frac{x^2}{\omega^2} d\omega + \frac{2y}{\omega} dy - \frac{y^2}{\omega^2} d\omega = d\omega - 2dz \quad (\text{E.18})$$

$$\frac{2x}{\omega} dx + \frac{2y}{\omega} dy + 2dz = \left[1 + \frac{x^2}{\omega^2} + \frac{y^2}{\omega^2} \right] d\omega \quad (\text{E.19})$$

$$\frac{2x}{\omega} dx + \frac{2y}{\omega} dy + 2dz = T d\omega \quad (\text{E.20})$$

Supposons à présent que le champ c ne dépend pas des variables x, y, z mais de $\omega(x, y, z)$. Réécrivons l'équation de diffusion :

$$-2P \frac{\partial c}{\partial z} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (\text{E.21})$$

$$-2P \frac{\partial c}{\partial \omega} \frac{\partial \omega}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (\text{E.22})$$

$$= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial c}{\partial \omega} \frac{\partial \omega}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial c}{\partial \omega} \frac{\partial \omega}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial c}{\partial \omega} \frac{\partial \omega}{\partial z} \right) \quad (\text{E.23})$$

$$= \frac{\partial c}{\partial \omega} \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + \frac{\partial \omega}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial c}{\partial \omega} \right) + \dots \quad (\text{E.24})$$

$$= \frac{\partial c}{\partial \omega} \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + \frac{\partial \omega}{\partial x} \frac{\partial \omega}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \omega} \left(\frac{\partial c}{\partial \omega} \right) + \dots \quad (\text{E.25})$$

$$= \frac{\partial c}{\partial \omega} \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial \omega}{\partial x} \right)^2 \frac{\partial^2 c}{\partial \omega^2} + \dots \quad (\text{E.26})$$

$$= \frac{\partial c}{\partial \omega} \left[\frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial z^2} \right] + \frac{\partial^2 c}{\partial \omega^2} \left[\left(\frac{\partial \omega}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \omega}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \omega}{\partial z} \right)^2 \right] \quad (\text{E.27})$$

$$= \frac{\partial c}{\partial \omega} \Delta \omega + \frac{\partial^2 c}{\partial \omega^2} |\nabla \omega|^2 \quad (\text{E.28})$$

Par identification dans E.20 :

$$\frac{\partial \omega}{\partial x} = \frac{2x}{\omega T} \quad \frac{\partial \omega}{\partial y} = \frac{2y}{\omega T} \quad \frac{\partial \omega}{\partial z} = \frac{2}{T} \quad (\text{E.29})$$

Et :

$$\frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} = \frac{2}{\omega T} \quad \frac{\partial^2 \omega}{\partial y^2} = \frac{2}{\omega T} \quad \frac{\partial^2 \omega}{\partial z^2} = 0 \quad (\text{E.30})$$

Par conséquent :

$$|\nabla \omega|^2 = \left[1 + \frac{x^2}{\omega^2} + \frac{y^2}{\omega^2} \right] \frac{4}{T^2} = T \frac{4}{T^2} = \frac{4}{T} \quad (\text{E.31})$$

Et :

$$\Delta \omega = \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial z^2} = \frac{2}{\omega T} + \frac{2}{\omega T} = \frac{4}{\omega T} \quad (\text{E.32})$$

En injectant E.31 et E.32 dans E.28 :

$$-2P \frac{\partial c}{\partial \omega} \frac{\partial \omega}{\partial z} = \frac{\partial c}{\partial \omega} \Delta \omega + \frac{\partial^2 c}{\partial \omega^2} |\nabla \omega|^2 \quad (\text{E.33})$$

$$-2P \frac{\partial c}{\partial \omega} \frac{2}{T} = \frac{\partial c}{\partial \omega} \frac{4}{\omega T} + \frac{\partial^2 c}{\partial \omega^2} \frac{4}{T} \quad (\text{E.34})$$

En réarrangeant l'équation ainsi obtenue :

$$\left[P + \frac{1}{\omega} \right] \frac{\partial c}{\partial \omega} + \frac{\partial^2 c}{\partial \omega^2} = 0 \quad (\text{E.35})$$

Posons $\Phi = \frac{\partial c}{\partial \omega}$.

Alors, l'équation E.35 devient :

$$\left[P + \frac{1}{\omega} \right] \Phi + \frac{\partial \Phi}{\partial \omega} = 0 \quad (\text{E.36})$$

Par séparation des variables, on obtient :

$$-\left[P + \frac{1}{\omega} \right] d\omega = \frac{d\Phi}{\Phi} \quad (\text{E.37})$$

En intégrant une première fois :

$$\Phi = \kappa \exp(-P\omega - \ln(\omega)) = \kappa \frac{\exp(-P\omega)}{\omega} \quad (\text{E.38})$$

où κ est une constante d'intégration.

Déterminons la constante d'intégrale κ à l'aide de la condition limite à l'interface. À l'interface,

$$(c^0 - c^P) V = -D \left. \frac{\partial c}{\partial N} \right|^0 = -\frac{D}{R} \left. \frac{\partial c}{\partial n} \right|^0 \quad (\text{E.39})$$

où $n = \frac{N}{R}$.

En réarrangeant l'équation précédente, on obtient :

$$P (c^0 - c^P) = - \left. \frac{\partial c}{\partial n} \right|^0 = - \left. \frac{\partial c}{\partial \omega} \right|^0 = -\Phi(\omega_0 = 1) \quad (\text{E.40})$$

On peut alors déduire la valeur de κ .

$$P (c^0 - c^P) = -\kappa \frac{\exp(-P\omega_0)}{\omega_0} \quad (\text{E.41})$$

$$\Rightarrow \kappa = -P (c^0 - c^P) \omega_0 \exp(P\omega_0) \quad (\text{E.42})$$

$$\Rightarrow \kappa = P (c^P - c^0) \exp(P) \quad (\text{E.43})$$

En remplaçant κ par sa valeur dans l'équation (E.38), on obtient :

$$\Phi(\omega) = P (c^P - c^0) \exp(P) \frac{\exp(-P\omega)}{\omega} \quad (\text{E.44})$$

D'où :

$$\frac{\partial c}{\partial \omega} = P (c^P - c^0) \exp(P) \frac{\exp(-P\omega)}{\omega} \quad (\text{E.45})$$

En séparant les variables :

$$dc = P (c^P - c^0) \exp(P) \frac{\exp(-P\omega)}{\omega} d\omega \quad (\text{E.46})$$

En intégrant, on obtient :

$$\int_{c_0}^{c^\infty} dc = P (c^P - c^0) \exp(P) \int_{\omega_0=1}^{\infty} \frac{\exp(-P\omega)}{\omega} d\omega \quad (\text{E.47})$$

Finalement, à l'aide d'un simple changement de variables, on obtient :

$$\Omega = P \exp(P) \int_P^{\infty} \frac{\exp(\omega)}{\omega} d\omega \quad (\text{E.48})$$

Donc,

$$\Omega = P \exp(P) E_1(P) \quad (\text{E.49})$$

Annexe F

Relier la mobilité à l'amplitude du bruit

Soit $F[\varphi]$ une fonctionnelle d'énergie libre mésoscopique dépendant du seul paramètre d'ordre φ . La loi d'évolution stochastique du champ φ obtenue en ajoutant un terme de bruit s'écrit :

$$\frac{d\varphi_i}{dt} = -L_{ii} \frac{\partial F}{\partial \varphi_i} + g_{ii} \Gamma_i(t) \quad (\text{F.1})$$

Dans cette équation, L_{ii} correspond à la mobilité, g_{ii} correspond à l'amplitude du bruit. Γ_i est un bruit gaussien qui vérifie

$$\langle \Gamma_i \rangle = 0 \quad (\text{F.2})$$

et la fonction d'autocorrélation suivante :

$$\langle \Gamma_i(t) \Gamma_j(t') \rangle = 2\delta_{ij} \delta(t - t') \quad (\text{F.3})$$

Montrons comment relier la mobilité à l'amplitude du bruit.

Dans ses travaux de thèse, Q. Bronchart [Bronchart, 2006] montre l'équivalence entre la dynamique de Langevin présentée ci-dessus et l'équation de Fokker-Planck :

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \varphi_i} \left[D_i(\varphi) P - \frac{1}{2} D_{ij}(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi_j} P \right] \quad (\text{F.4})$$

avec $D_i(\varphi) = -L_{ii} \frac{\partial F}{\partial \varphi_i}$ et $D_{ij} = 2(g_{ii})^2 \delta_{ij}$.

À l'équilibre thermodynamique, $P_{eq} \rightarrow e^{-\beta F}$. En remplaçant P par P_{eq} dans l'équation précédente, on obtient :

$$\frac{\partial P_{eq}}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \varphi_i} \left[D_i(\varphi) P_{eq} - \frac{1}{2} D_{ii}(\varphi) \frac{\partial P_{eq}}{\partial \varphi_i} \right] \quad (\text{F.5})$$

Or,

$$\frac{\partial P_{eq}}{\partial \varphi_i} = \frac{\partial P_{eq}}{\partial F} \frac{\partial F}{\partial \varphi_i} \quad (\text{F.6})$$

$$= -\beta P_{eq} \frac{\partial F}{\partial \varphi_i} \quad (\text{F.7})$$

En remplaçant dans F.5, on obtient :

$$0 = -\frac{\partial}{\partial \varphi_i} \left[D_i(\varphi) P_{eq} + \frac{1}{2} D_{ii}(\varphi) \beta P_{eq} \frac{\partial F}{\partial \varphi_i} \right] \quad (\text{F.8})$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \varphi_i} \left[P_{eq} \left(D_i(\varphi) + \frac{1}{2} D_{ii} \beta \frac{\partial F}{\partial \varphi_i} \right) \right] \quad (\text{F.9})$$

Or, $D_i(\varphi) = -L_{ii} \frac{\partial F}{\partial \varphi_i}$.

D'où :

$$0 = -\frac{\partial}{\partial \varphi_i} \left[P_{eq} \left(-L_{ii} \frac{\partial F}{\partial \varphi_i} + \frac{1}{2} D_{ii} \beta \frac{\partial F}{\partial \varphi_i} \right) \right] \quad (\text{F.10})$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \varphi_i} \left[P_{eq} \frac{\partial F}{\partial \varphi_i} \left(-L_{ii} + \frac{1}{2} D_{ii} \beta \right) \right] \quad (\text{F.11})$$

Par conséquent,

$$-L_{ii} + \frac{1}{2} D_{ii} \beta = 0 \quad (\text{F.12})$$

Donc :

$$g_{ii}^2 = k_B T L_{ii} \quad (\text{F.13})$$

Prise en compte de la loi de Vegard : détermination du tenseur de déformation libre

On considère un alliage biphasé constitué d'une matrice et d'un précipité. Notons $c_m^{\text{éq}}$ la concentration à l'équilibre de la matrice et $c_p^{\text{éq}}$ celle du précipité. Notons également $a_p(c)$ le paramètre de maille du précipité et $a_m(c)$ celui de la matrice. Ces paramètres dépendent a priori de la concentration en soluté. D'après la loi de Vegard, cette dépendance est linéaire. Supposons alors :

$$a_p(c) = \alpha_p c + \beta_p \quad (\text{G.1})$$

$$a_m(c) = \alpha_m c + \beta_m \quad (\text{G.2})$$

Lorsque nous ne prenons pas en compte la loi de Vegard, nous choisissons la matrice pour référence. Dans la matrice, quelle que soit la concentration en soluté, $\varepsilon^* = 0$. Considérons désormais la loi de Vegard.

- La **déformation dans la matrice** s'écrit :

$$\varepsilon_m(c) = \frac{\alpha_m c + \beta_m - (\alpha_m c_m^{\text{éq}} + \beta_m)}{a_m(c_m^{\text{éq}})} I \quad (\text{G.3})$$

Posons $X = \frac{c - c_m^{\text{éq}}}{c_p^{\text{éq}} - c_m^{\text{éq}}}$. Alors,

$$\varepsilon_m(c) = \frac{\alpha_m (c - c_m^{\text{éq}})}{a_m(c_m^{\text{éq}})} I = \frac{\alpha_m (c_p^{\text{éq}} - c_m^{\text{éq}}) X}{a_m(c_m^{\text{éq}})} I = \beta_m X I \quad (\text{G.4})$$

- La **déformation dans le précipité** s'écrit :

$$\varepsilon_p(c) = \frac{\alpha_p c + \beta_p - (\alpha_m c_m^{\acute{e}q} + \beta_m)}{a_m(c_{\acute{e}q}^m)} I \quad (G.5)$$

$$= \frac{\alpha_p c + \alpha_p c_p^{\acute{e}q} - \alpha_p c_p^{\acute{e}q} + \beta_p - (\alpha_m c_m^{\acute{e}q} + \beta_m)}{a_m(c_{\acute{e}q}^m)} I \quad (G.6)$$

$$= \frac{[\alpha_p c_p^{\acute{e}q} + \beta_p - (\alpha_m c_m^{\acute{e}q} + \beta_m) + \alpha_p(c - c_p^{\acute{e}q})]}{a_m(c_{\acute{e}q}^m)} I \quad (G.7)$$

$$= \frac{a_p^{\acute{e}q} - a_m^{\acute{e}q}}{a_m(c_{\acute{e}q}^m)} I + \frac{\alpha_p(c - c_p^{\acute{e}q})}{a_m(c_{\acute{e}q}^m)} I \quad (G.8)$$

Or, $1-X = \frac{c_p^{\acute{e}q} - c}{c_p^{\acute{e}q} - c_m^{\acute{e}q}}$.

Donc,

$$\varepsilon_p(c) = \frac{a_p^{\acute{e}q} - a_m^{\acute{e}q}}{a_m(c_{\acute{e}q}^m)} I + (-1) \frac{\alpha_p(c_p^{\acute{e}q} - c_m^{\acute{e}q})}{a_m(c_{\acute{e}q}^m)} (1 - X) I = \varepsilon^* - \beta_p(1 - X) I \quad (G.9)$$

où ε^* correspond au tenseur de déformation libre traduisant le changement de paramètre de maille à l'équilibre entre la matrice et le précipité, c'est-à-dire celui utilisé sans considération de la loi de Vegard.

• Dans le modèle que nous utilisons, les deux phases (matrice et précipité) sont discriminées par le champ φ . La **déformation libre totale** s'exprime en interpolant les déformations dans la matrice et dans le précipité, à l'aide du polynôme $h(\varphi) = 3\varphi^2 - 2\varphi^3$. Elle vaut :

$$\varepsilon^*(\varphi, c) = h(\varphi) \varepsilon_p(c) + [1 - h(\varphi)] \varepsilon_m(c) \quad (G.10)$$

Donc,

$$\varepsilon^*(\varphi, c) = h(\varphi) [\varepsilon^* - \beta_p(1 - X)I] + (1 - h(\varphi)) \beta_m X I \quad (G.11)$$

Calculs analytiques : dissolution et croissance d'un précipité

Nous proposons dans cette annexe de présenter les calculs analytiques permettant de décrire la cinétique de propagation d'une interface plane, puis celle de la croissance et de la dissolution d'une sphère. Ces calculs sont issus des travaux de Langer [Langer, 1992].

On considère un modèle champ de phase qui repose sur le champ φ et la fonctionnelle d'énergie libre F définie par :

$$F = \int_V dV \left[\frac{1}{2} \lambda |\nabla \varphi|^2 + f(\varphi) - H\varphi \right] \quad (\text{H.1})$$

où f est un potentiel qui admet des minima identiques aux valeurs d'équilibre situées en $\varphi = 0$ et $\varphi = 1$, et H est un paramètre homogène à une densité d'énergie qui favorise l'existence de la phase $\varphi = 1$ par rapport à $\varphi = 0$.

L'évolution du champ φ , non conservé, est régie par l'équation de relaxation :

$$\frac{d\varphi}{dt} = -L \frac{\delta F}{\delta \varphi} \quad (\text{H.2})$$

où L est une constante de mobilité supposée constante.

Faisons tout d'abord l'hypothèse que $H=0$. À l'équilibre, $\frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0$. À une dimension, on obtient :

$$\lambda \left(\frac{d^2 \varphi}{dx^2} \right) = \frac{df}{d\varphi} = \frac{-dV}{d\varphi} \quad (\text{H.3})$$

L'introduction du potentiel V permet d'expliciter l'analogie de l'équation précédente avec une équation de mouvement si l'on associe φ à une position spatiale, x à un temps, λ à une masse et V à une énergie potentielle. Par analogie, puisque le mouvement s'effectue sans frottement, alors l'énergie mécanique est conservée. Elle est égale à la somme d'une énergie cinétique $\frac{1}{2} \lambda \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2$ et d'une énergie potentielle $-f(\varphi)$. Cette énergie mécanique est égale à celle pour $\varphi = 1$ où l'énergie cinétique est nulle. D'où :

$$\frac{1}{2}\lambda \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 - f(\varphi) = -f(\varphi = 1) \quad (\text{H.4})$$

Soit σ l'énergie d'interface, celle-ci s'obtient en soustrayant l'énergie en volume à l'énergie totale. On obtient alors :

$$\sigma = \int \left[\frac{1}{2}\lambda \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 + f(\varphi) - f(1) \right] dx \quad (\text{H.5})$$

En réinjectant l'équation H.4 dans l'équation précédente, on obtient :

$$\sigma = \lambda \int \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 dx \quad (\text{H.6})$$

Avancée d'une interface plane

Supposons à présent que H est non nul, c'est-à-dire que le potentiel d'énergie est incliné. L'équation H.2 devient :

$$\frac{d\varphi}{dt} = -L \left[-\lambda \frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{d}{d\varphi} (-f + H\varphi) \right] \quad (\text{H.7})$$

Puisque nous cherchons une solution de propagation à vitesse constante v , le champ $\varphi(x, t)$ peut s'écrire sous la forme $\widehat{\varphi}(x - vt)$. L'équation précédente devient :

$$-v \frac{d\widehat{\varphi}}{dx} = -L \left[-\lambda \frac{d^2\widehat{\varphi}}{dx^2} + \frac{d}{d\widehat{\varphi}} (-f + H\widehat{\varphi}) \right] \quad (\text{H.8})$$

En intégrant l'équation précédente, on obtient :

$$\frac{v}{L} \int \left(\frac{d\widehat{\varphi}}{dx}\right)^2 dx = \int dx \frac{d}{dx} \left[-\frac{1}{2}\lambda \left(\frac{d\widehat{\varphi}}{dx}\right)^2 - f + H\widehat{\varphi} \right] \quad (\text{H.9})$$

En réinjectant l'équation H.6 dans l'équation précédente, on obtient :

$$\frac{v\sigma}{L\lambda} = \int dx \frac{d}{dx} \left[-\frac{1}{2}\lambda \left(\frac{d\widehat{\varphi}}{dx}\right)^2 - f + H\widehat{\varphi} \right] \quad (\text{H.10})$$

Le membre de droite peut se simplifier en remplaçant l'intégrale par sa valeur, c'est-à-dire l'expression entre crochets appliquée de chaque côté de l'interface. Puisque le gradient de $\widehat{\varphi}$ est nul pour $\varphi = 0$ et $\varphi = 1$ et que $f(\varphi = 0) = f(\varphi = 1)$, l'équation devient :

$$\frac{v\sigma}{L\lambda} = H \quad (\text{H.11})$$

L'expression de la vitesse de propagation d'une interface plane est donc :

$$v = \frac{HL\lambda}{\sigma} \quad (\text{H.12})$$

Croissance d'une sphère

Pour obtenir l'expression permettant de relier le rayon d'une sphère qui croît par rapport au temps, nous reprenons l'équation H.7 de la partie précédente en exprimant le laplacien en coordonnées sphériques, pour un problème en deux dimensions invariant par rotation. Nous obtenons alors :

$$\frac{d\varphi}{dt} = -L \left[-\lambda \frac{d^2\varphi}{dr^2} - \lambda \frac{1}{r} \frac{\partial\varphi}{\partial r} + \frac{d}{d\varphi} (-f + H\varphi) \right] \quad (\text{H.13})$$

Nous cherchons les solutions de la forme $\varphi(r, t) = \widehat{\varphi}(r - R(t))$, l'équation précédente devient :

$$\frac{1}{L} \frac{dR}{dt} \frac{d\widehat{\varphi}}{dr} = -\lambda \frac{d^2\widehat{\varphi}}{dr^2} - \lambda \frac{1}{r} \frac{d\widehat{\varphi}}{dr} + \frac{d}{d\widehat{\varphi}} (-f + H\widehat{\varphi}) \quad (\text{H.14})$$

Cette solution n'a de sens que pour une petite épaisseur ε au voisinage de R . Pour peu que ε soit suffisamment petit, nous pouvons faire l'hypothèse que $r \simeq R$. L'équation devient alors :

$$\frac{1}{L} \frac{dR}{dt} \frac{d\widehat{\varphi}}{dr} = -\lambda \frac{d^2\widehat{\varphi}}{dr^2} - \lambda \frac{1}{R} \frac{d\widehat{\varphi}}{dr} + \frac{d}{d\widehat{\varphi}} (-f + H\widehat{\varphi}) \quad (\text{H.15})$$

En réarrangeant cette équation et en multipliant chaque membre par $\frac{d\widehat{\varphi}}{dr}$, on obtient :

$$\left(\frac{\lambda}{R} + \frac{1}{L} \frac{dR}{dt} \right) \left(\frac{d\widehat{\varphi}}{dr} \right)^2 = -\lambda \frac{d\widehat{\varphi}}{dr} \frac{d^2\widehat{\varphi}}{dr^2} + \frac{d}{d\widehat{\varphi}} (-f + H\widehat{\varphi}) \quad (\text{H.16})$$

En intégrant l'équation précédente :

$$\left(\frac{\lambda}{R} + \frac{1}{L} \frac{dR}{dt} \right) \int \left(\frac{d\widehat{\varphi}}{dr} \right)^2 dr = \int dr \frac{d}{d\widehat{\varphi}} \left[-\frac{1}{2} \lambda \left(\frac{d\widehat{\varphi}}{dr} \right)^2 - f + H\widehat{\varphi} \right] \quad (\text{H.17})$$

Le membre de gauche se simplifie grâce à l'équation H.6. Celui de droite s'obtient en exprimant l'expression entre crochets de chaque côté de l'interface. On obtient alors :

$$\left(\frac{\lambda}{R} + \frac{1}{L} \frac{dR}{dt} \right) \frac{\sigma_{\text{int}}}{\lambda} = H \quad (\text{H.18})$$

En réarrangeant l'équation précédente, on obtient l'équation différentielle suivante du rayon d'une sphère en fonction du temps :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{HL\lambda}{\sigma_{\text{int}}} - \frac{L\lambda}{R} \quad (\text{H.19})$$

Finalement,

$$\frac{dR}{dt} = L\lambda \left[\frac{H}{\sigma_{\text{int}}} - \frac{1}{R} \right] \quad (\text{H.20})$$

Il apparait dans cette équation un rayon critique $R^* = \frac{\sigma_{\text{int}}}{H}$. Lorsque le rayon du précipité est inférieur à R^* , le précipité se dissout. Au dessus de cette valeur, il croît.

Dissolution d'une sphère

Lorsqu'aucune des deux phases n'est favorisée d'un point de vue énergétique, c'est-à-dire pour $H=0$, le précipité se dissout quel que soit le rayon initial du précipité.

L'équation H.20 devient :

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{L\lambda}{R} \quad (\text{H.21})$$

D'où :

$$R \frac{dR}{dt} = -L\lambda \quad (\text{H.22})$$

Ce qui, en intégrant, devient :

$$\frac{1}{2}(R^2 - R_0^2) = -L\lambda t \quad (\text{H.23})$$

où R_0 est le rayon initial du précipité.

Finalement,

$$R^2 = R_0^2 - 2L\lambda t \quad (\text{H.24})$$

Bibliographie

- AARONSON, H. I. (1962). Influence of thermal history upon transformation kinetics in titanium-chromium alloys. *AIME Transactions*, vol. 224 : p. 693. [8](#)
- AARONSON, H. I. et LAIRD, C. (1968). Structure and migration kinetics of $\alpha : \theta$ prime boundaries in Al-4%Cu : Part II-Kinetics of growth. *AIME Transactions*, vol. 242 : p. 1442. [8](#)
- AARONSON, H. I., TRIPLETT, W. B. et ANDES, G. M. (1960). Transformation mechanisms in a hypereutectoid titanium-chromium alloy. *AIME Transactions*, vol. 218 : p. 331. [8](#)
- ALEXANDER, W. B. et SLIFKIN, L. M. (1970). Diffusion of solutes in aluminium and dilute aluminium alloys. *Physical Review B*, vol. 1 : p. 3274. [9](#)
- ALLEN, S. M. et CAHN, J. W. (1979). A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening. *Acta Metallurgica*, vol. 27 : p. 1085. [20, 21](#)
- AMEYAMA, K., WEATHERLY, G. C. et AUST, K. T. (1992). A study of grain boundary nucleated Widmanstätten precipitates in a two-phase stainless steel. *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 40 : p. 1835. [8](#)
- AMMAR, K., APPOLAIRE, B., FOREST, S., COTTURA, M., LE BOUAR, Y. et FINEL, A. (2014). Modelling inheritance of plastic deformation during migration of phase boundaries using a phase field method. *Meccanica*, vol. 49 : p. 2699. [26](#)
- ASM (1990). ASM handbook. [10](#)
- ASTA, M., BECKERMANN, C., KARMA, A., KURZ, W., NAPOLITANO, R., PLAPP, M., PURDY, G., RAPPAZ, M. et TRIVEDI, R. (2009). Solidification microstructures and solid-state parallels : Recent developments, future directions. *Acta Materialia*, vol. 57 : p. 941. [20](#)
- ATKINSON, C. (1981). The growth kinetics of individual ledges during solid-solid phase transformations. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 378 : p. 351. [16](#)

- BALACHANDRAN, S., KASHIWAR, A., CHOUDHURY, A., BANERJEE, D., SHI, R. et WANG, Y. (2016). On variant distribution and coarsening behavior of the α phase in a metastable β titanium alloy. *Acta Materialia*, vol. 106 : p. 374. [11](#), [15](#), [98](#)
- BANERJEE, S., DEY, G. K., SRIVASTAVA, D. et RANGANATHAN, S. (1997). Plate-shaped transformation products in zirconium-base alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 28 : p. 2201. [8](#)
- BHATTACHARYA, A., ANKIT, K. et NESTLER, B. (2017). Phase-field simulations of curvature-induced cascading of Widmanstätten-ferrite plates. *Acta Materialia*, vol. 123 : p. 317. [11](#), [48](#)
- BODNAR, R. L. et HANSEN, S. S. (1994). Effects of Widmanstätten ferrite on the mechanical properties of a 0.2%C – 0.7%Mn steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 25 : p. 763. [5](#)
- BOUSSINOT, G. (2007). Étude du vieillissement des superalliages à base nickel par la méthode des champs de phase. *Thèse de Doctorat*. [25](#)
- BRONCHART, Q. (2006). Développement de méthodes de champs de phase quantitatives et applications à la précipitation homogène dans les alliages binaires. *Thèse de doctorat*. [27](#), [78](#), [125](#)
- BRONCHART, Q., LE BOUAR, Y. et FINEL, A. (2008). New coarse-grained derivation of a phase field model for precipitation. *Physical Review Letters*, vol. 100 : p. 15702. [22](#)
- BROWN, L. M., DRYDEN, J. R., PEROVIC, V. et PURDY, G. R. (1991). On the role of elastic interactions in the nucleation and growth of ledges. *Metallurgical Transactions A*, vol. 22 : p. 1159. [17](#)
- BRÉCHET, Y., DRYDEN, J. R. et PURDY, G. R. (1989). Diffusion induced motion of a wall of dislocations. *Acta Metallurgica*, vol. 37 : p. 2261. [17](#)
- BURGERS, W. G. (1934). On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium. *Physica*, vol. 1 : p. 561. [12](#), [51](#)
- CAHN, J. W. (1960). Theory of crystal growth and interface motion in crystalline materials. *Acta Metallurgica*, vol. 8 : p. 554. [15](#)
- CAHN, J. W. et HILLIARD, J. E. (1958). Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 28 : p. 258. [20](#), [22](#)
- CHEN, L.-Q. (2002). Phase-field models for microstructure evolution. *Annual Review of Materials Research*, vol. 32 : p. 113. [20](#)
- CHEN, L. Q. et SHEN, J. (1998). Applications of semi-implicit Fourier-spectral method to phase field equations. *Computer Physics Communications*, vol. 108 : p. 147. [104](#)

- CHENG, L., WAN, X. L. et WU, K. M. (2010). Three-dimensional morphology of grain boundary Widmanstätten ferrite in a low carbon low alloy steel. *Materials Characterization*, vol. 61 : p. 192. [8](#)
- COTTURA, M. (2013). Modélisation champ de phase du couplage entre évolution microstructurale et comportement mécanique. *Thèse de Doctorat*. [11](#), [30](#), [34](#), [37](#)
- COTTURA, M., APPOLAIRE, B., FINEL, A. et LE BOUAR, Y. (2014). Phase field study of acicular growth : Role of elasticity in Widmanstätten structure. *Acta Materialia*, vol. 72 : p. 200. [11](#), [13](#), [30](#), [31](#), [52](#)
- COTTURA, M., APPOLAIRE, B., FINEL, A. et LE BOUAR, Y. (2015). Plastic relaxation during diffusion-controlled growth of Widmanstätten plates. *Scripta Materialia*, vol. 108 : p. 117. [11](#), [14](#), [26](#)
- DAHMEN, U. (1982). Orientation relationships in precipitation systems. *Acta Metallurgica*, vol. 30 : p. 63. [8](#)
- DRYDEN, J. R., BROWN, L. M. et PURDY, G. R. (1991). Elastic interactions of transformation ledges and precipitate edges. *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 25 : p. 2075. [17](#)
- EMMERICH, H. (2008). Advances of and by phase-field modelling in condensed-matter physics. *Advances in Physics*, vol. 57 : p. 1. [20](#)
- ENOMOTO, M. et HIRTH, J. P. (1996). Computer simulation of ledge migration under elastic interaction. *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 27 : p. 1491. [17](#)
- EVANS, W. J. (1998). Optimising mechanical properties in $\alpha + \beta$ titanium alloys. *Materials Science and Engineering : A*, vol. 243 : p. 89. [5](#)
- FILIP, R., KUBIAK, K., ZIAJA, W. et SIENIAWSKI, J. (2003). The effect of microstructure on the mechanical properties of two-phase titanium alloys. *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 133 : p. 84. [5](#), [6](#)
- FINEL, A., LE BOUAR, Y., GAUBERT, A. et SALMAN, U. (2010). Phase field methods : Microstructures, mechanical properties and complexity. *Comptes Rendus Physique*, vol. 11 : p. 245. [20](#)
- FINEL, A., YAMADA, Y., LE BOUAR, Y., DABAS, B., APPOLAIRE, B. et MOHRI, T. (2018). A sharp phase-field method. *To be published*. [21](#)
- FISHER, E. et DEVER, D. (1970). Science, technology, and application of titanium. [55](#)
- FLECK, M., HÜTER, C., PILIPENKO, D., SPATSCHEK, R. et BRENER, E. A. (2010). Pattern formation during diffusion limited transformations in solids. *Philosophical Magazine*, vol. 90 : p. 265. [13](#)

- FURUHARA, T., TAKAGI, S., WATANABE, H. et MAKI, T. (1996). Crystallography of grain boundary α precipitates in a β titanium alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 27 : p. 1635. 8
- GAUBERT, A., LE BOUAR, Y. et FINEL, A. (2010). Coupling phase field and viscoplasticity to study rafting in ni-based superalloys. *Philosophical Magazine*, vol. 90 : p. 375. 26
- GESLIN, P.-A. (2013). Contribution à la modélisation champ de phase des dislocations. *Thèse de Doctorat*. 25
- GUNTON, J. D. et DROZ, M. (1983). Introduction to the theory of metastable and unstable states. *Lecture Notes in Physics*. 27
- GUO, Z. et SHA, W. (2004). Kinetics of ferrite to Widmanstätten austenite transformation in a high-strength low-alloy steel revisited. *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 95 : p. 718. 8
- HALL, M. G., KINSMAN, K. R. et AARONSON, H. I. (1972). Mechanism of formation of Mo₂C needles in an Fe-C-Mo alloy. *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 3 : p. 1320. 8
- HECKEL, R. W. et PAXTON, H. W. (1960). Rates of growth of cementite in hypereutectoid steels. *AIME Transactions*, vol. 218 : p. 799. 8
- HILLERT, M. (1957). The role of interfacial energy during solid state phase transformations. *Jernkontorets Annaler*, vol. 141 : p. 757. 6, 7
- HORVAY, G. et CAHN, J. W. (1961). Dendritic and spheroidal growth. *Acta Metallurgica*, vol. 9 : p. 695 – 705. 6
- HOYT, J. J. (2013). The velocity of plate precipitates growing by the ledge mechanism. *Acta Materialia*, vol. 61 : p. 4953. 16
- HUANG, Z. et YAO, M. (1989). Effect of arrangement of acicular ferrite in a Widmanstätten microstructure on the fracture of mild steel. *Materials Science and Engineering A*, vol. 119 : p. 211. 5
- IVANTSOV, G. P. (1947). *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, vol. 58 : p. 567. 6
- JONES, G. J. et TRIVEDI, R. K. (1971). Lateral growth in solid solid phase transformations. *Journal of Applied Physics*, vol. 42 : p. 4299. 16
- KARMA, A. et RAPPEL, W.-J. (1998). Quantitative phase-field modeling of dendritic growth in two and three dimensions. *Physical Review E*, vol. 57 : p. 4323. 34
- KIM, K., ROY, A., GURURAJAN, M. P., WOLVERTON, C. et VOORHEES, P. W. (2017). First-principles/phase-field modeling of θ' precipitation in Al-Cu alloys. *Acta Materialia*, vol. 140 : p. 344. 25
- KINSMAN, K. R., EICHEN, E. et AARONSON, H. I. (1975). Thickening kinetics of proeutectoid ferrite plates in Fe-C alloys. *Metallurgical Transactions A*, vol. 6 : p. 303. 15, 16, 76

- KOSTIC, M. M., HAWBOLT, E. B. et BROWN, L. C. (1976). Growth kinetics of bainite plates and Widmanstätten needles in the β' phase of a Ag-45at. %Cd alloy. *Metallurgical Transactions A*, vol. 7 : p. 1643. [8](#)
- KUZMENKOV, K. (2012). Study of dwell-effect on behaviour and fracture of the alloy Ti-6242. *Thèse de Doctorat*. [70](#)
- LAIRD, C. et AARONSON, H. I. (1969). The growth of γ -plates in an Al-15% Ag alloy. *Acta Metallurgica*, vol. 17 : p. 505. [9](#), [15](#), [16](#), [38](#), [76](#)
- LANGER, J. S. (1992). Solids far from equilibrium : Chapitre 3. an introduction to the kinetics of first-order phase transition. *Cambridge University Press*, pages p. 297. [129](#)
- LARCHÉ, F. et CAHN, J. W. (1973). A linear theory of thermochemical equilibrium of solids under stress. *Acta Metallurgica*, vol. 21 : p. 1051. [37](#)
- LEDBETTER, H., HIROTSUGU, O., SATOSHI, K., SUDOOK, K. et MASAHIKO, H. (2004). Elastic constants of body-centered-cubic titanium monocrystals. *Journal of Applied Physics*, vol. 95 : p. 4642. [53](#), [55](#)
- LOGINOVA, I., AGREN, J. et AMBERG, G. (2004). On the formation of Widmanstätten ferrite in binary Fe–C phase-field approach. *Acta Materialia*, vol. 52 : p. 4055–4063. [11](#), [48](#)
- LU, S., WEI, S., LIU, Z., LI, D. et LI, Y. (2010). Effects of normalizing process on the microstructural evolution and mechanical properties of low carbon steel weld metal with niobium addition. *ISIJ International*, vol. 50 : p. 248. [5](#)
- LÉONARD, F. et DESAI, R. C. (1998). Spinodal decomposition and dislocation lines in thin films and bulk materials. *Physical Review B*, vol. 58 : p. 8277. [25](#)
- LÜTJERING, G. (1998). Influence of processing on microstructure and mechanical properties of ($\alpha + \beta$) titanium alloys. *Materials Science and Engineering : A*, vol. 243 : p. 32. [5](#)
- MOELANS, N., BLANPAIN, B. et WOLLANTS, P. (2008). An introduction to phase-field modeling of microstructure evolution. *Calphad*, vol. 32 : p. 268. [20](#)
- OTTERBERG, R., SANDSTRÖM, R. et SANDBERG, A. (1980). Influence of Widmanstätten ferrite on mechanical properties of microalloyed steels. *Metals Technology*, vol. 7 : p. 397. [5](#)
- PEARSON, W. B. (1967). Handbook of lattice spacings and structures of metals. *Pergamon Press*, vol. 2 : p. 501. [46](#)
- PETRY, W., HEIMING, A., TRAMPENAU, J., ALBA, M., HERZIG, C., SCHOBER, H. R. et VOGL, G. (1991). Phonon dispersion of the bcc phase of group-IV metals. I. bcc titanium. *Physical Review B*, vol. 43 : p. 10933. [55](#)
- PILIPENKO, D., BRENER, E. A. et HÜTER, C. (2008). Theory of dendritic growth in the presence of lattice strain. *Physical Review E*, vol. 78 : p. 060603. [13](#)

- PURDY, G. R. (1971). Widmanstätten precipitation from non-ideal solid solution : α in β -CuZn. *Metal Science Journal*, vol. 5 : p. 81. 8, 9, 38
- PURDY, G. R. et MALCOLM, J. A. (1967). The morphology and morphological stability of large precipitates formed in CuZn and CuZnSn. *AIME Transactions*, vol. 239 : p. 1391. 8
- QIN, R. S. et BHADSHIA, H. K. (2010). Phase field method. *Materials Science and Technology*, vol. 26 : p. 803. 20
- QIN, R. S. et BHADSHIA, H. K. D. H. (2009). Phase-field model study of the effect of interface anisotropy on the crystal morphological evolution of cubic metals. *Acta Materialia*, vol. 57 : p. 2210. 48
- QIU, D., SHI, R., ZHAO, P., ZHANG, D., LU, W. et WANG, Y. (2016). Effect of low-angle grain boundaries on morphology and variant selection of grain boundary allotriomorphs and Widmanstätten side-plates. *Acta Materialia*, vol. 112 : p. 347. 15, 98
- RADHAKRISHNAN, B., GORTI, S. et BABU, S. S. (2016). Phase field simulations of autocatalytic formation of alpha lamellar colonies in Ti-6Al-4V. *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 47 : p. 6577. 98
- RAO, M. M. et WINCHELL, P. G. (1967). Growth rate of bainite from low-carbon iron-nickel-carbon austenite. *AIME Transactions*, vol. 239 : p. 956. 8
- RAVICHANDRAN, K. S. (1991). Near threshold fatigue crack growth behavior of a titanium alloy : Ti-6Al-4V. *Acta Metallurgica and Materialia*, vol. 39 : p. 401. 5, 6
- SETTEFRATI, A. (2012). Étude expérimentale et modélisation par champ de phase de la formation de α dans les alliages de titane β -métastable. *Thèse de Doctorat*. 15
- SHI, R., MA, N. et WANG, Y. (2012). Predicting equilibrium shape of precipitates as function of coherency state. *Acta Materialia*, vol. 60 : p. 4172. 11, 12, 25, 52, 61, 62, 67
- SHI, R. et WANG, Y. (2013). Variant selection during α precipitation in Ti-6Al-4V under the influence of local stress – a simulation study. *Acta Materialia*, vol. 61 : p. 6006. 11, 14, 98
- SHORE, J. D., HOLZER, M. et SETHNA, J. P. (1992). Logarithmically slow domain growth in nonrandomly frustrated systems : Ising models with competing interactions. *Physical Review B*, vol. 46 : p. 11376. 98
- SIMONEN, E. P. (1972). Edgewise growth kinetics of Widmanstätten precipitates. *Thèse de Doctorat*. 4, 9
- SIMONEN, E. P., AARONSON, H. I. et TRIVEDI, R. (1973). Lengthening kinetics of ferrite and bainite sideplates. *Metallurgical Transactions*, vol. 4 : p. 1239. 8, 9, 38
- SINGER-LOGINOVA, I. et SINGER, H. M. (2008). The phase field technique for modeling multiphase materials. *Reports on Progress in Physics*, vol. 71 : p. 1. 20

- SMITH, B. D., SHIH, D. S. et MCDOWELL, D. L. (2016). Fatigue hot spot simulation for two Widmanstätten titanium microstructures. *International Journal of Fatigue*, vol. 92 : p. 116. [5](#), [6](#)
- SPEICH, G. R. et COHEN, M. (1960). The growth rate of bainite. *AIME Transactions*, vol. 218 : p. 1050. [8](#)
- SPEICH, G. R. et MACK, D. J. (1953). Silver-cadmium eutectoid. *JOM*, vol. 5 : p. 549. [8](#)
- STEINBACH, I. (2009). Phase-field models in materials science. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 17 : p. 1. [20](#)
- STEPHENS, D. E., BRÉCHET, Y. et PURDY, G. R. (1988). On the mechanisms of growth of faceted precipitates. *Scripta Metallurgica*, vol. 22 : p. 1897. [15](#)
- STEPHENS, D. E. et PURDY, G. R. (1974). On Widmanstätten growth from β brass. *Scripta Metallurgica*, vol. 8 : p. 323. [8](#)
- THOMSON, G. (1804). Essai sur le fer malléable trouvé en sibérie par le Prof. Pallas. *Bibliothèque Britannique*, vol. 27 : p.135, 154 et 184. [4](#)
- THORNTON, K., ÅGREN, J. et VOORHEES, P. W. (2003). Modelling the evolution of phase boundaries in solids at the meso- and nano-scales. *Acta Materialia*, vol. 51 : p. 5675. [20](#)
- TILEY, J., SEARLES, T., LEE, E., KAR, S., BANERJEE, R., RUSS, J. et FRASER, H. (2004). Quantification of microstructural features in α/β titanium alloys. *Materials Science and Engineering : A*, vol. 372 : p. 191. [5](#)
- TORABI, S., LOWENGRUB, J., VOIGT, A. et WISE, S. (2009). A new phase-field model for strongly anisotropic systems. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 465 : p. 1337. [25](#)
- TRIVEDI, R. (1970). The role of interfacial free energy and interface kinetics during the growth of precipitate plates and needles. *Metallurgical Transactions*, vol. 1 : p. 921. [6](#), [7](#)
- TRIVEDI, R. et POUND, G. M. (1967). Effect of concentration-dependent diffusion coefficient on the migration of interphase boundaries. *Journal of Applied Physics*, vol. 38 : p. 3569. [6](#)
- VOORHEES, P. W. et JOHNSON, W. C. (2004). The thermodynamics of elastically stressed crystals. *Solid state physics*, vol. 59 : p. 141. [37](#), [48](#)
- WATSON, J. D. et MCDUGALL, P. G. (1973). The crystallography of Widmanstätten ferrite. *Acta Metallurgica*, vol. 21 : p. 961. [8](#)
- WEATHERLY, G. C. (1971a). The structure of ledges at plate-shaped precipitates. *Acta Metallurgica*, vol. 19 : p. 181. [7](#), [16](#)
- WEATHERLY, G. C. (1971b). The structure of ledges at plate-shaped precipitates. *Acta Metallurgica*, vol. 19 : p. 181. [15](#), [76](#)

- YAN, W., XIAO, N., CHEN, Y. et LI, D. (2014). Phase-field modeling of Widmanstätten ferrite formation during isothermal transformation in low carbon steels. *Computational Materials Science*, vol. 81 : p. 503. 11, 48
- YODER, G. R., COOLEY, L. A. et CROOKER, T. W. (1979). Quantitative analysis of microstructural effects on fatigue crack growth in Widmanstätten Ti-6Al-4V and Ti-8Al-1Mo-1V. *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 11 : p. 805. 5
- ZACKAY, V. F. (1962). Decomposition of austenite by diffusional processes. *Proceedings of a symposium held in Philadelphia, Pennsylvania, October 19, 1960, under the sponsorship of the Ferrous Metallurgy Committee of the Institute of Metals Division, the Metallurgical Society, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers.* 6
- ZENER, C. (1945). Kinetics of the decomposition of austenite. *AIME Transactions*, vol. 167 : p. 550. 6, 7
- ZHANG, L., SHEN, Y., WAN, H., XIONG, X. et ZHANG, L. (2015). The study of Widmanstätten ferrite in Fe–C alloys by a phase field model coupled with anisotropic elasticity. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 650 : p. 239. 11, 13
- ÅGREN, J. (1986). A revised expression for the diffusivity of carbon in binary Fe-C austenite. *Scripta Metallurgica*, vol. 20 : p. 1507. 9

Résumé

Les alliages métalliques développés pour les applications structurales sont souvent multiphasés. L'arrangement complexe de ces phases constitue la microstructure de l'alliage qui conditionne fortement ses propriétés mécaniques. Afin d'optimiser ces propriétés, il est important de comprendre comment les microstructures apparaissent et évoluent. Cette étude porte sur une microstructure en particulier, les structures de Widmanstätten. Elles sont observées dans un très grand nombre d'alliages métalliques (aciers, laitons, alliages de titane, d'aluminium ...). Elles sont aciculaires et leur croissance, linéaire en temps en conditions isothermes, est pilotée par la diffusion des éléments d'alliage. Or, la description usuelle de cette croissance ne permet pas de prédire à la fois le rayon de courbure de la pointe et sa vitesse de croissance. Par ailleurs, elle ne prend pas en compte les champs de déformation générés par la transformation de phase à l'état solide. L'objectif de ces travaux est donc d'améliorer la compréhension des mécanismes de croissance de ces structures.

Pour cela, nous avons développé plusieurs modèles champ de phase pour analyser l'importance de l'élasticité et la plasticité. Tout d'abord, en utilisant un tenseur de déformation libre générique, nous avons montré que l'anisotropie de l'énergie élastique joue un rôle clé sur la croissance des structures de Widmanstätten, en 2D et en 3D. Nous avons également mis en évidence que le rayon de courbure de la pointe ne dépend pas significativement d'un processus dynamique et que sa valeur résulte de la compétition entre énergie élastique et énergie d'interface. Pour des alliages de titane, nous avons ensuite montré que notre modèle rend bien compte de la taille de ces structures. Dans ces alliages, nous avons observé que cette taille dépend aussi de l'anisotropie des constantes élastiques. Nous avons ensuite développé deux modèles pour étudier le rôle joué par deux mécanismes différents de relaxation par déformation plastique. Le premier est la présence de dislocations d'accommodation à l'interface entre matrice et précipité, et le second est l'activité plastique dans la matrice. Notre étude montre que la croissance reste linéaire en temps en présence de plasticité, celle-ci intervient en réduisant la vitesse de croissance et en augmentant la taille des structures. Enfin, nous avons développé un formalisme à une échelle plus fine capable de décrire la nucléation et la croissance de marches, souvent observées dans les structures de Widmanstätten. Ce manuscrit présente nos premiers résultats pour un champ non-conservé.

Mots-clés : Widmanstätten, champ de phase, transformations de phase, élasticité, plasticité

Summary

Metallic alloys developed for structural applications are usually multiphase materials. The complex arrangement of the phase domains, called microstructure, strongly influences the mechanical properties. To optimise these properties, it is therefore important to understand the formation and evolution of the microstructures. The present work is devoted to a specific type of microstructures, called Widmanstätten structures. They are observed in many metallic alloys (steel, brass, titanium alloys, aluminum alloys ...). They are acicular and their growth, linear in time in isothermal conditions, is driven by the diffusion of alloying elements. Yet, the usual growth model of these structures fails to predict both the tip velocity and its radius of curvature. In addition, this description does not consider the development of internal strain fields, which are usually generated during a phase transformation at the solid state. The aim of the present work is precisely to contribute to a better understanding of the growth mechanisms of Widmanstätten structures.

To achieve this, we have developed several phase field models to analyse the importance of the chemical, elastic and plastic driving forces. First, using a model transformation strain, we have shown that the anisotropy of the elastic energy plays a key role on the singular growth kinetics of Widmanstätten structures, in both 2D and 3D. In addition, we have demonstrated that the tip radius of curvature does not significantly depend on the dynamical processes and that its value is prescribed by the competition between interfacial and elastic energy. Then, we have demonstrated the ability of our phase field model to correctly describe the growth of acicular morphologies in titanium alloys. In these alloys, the importance of the anisotropy of the elastic tensor is highlighted. Then, we have developed specific phase field models to analyse the consequences of two plastic relaxation mechanisms. The first one is the formation of misfit dislocations at the precipitate-matrix interface, and the second one is the plastic behaviour of the matrix. Our results show that the stationary growth obtained when only elasticity is accounted for is still predicted with plastic relaxation : plasticity only reduces the growth velocity and increases the radius of curvature of the precipitate tip. Finally, the last part of this work has been devoted to the development of a numerical approach, at a finer scale, able to describe the nucleation and growth of steps at the precipitates-interface, which are sometimes observed in Widmanstätten structures. Preliminary results, based on a non conserved dynamics are presented.

Mots-clés : Widmanstätten, phase field, phase transformations, elasticity, plasticity